



HAL
open science

Développement de procédés de gravure plasma sans dommage pour l'électronique de puissance à base de GaN

Frédéric Le Roux

► **To cite this version:**

Frédéric Le Roux. Développement de procédés de gravure plasma sans dommage pour l'électronique de puissance à base de GaN. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT017 . tel-03052022v1

HAL Id: tel-03052022

<https://theses.hal.science/tel-03052022v1>

Submitted on 10 Dec 2020 (v1), last revised 19 Jan 2022 (v2)

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 L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Frédéric Le Roux

Thèse dirigée par **Nicolas Possémé**, Ingénieur de recherche
préparée au sein du **Laboratoire CEA-Leti**
dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Développement de procédés de gravure par plasma sans dommage pour l'électronique de puissance à base de GaN

Thèse soutenue publiquement le **24 juin 2020**,
devant le jury composé de :

M. Christophe Vallée

Professeur, Université Grenoble Alpes, Président du jury

M. Thomas Tillocher

Maître de conférence, Université d'Orléans, Rapporteur

M. Patrice Raynaud

Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur

M. Mohamed Boufnichel

Ingénieur de recherche, STMicroelectronics, Membre

M. Jean-Pierre Landesman

Professeur, Université Rennes-1, Membre

M. Nicolas Possémé

Ingénieur de recherche, CEA-Leti, Directeur de thèse

Mme Pauline Burtin

Ingénieure de recherche, CEA-Leti, Co-encadrante



À ma femme, Lise

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués dans le cadre de ma thèse de doctorat, menée au laboratoire de gravure du CEA Léti de Grenoble. Cette thèse s'inscrit dans une volonté du CEA de se développer comme institut de recherche incontournable pour les sujets gravitant autour des technologies GaN. C'est pourquoi ce sujet de thèse avait été identifié comme stratégique et novateur. Je suis heureux d'avoir pu prendre part à cette aventure.

Je remercie en premier lieu l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je les remercie aussi pour leur bienveillance et pour nos échanges lors de la soutenance.

Je remercie mon directeur de thèse, Nicolas Possémé, pour son encadrement, ses conseils et sa confiance. J'ai apprécié travailler avec lui et il m'a laissé la place dont j'avais besoin pour que je puisse travailler en autonomie. Merci pour ses encouragements et ses retours positifs.

Je souhaite ensuite remercier mes encadrants. Tout d'abord Pauline Burtin qui m'a suivi, qui a pris du temps pour discuter et m'expliquer ce que je devais savoir sur la gravure plasma et les équipements. J'ai pu développer et m'approprier ce sujet pour pouvoir finalement travailler en autonomie. Merci pour sa relecture approfondie du manuscrit. Merci à Alphonse Torres pour les discussions et le lien qu'il a fait entre mon projet très technique et la filière afin de pouvoir remettre mes travaux dans un contexte plus général.

Un merci tout particulier pour mes co-bureaux, anciens et nouveaux, pour la bonne ambiance et la détente qui régnait dans le bureau mais aussi pour les discussions sérieuses : Vincent, Marion, Valentin et Gabriela. De même, je remercie Sana, Yann et Jérôme, pour tous les moments passés ensemble.

J'ai pu réaliser cette thèse grâce aux interactions quotidiennes que j'ai eues sur des sujets professionnels ou non, avec le LGRA : merci à Sébastien, Christelle, Patricia, Simon, Christian, Aurélien, Khatia, François, Latifa, Alain, Anthony, Coline, Romain, Ludivine, Jason. Ainsi qu'aux équipes pour avoir partagé les équipements avec moi et pour avoir débloqué la machine quand je pensais l'avoir cassée : Christophe, Antoine, Vincent et Elisa.

Bien entendu, je n'oublie pas la filière Puissance. Nos échanges ont permis de donner de la profondeur à mon travail en l'insérant dans un projet de développement de device plus important. Merci à Jérôme, Laura, Rémi, Romain et Erwan pour votre aide et votre disponibilité durant ces trois ans. Merci aux épitaxieurs Matthew et Joël, pour leur savoir encyclopédique sur le GaN, pour avoir pris le temps de répondre à mes questions et pour m'avoir fourni en plaques, parfois en urgence quand j'en avais besoin.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé pendant cette thèse : Eugénie, Simona, Marie-Christine, Julie et tous les autres.

Je finis mes remerciements avec toutes les personnes qui m'ont permis d'arriver jusqu'au bout dans la bonne humeur. Merci à tous les amis de Grenoble qui m'ont entouré pendant ces trois

dernières années : Joris, Quentin, Mathilde, Léo B., Léo M., Thomas, Kiki, Guigui, Kévin, Marine, Charly, Babeth, Aurélien, Charlotte, Antoine.

Ces années de thèse ont aussi été pleines de fêtes à Dormelles, à Groix, à Reims ou à Anvers, ainsi que de multiples pendants de crémaillères : je ne nommerai pas tous les amis concernés, mais un grand merci à eux pour leur amitié précieuse.

Merci à ma famille pour m'avoir toujours encouragé sur la voie des études, à ma belle-famille et tout particulièrement à Patrice pour ses relectures.

Et surtout, un grand merci à toi, Lise, pour tout.

Table des matières

Chapitre I - Introduction.....	1
I. Le contexte	1
I.A L'électronique de puissance	1
I.B L'évolution des utilisations du GaN.....	3
II. La présentation des caractéristiques du GaN	5
II.A Les propriétés générales du GaN.....	5
II.A.1 La structure cristallographique	5
II.A.2 L'effet de polarisation spontanée.....	5
II.A.3 La structure de bande	6
II.A.4 Le champ de claquage.....	7
II.B La formation du gaz bi-dimensionnel (2DEG) et ses propriétés	7
II.B.1 La polarisation spontanée	7
II.B.2 La polarisation piézoélectrique.....	8
II.B.3 La concentration électronique dans le 2DEG	9
II.B.4 La mobilité électronique.....	10
III. Les dispositifs en électronique de puissance	10
III.A La formation de transistors normally-off.....	10
III.B Enchaînement des étapes de réalisation d'un MOS-HEMT	12
III.B.1 Description d'un MOS-HEMT.....	12
III.B.2 Etape de fabrication de la grille.....	13
III.B.3 Etapes de fabrication des contacts.....	15
IV. La gravure	16
IV.A L'évolution de la gravure en microélectronique	16
IV.B Le plasma en microélectronique	17
IV.C La gravure plasma	18
IV.C.1 La gravure chimique.....	18
IV.C.2 La gravure physique	18
IV.C.3 La gravure RIE.....	19
IV.D Les gravures RIE pour les applications puissance	20
IV.D.1 La gravure du SiN par chimies fluorées	20
IV.D.2 La gravure du GaN par chimie chlorée	21
V. Les défis liés aux gravures plasma lors de la réalisation d'un HEMT	22
V.A Les dégradations induites	22

V.A.1 Durant la gravure physique.....	23
V.A.2 Durant un plasma fluorocarboné	23
V.A.3 Durant un plasma chloré.....	24
V.B Les solutions développées	24
V.B.1 Gravure par plasma pulsé	24
V.B.2 Gravure à basse température électronique.....	27
V.B.3 Gravure par Atomic Layer Etching	27
VI. Les objectifs de la thèse	29
VII. Bibliographie.....	30
Chapitre II - Techniques et dispositifs expérimentaux.....	37
I. Présentation de la fabrication des échantillons	37
I.A Etapes d'épitaxie	37
I.B Formation de motifs	37
II. Présentation des équipements de gravure	38
II.A Équipement de gravure plasma RIE : plateforme Centura, réacteur DPSII.....	38
II.B Équipement de gravure plasma RIE : Plateforme LAM Versys, réacteur Kiyo45.....	41
II.C Équipement de gravure plasma par pulvérisation : Ionfab 300.....	41
II.D Équipement de gravure plasma par radicaux : Allegro CDE-300	42
II.E Gravure humide par bain d'HF sur paillasse	43
III. Équipements de caractérisation électrique.....	44
IV. Équipements de caractérisation physico-chimique.....	45
IV.A Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	45
IV.A.1 Principe	45
IV.A.2 Dispositifs expérimentaux	48
IV.A.3 Détermination de la composition chimique	49
IV.B Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
IV.C Microscopie électronique par transmission (TEM).....	52
IV.D Microscopie à force atomique (AFM).....	53
IV.E Réflectométrie de rayons X (XRR).....	55
IV.F Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	56
IV.G Diffractométrie de rayons X (DRX)	57
V. Logiciel de simulation SRIM.....	57
VI. Bibliographie.....	59

Chapitre III - Étude des mécanismes de dégradation de l'AlGaN lors de l'ouverture de la passivation en nitrure de silicium61

I. Etude de l'impact électrique des paramètres plasma 63

I.A Etude de la dégradation électrique en fonction des gaz..... 63

I.A.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction des gaz..... 64

I.A.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS 64

I.A.3 Caractérisation du spectre UV du plasma..... 68

I.A.4 Simulation d'implantation d'ions dans l'AlGaN..... 69

I.B Étude de la dégradation électrique en fonction du bias 70

I.B.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction du bias 70

I.B.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS..... 71

I.B.3 Caractérisation de la composition chimique en extrême surface par XPS angulaire 75

I.B.4 Caractérisation de l'épaisseur de l'AlGaN par XRR..... 76

I.B.5 Caractérisation de la cristallinité de l'AlGaN par DRX..... 77

I.B.6 Mesure de la couche amorphe surfacique par TEM..... 78

I.B.7 Mesure de rugosité de l'AlGaN par AFM 80

I.B.8 Approfondissement de la compréhension par simulations d'implantations..... 81

I.C Etude de la dégradation électrique en fonction de la sur-gravure..... 84

I.C.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction de la sur-gravure..... 84

I.C.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS 85

I.D Etude de la dégradation électrique en fonction du masque de gravure..... 88

I.D.1 Mesure R_{sheet} 88

I.D.2 Mesure par ellipsométrie de la consommation du masque 89

I.D.3 Mise en évidence par mesure FTIR de la perte d'hydrogène durant le plasma..... 90

I.D.4 Simulation d'implantation d'élément dans de l'AlGaN..... 91

II. Etude complémentaire sur l'impact électrique de la gravure chimique et de la gravure physique 92

II.A Evaluation de l'impact d'une gravure physique..... 92

II.B Evaluation de l'impact d'une gravure chimique..... 93

II.B.1 Par un plasma délocalisé 93

II.B.2 Par une gravure humide..... 93

III. Proposition de mécanisme de dégradation..... 94

IV. Bibliographie..... 96

Chapitre IV - Procédé cyclique pour la gravure du GaN.....98

I. Développements du procédé cyclique O₂-BCl₃.....	99
I.A Introduction au développement du procédé cyclique : détermination du flux, de la puissance source et de la pression.....	99
I.B Étude de la synergie du procédé : détermination du Bias	100
I.C Optimisation du temps de cycle.....	102
I.C.1 L'optimisation du temps de l'étape d'oxydation.....	102
I.C.2 L'optimisation du temps de l'étape de retrait.....	103
II. Application du procédé cyclique sur plaque structurée.....	104
II.A Formation de microtrenching par perte de sélectivité.....	104
II.B Vitesse de gravure du procédé cyclique optimisé.....	107
III. Étude du mécanisme de gravure par XPS	108
III.A Étude de l'autolimitation de l'étape d'oxydation.....	108
III.B Étude de la sélectivité de gravure de l'étape de retrait.....	110
III.C Etude d'un cycle complet	114
III.D Proposition d'un mécanisme de gravure	118
IV. Caractérisation du procédé cyclique et comparaison au procédé de gravure standard.....	119
IV.A Présentation du procédé standard	119
IV.B Stoechiométrie de surface.....	120
IV.C Rugosité de surface.....	121
IV.D Morphologie des profils de gravure.....	122
IV.E Dégradation électrique	123
V. Conclusion	124
VI. Bibliographie.....	126

Chapitre V - Procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He pour la gravure du GaN.....127

I. Evaluation de procédé ALE Ar.....	127
I.A Etude de l'énergie ionique propice à un ALE Ar optimum	128
I.A.1 Réalisation du scan en énergie.....	128
I.A.2 Mesures des dégradations électriques en fonction de l'énergie	129
I.B Etude de la synergie des étapes de chloration et de retrait Ar	131
I.C Évaluation des temps de cycle et étude de l'autolimitation du procédé ALE Ar	132

I.C.1	<i>Évaluation du temps optimum de l'étape de chloration</i>	132
I.C.2	<i>Evaluation du temps optimum de l'étape de retrait</i>	133
I.D	Reproductibilité et vitesse de gravure du procédé ALE Cl ₂ -Ar	134
I.E	Étude du mécanisme de gravure du procédé ALE Cl ₂ -Ar par XPS.....	135
I.E.1	<i>Étude de l'autolimitation de l'étape de chloration</i>	135
I.E.2	<i>Etude d'un cycle Cl₂-Ar</i>	138
I.F	Proposition d'un mécanisme de gravure pour le procédé Cl ₂ -Ar.....	141
II.	Evaluation du procédé He	142
II.A	Etude de l'énergie ionique propice à un ALE He optimum.....	143
II.B	Etude de la synergie des étapes de chloration et de retrait He.....	144
II.C	Évaluation des temps de cycle et étude de l'autolimitation du procédé ALE He.....	145
II.C.1	<i>Évaluation du temps optimum de l'étape de chloration</i>	145
II.C.2	<i>Evaluation du temps optimum de l'étape de retrait</i>	146
II.D	Vitesse de gravure du procédé ALE Cl ₂ -He.....	148
II.E	Proposition d'un mécanisme de gravure pour le procédé Cl ₂ -He	148
III.	Comparaison avec le procédé de référence	149
III.A	Présentation du procédé de référence de l'équipement	149
III.B	Rugosité de surface	150
III.C	Dégradation électrique	151
III.D	Morphologie.....	153
IV.	Application sur transistor	155
V.	Bibliographie	158
	<i>Chapitre VI - Conclusion</i>	160
I.	Résultats principaux	160
II.	Perspectives	162
	<i>Annexes</i>	165
I.	Annexe A : Epitaxie de l'hétérostructure pour une application HEMT	165
I.A	Le choix du substrat.....	165
I.B	Les couches actives	166
II.	Annexe B : La gravure	167
II.A	L'évolution de la gravure en microélectronique.....	167
II.B	La physique des plasmas	168
II.B.1	<i>La formation du plasma</i>	168

II.B.2 <i>La formation et l'utilisation de la gaine</i>	169
II.B.3 <i>Les types de collisions intervenant dans le plasma</i>	170
II.C <i>La gravure plasma</i>	173
II.C.1 <i>La gravure chimique</i>	173
II.C.2 <i>La gravure physique</i>	173
II.C.3 <i>La gravure RIE</i>	174
III. Annexe C : Etude du R_{sheet} en fonction de l'épaisseur de la couche de GaN	
restante	175
IV. Bibliographie	177
<i>Résumé</i>	179
<i>Mots clés</i>	180

Chapitre I - Introduction

I. Le contexte

I.A L'électronique de puissance

L'électronique de puissance peut être définie comme l'ensemble des systèmes électroniques qui permettent la conversion et l'adaptation de l'énergie électrique suivant les besoins du dispositif récepteur [1]. L'objectif de ce domaine est de convertir l'énergie en limitant le plus possible les pertes. La conversion s'effectue au travers de circuits composés de diodes et de transistors dits de puissance qui fonctionnent à hautes intensités, hautes tensions mais aussi à hautes températures. Ce domaine de l'électronique connaît un essor considérable depuis les années 70, accompagnant l'évolution de la consommation d'électricité [1]. En effet, l'électronique de puissance est liée à tout type de dispositif électrique quel qu'il soit ; on le trouve aujourd'hui dans les éoliennes aussi bien que dans les téléphones portables.

Depuis quelques années, dans un contexte de croissance générale de la consommation énergétique -l'Agence Internationale de l'Energie estime que la consommation énergétique augmentera de 25% d'ici à 2040 et les besoins mondiaux en électricité de 60 à 90 % [2]-, d'augmentation des besoins des performances des dispositifs de conversion, et d'une tendance à la miniaturisation des systèmes, -on peut citer l'augmentation de l'électronique embarquée dans les voitures électriques-, des recherches se penchent sur une optimisation de la gestion de l'énergie électrique afin d'avoir un rendement maximal [3].

Au cours du développement de l'électronique de puissance, le silicium s'est imposé comme le matériau de référence par ses propriétés, sa disponibilité et le faible coût de son industrialisation [4]. L'amélioration continue des dispositifs à base de silicium depuis leur création tend à les rapprocher de leurs limites théoriques. Cela signifie qu'ils ne répondent plus aux besoins du contexte actuel d'une recherche de performance, de rendement énergétique et de réduction de taille et de poids des composants.

Pour répondre à ces besoins, de nouveaux matériaux ont été étudiés. Pour optimiser les performances d'un dispositif de puissance, les matériaux doivent présenter des caractéristiques notables :

- Une bande interdite large qui favorise de meilleures tenues en tension des dispositifs (tension de claquage ou *Breakdown Voltage* V_{br}) et rend possible leur fonctionnement à hautes températures ;
- Un fort champ critique de claquage qui leur permet de soutenir des champs électriques conséquents ;
- Une mobilité électronique importante qui améliore ses performances en réduisant la résistance à l'état passant (R_{on}) ;
- Une forte conductivité thermique qui permet la dissipation de la chaleur provenant du composant sous tension ;
- Une vitesse rapide de saturation des électrons favorable à un fonctionnement du dispositif à hautes fréquences.

Introduits depuis quelques années, les matériaux à grand gap, tels que le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC), sont des candidats idéaux.

La Figure 1 révèle que le GaN et le SiC présentent de meilleures propriétés que le Si.

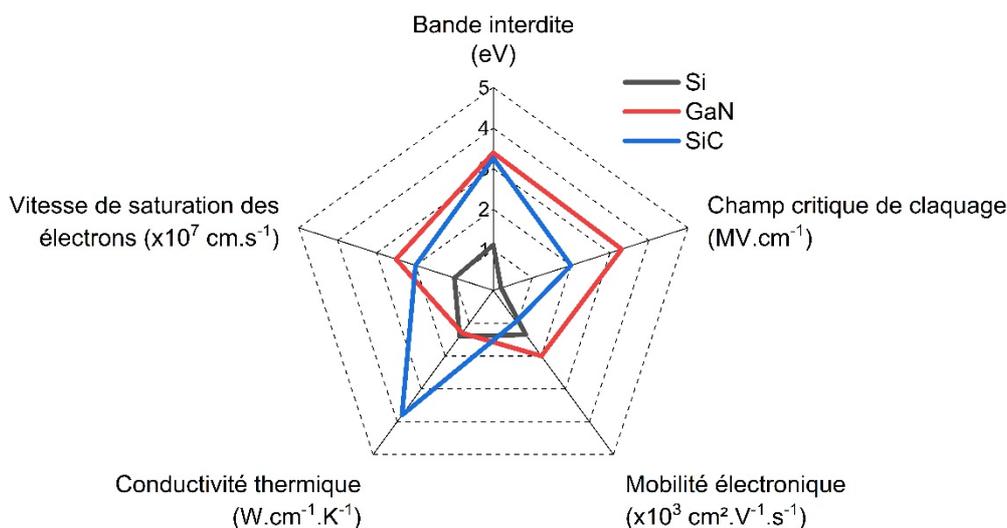


Figure 1 : Comparaison des principales propriétés des différents matériaux candidats pour une utilisation en électronique de puissance [4], [5]

Ils ont notamment une tenue en tension bien supérieure au silicium ce qui permet, à performance équivalente, une diminution de la taille des dispositifs. En outre, le GaN présente une mobilité électronique bien plus importante que le Si et le SiC.

La Figure 2 représente les limites théoriques que les dispositifs peuvent atteindre avec des technologies Si, SiC et GaN. Pour un fonctionnement optimum, outre une tenue en tension haute (tension de claquage ou *Breakdown Voltage*), le transistor de puissance doit avoir la résistance à l'état passant (R_{on}) la plus faible. Ce graphique nous montre que le GaN a le meilleur potentiel des trois matériaux.

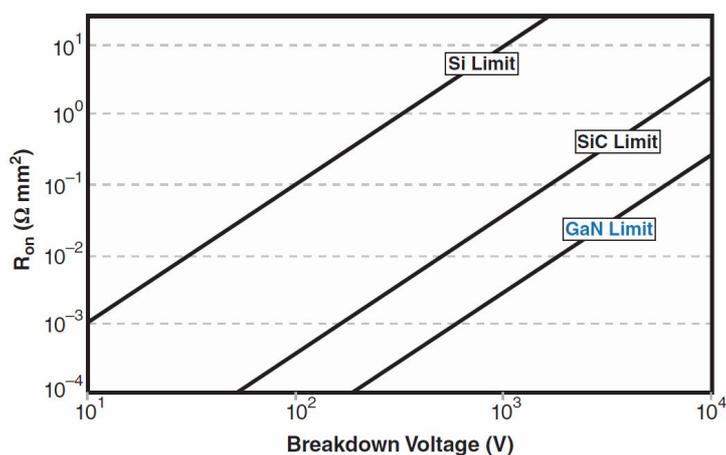


Figure 2 : Résistance théorique en fonction de la tension de claquage pour les composants de puissance à base de Si, SiC et GaN [4].

Pour atteindre ces limites théoriques ou du moins s'en approcher, les technologies GaN doivent être optimisées. Elles ne sont aujourd'hui pas aussi matures que les dispositifs Si.

Les recherches pour le développement de technologies GaN sont nombreuses ces dernières années et ont fait émerger de nouveaux défis [6]. Un des défis important à relever est l'amélioration de la qualité cristalline du GaN lors de son épitaxie. Un second point important est l'amélioration

des techniques de gravure du matériau. Les étapes de gravures plasma se révèlent en effet critiques à cause des dommages qu'elles induisent, dégradant les propriétés électriques des dispositifs.

C'est sur ce deuxième point que se situe ce travail de thèse, dont le sujet est la compréhension des mécanismes de dégradation intervenant lors des gravures plasma du GaN.

I.B L'évolution des utilisations du GaN

La première synthèse de nitrure de gallium (GaN) a été réalisée dans les années 30 par deux chercheurs, Juza et Hahn. Le procédé consistait à cette époque à faire réagir de l'ammoniac sur du gallium à haute température [7]. Par la suite, différents travaux ont été menés pour améliorer la fabrication du GaN et étudier ses propriétés.

Le développement des techniques de croissance dites « en phase vapeur », qui consistent en la réaction sur un substrat de précurseurs amenés par un gaz vecteur, permirent à Maruska et Tietjen en 1969, de réaliser la première croissance de GaN, sur un substrat en saphir, selon un procédé d'épitaxie à base d'organométallique (Metalorganic Chemical Vapor Deposition MOCVD) [8]. Cette découverte est importante, puisqu'elle préfigure les techniques d'épitaxies utilisées aujourd'hui pour la synthèse du GaN.

Les recherches de Yoshida *et al.* en 1983 ont contribué à l'amélioration de la qualité cristalline du GaN [9]. Ces chercheurs ont été les premiers à utiliser deux étapes lors de la croissance avec une première couche de nucléation d'AlN entre le GaN et le saphir. Cette méthode a ensuite été améliorée par Amano *et al.* et appliquée aux croissances par MOCVD [10]–[12]. Aujourd'hui, pour des raisons économiques et pratiques, le substrat saphir a été remplacé par un substrat silicium, mais la couche de nucléation d'AlN est toujours utilisée. Les chercheurs réussirent également à réaliser la première croissance de GaN dopé positivement, en utilisant un procédé de dopage avec du magnésium. Le dopage du GaN est également une découverte déterminante pour la fabrication de certains types de transistors de puissance, encore utilisés aujourd'hui.

Au début des années 90, Khan *et al.* [13] mirent en évidence la formation d'un gaz bi-dimensionnel d'électrons (2DEG) dans les hétérostructures AlGaN/GaN sur un substrat saphir. Le gaz bidimensionnel va devenir l'élément clé pour la réalisation de transistors à base de GaN: en 1993 fut créé le premier transistor à Haute Mobilité Électronique HEMT [14]. Dans les mêmes années, Nakamura *et al.* développèrent leur première LED bleue à base de GaN et d'InGaN [15]. Ce travail fut le point de départ de la commercialisation de LED et de diode laser. Ces chercheurs ont reçu en 2014 le prix Nobel de physique pour leurs travaux.

Depuis quelques années le matériau GaN connaît un essor de son utilisation dans différents domaines, comme les utilisations hautes fréquences, l'optique et l'électronique de puissance. La Figure 3, réalisée par un cabinet d'étude spécialisé, présente les estimations de marché pour les technologies GaN de puissance. Selon leur prévision, l'électronique de puissance à base de GaN pourra peser 450 millions de dollars d'ici 2022. En se référant à la part du marché actuelle, on aurait une hausse de plus de 400% en quatre ans.

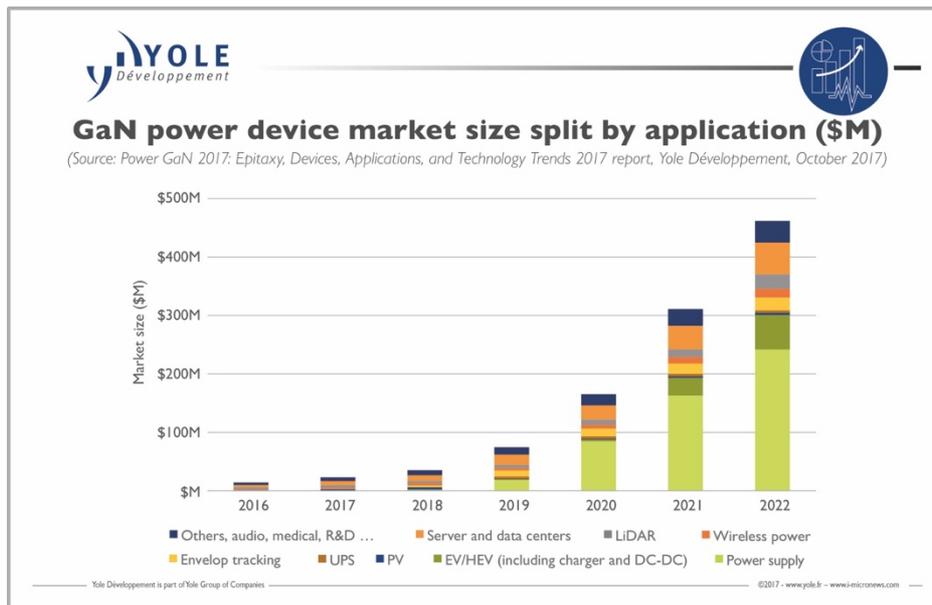


Figure 3 : Estimation de la taille des marchés des dispositifs de puissance GaN.

De nombreux acteurs se sont lancés sur ces marchés (Cf. Figure 4). Le GaN attire des entreprises importantes en microélectronique. Parmi eux on retrouve un acteur incontestable de ce milieu : TSMC. D'autres entreprises, polyvalentes en microélectronique s'intéressent au GaN, tels que STMicroelectronics et Infineon. On voit également apparaître de plus en plus d'entreprises spécialisées, qui ne font que du GaN tels que Exagan, GaN systems et EpiGaN.

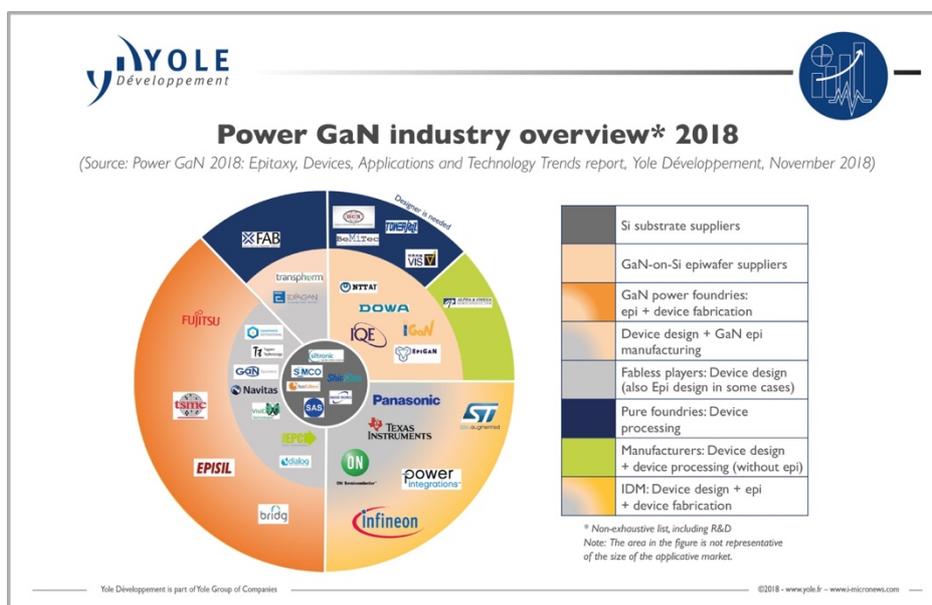


Figure 4 : Acteurs des marchés puissance GaN.

Malgré le fait que les technologies GaN aient une maturité suffisante pour être commercialisées, de nombreux défis restent à relever pour permettre le développement et l'amélioration de ces dispositifs. Avant de répondre à ce sujet de recherche, il convient de définir et de présenter les caractéristiques spécifiques à la puissance du nitrure de gallium.

II. La présentation des caractéristiques du GaN

II.A Les propriétés générales du GaN

II.A.1 La structure cristallographique

Le GaN et ses alliages tertiaires comme l'AlGaIn peuvent cristalliser sous deux formes différentes : soit avec une maille hexagonale et une structure de type würtzite, soit avec une maille cubique et une structure de type zinc-blende. La Figure 5 présente une représentation de ces deux structures. Les phases cubiques sont métastables et sont donc peu utilisées, c'est pourquoi les structures würtzite sont plus couramment étudiées. Dans les deux structures, la maille élémentaire est composée d'un atome de gallium (ou d'un atome métallique dans le cas d'un alliage tertiaire) entouré par quatre atomes d'azote, reliés par des liaisons ioniques. Tout au long de ce manuscrit, les travaux se concentreront sur l'étude du GaN hexagonal. Les paramètres de mailles pour cette structure würtzite sont $a = 3,189\text{\AA}$ et $c = 5,185\text{\AA}$ [16].

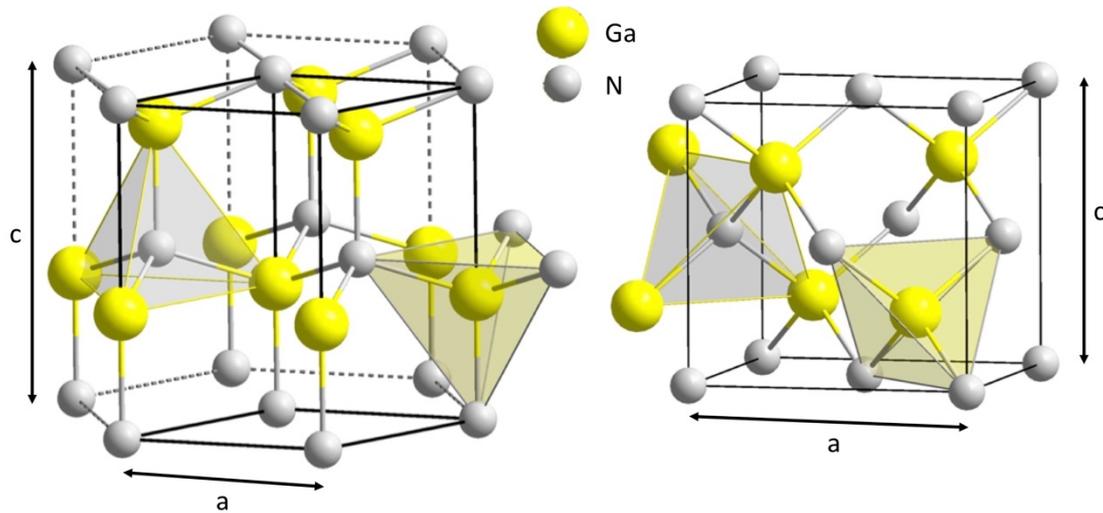


Figure 5: Structures cristallines de type würtzite (à gauche) et zinc-blende (à droite). Figure adaptée depuis [17].

II.A.2 L'effet de polarisation spontanée

Les cristaux ayant une structure de type würtzite, comme le GaN et l'AlGaIn, sont des matériaux pyroélectriques. Un changement de température du cristal induit dans celui-ci un champ électrique temporaire, et à l'inverse, un champ électrique appliqué au cristal y induira un changement de température [18]. Cette polarisation est due à l'absence de centrosymétrie de la structure ainsi qu'à la différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et de gallium. Ainsi, le barycentre des charges positives et négatives le long de la liaison Ga-N ne se superposent pas. Dans la maille élémentaire, cela se traduit par l'apparition d'un dipôle électrique selon l'axe c . Cette polarisation spontanée se compense au niveau de chaque maille élémentaire à l'intérieur du cristal massif, pour finalement ne laisser que des charges surfaciques qui ne sont pas compensées. On voit ainsi apparaître deux plans de charges de signes opposés, d'un côté et de l'autre du cristal.

A cause de la formation de ce dipôle électrique le long de la liaison Ga-N, les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ dans la structure ne sont pas équivalentes. La direction $[0001]$ se définit selon le sens du gallium vers l'azote. La direction $[000\bar{1}]$ est définie selon le sens de l'azote vers le gallium. Lorsque la croissance se fait selon l'axe c , on parle de polarité Ga, pour les structures orientées selon $[0001]$

et de polarité N, pour les structures orientées selon $[000-1]$. La Figure 6 présente une illustration de ces polarités et du sens des polarisations spontanées (\vec{P}_{sp}). Nous pouvons observer que ces désignations se réfèrent à l'orientation et pas nécessairement aux atomes terminaux en surface du cristal. La croissance d'une structure face-Ga ou face-N aura une influence sur les propriétés chimique, morphologique et électrique de la surface du GaN, et notamment sur la formation d'un gaz bi-dimensionnel dans une hétérostructure AlGaN/GaN (Cf. partie II.B de ce chapitre). Lors d'une croissance de GaN sur Si par épitaxie MOCVD, la polarité Ga est la plus importante. Il sera ainsi considéré dans la suite de ce manuscrit que les structures étudiées seront de polarité Ga.

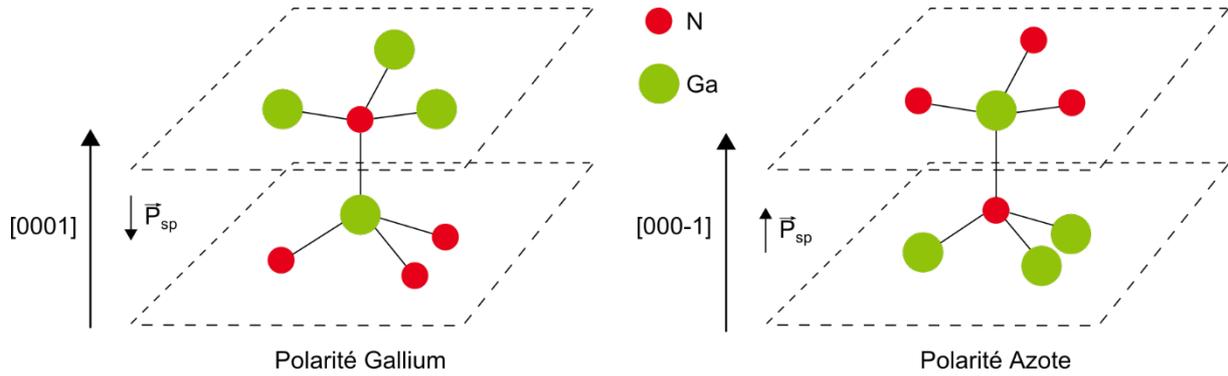


Figure 6: Les polarités Ga et N dans une structure hexagonale.

Bien que la polarisation pyroélectrique spontanée soit importante dans le GaN, les constantes pyroélectriques sont faibles. Cela se traduit par une variation faible de la polarisation pyroélectrique et donc du champ électrique interne avec la température, notamment dans la gamme de température d'utilisation des transistors pour l'électronique de puissance [18].

La pyroélectricité implique obligatoirement la piézoélectricité, c'est à dire la création de champs électriques par la déformation physique du cristal. A l'inverse, lorsqu'un champ électrique est appliqué au cristal, celui-ci se déforme. Cette propriété est essentielle pour la formation d'un gaz bi-dimensionnel dans une hétérostructures AlGaN/GaN et sera détaillée dans la partie II.B.

II.A.3 La structure de bande

Outre le fait que le GaN possède une polarisation spontanée due à sa structure cristalline, ce matériau possède des propriétés électriques intéressantes. Il fait partie des matériaux à grand gap, c'est-à-dire qui ont une largeur de bande interdite, nommé E_g , supérieure à 1eV. Cette largeur est définie comme l'écart entre la bande de conduction E_c et la bande de valence E_v , et décrit l'énergie à apporter aux électrons pour qu'ils passent de l'une à l'autre. Dans le cas du GaN, cet écart est de 3,4 eV à 300k [19]. De plus, le gap du GaN est un gap direct. C'est-à-dire que l'état de plus haute énergie de la bande de valence et l'état de plus basse énergie de la bande de conduction, entre lesquels la transition électronique est la plus favorable car de plus faible énergie, se fait selon un vecteur d'onde $\|\vec{k}\| = 0$. Cela permet l'utilisation du GaN et de ses alliages en optoélectronique, avec notamment l'émission de photons dont la longueur d'onde est dans le bleu ($\lambda=361\text{nm}$) (Cf. Figure 7).

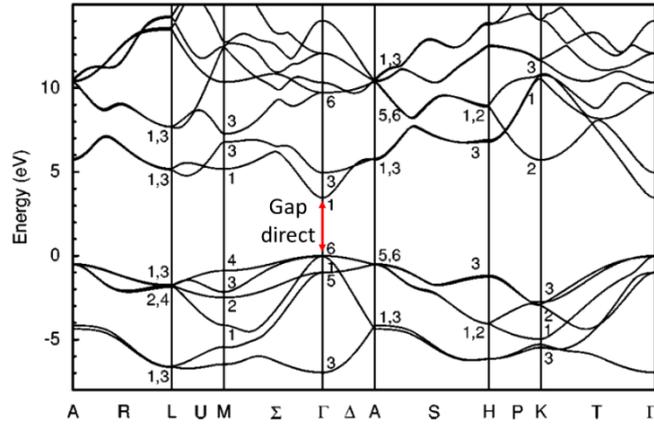


Figure 7 : Structure de bande du GaN (adapté depuis [20]).

La largeur de ce gap a plusieurs conséquences lors de son utilisation dans des dispositifs de puissance. On peut citer la diminution du courant de fuite intrinsèque ainsi qu'une plus haute température de fonctionnement [4]. Cela signifie qu'il a une stabilité électronique certaine à haute température. L'énergie thermique n'est pas suffisante pour permettre à un électron de traverser la bande interdite. C'est une caractéristique nécessaire à son utilisation en électronique de puissance.

II.A.4 Le champ de claquage

La largeur de bande interdite conditionne d'autres propriétés intrinsèques aux matériaux, particulièrement utiles pour la fabrication d'un transistor. Le champ critique de claquage (E_{crit}) est la valeur maximale de champ électrique que peut supporter le matériau par unité de longueur. E_{crit} peut être relié simplement à E_g par la relation suivante, qui montre que les matériaux à grand gap peuvent supporter un champ électrique important.

$$E_{crit} \propto E_g^{3/2}$$

Ce paramètre a aussi une influence sur le dimensionnement du dispositif. En effet, on peut relier la largeur de la zone active w_{drift} à E_{crit} et à la tension de claquage V_{br} [4]:

$$V_{br} = \frac{1}{2} w_{drift} \cdot E_{crit}$$

On observe donc, que pour une même tension de claquage, la zone active peut être moins épaisse pour un matériau à grand gap comme le GaN. En comparaison d'un dispositif Si, un dispositif GaN pourra avoir des performances égales tout en ayant une taille réduite d'un facteur 10.

II.B La formation du gaz bi-dimensionnel (2DEG) et ses propriétés

Pour une utilisation dans des dispositifs de puissance, l'intérêt majeur du GaN réside dans sa capacité à avoir une mobilité et une densité électronique fortes, dues à la formation d'un gaz bi-dimensionnel d'électron lorsque se forme une hétérostructure AlGaIn/GaN. La partie qui suit sera consacrée à la formation de ce phénomène et à la présentation de ses caractéristiques.

II.B.1 La polarisation spontanée

Lors de la formation d'une hétérostructure AlGaIn sur GaN, les deux couches cristallines présentent des charges surfaciques différentes dues à leurs polarisations internes propres. Pour un cristal de GaN, la polarisation spontanée est de $-0,029 \text{ C/m}^2$ [21]. Dans le cas d'un alliage ternaire

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ la polarisation (en C/m^2) peut être déterminée en fonction de x , la fraction molaire d'aluminium [21]:

$$P_{\text{AlGaN}}^{sp}(x) = -0,052x - 0,029$$

L'AlGaN étant plus polaire, la charge positive sur la face inférieure sera plus importante que la charge négative sur la surface supérieure du GaN (Cf. Figure 8). A l'interface, les charges surfaciques ne sont donc pas compensées.

II.B.2 La polarisation piézoélectrique

De plus, d'autres phénomènes électrostatiques viennent s'additionner et amplifier le déséquilibre des charges. L'épitaxie de l'AlGaN sur le GaN oblige ce premier à contraindre sa maille cristalline pour s'adapter à celle du GaN. Pour évaluer le désaccord de maille, les constantes a et c d'un cristal d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ suivent la loi de Vegard [18] :

$$a(x) = (3,1986 - 0,0891x)\text{Å}$$

$$c(x) = (5,2262 - 0,2323x)\text{Å}$$

Il en résulte une déformation de la maille élémentaire suivant l'axe c de l'AlGaN, accentuant la dissymétrie du cristal et menant à la formation d'une polarisation piézoélectrique P_{pz} en C/m^2 en fonction de x , la fraction molaire d'Al :

$$P_{pz}(x) = 2 \frac{a - a(x)}{a(x)} (e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}})$$

Où a représente le paramètre de maille du GaN, $a(x)$ le paramètre de maille de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, e_{31} et e_{33} les constantes piézoélectriques (C/m^2), C_{13} et C_{33} les constantes élastiques (Gpa) [21].

Si la structure est de polarité-Ga, la polarisation piézoélectrique et la polarisation spontanée de l'AlGaN vont s'accumuler, renforçant le déséquilibre des charges à l'interface AlGaN/GaN. L'ensemble des charges surfaciques peut être assimilé à un plan de charges positif présent proche de l'interface, dans l'AlGaN. Afin de le compenser, une accumulation d'électrons libres s'effectue dans le GaN, à l'interface AlGaN/GaN. Ce phénomène de compensation forme un gaz bi-dimensionnel d'électrons (Cf. Figure 8).

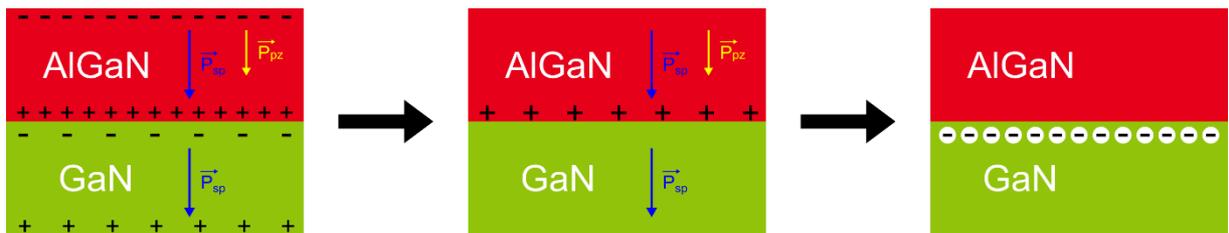


Figure 8: Schéma d'une hétérostructure AlGaN/GaN et des différentes polarisations internes (P_{sp} = polarisation spontanée, P_{pz} = polarisation piézoélectrique) menant à la formation d'un gaz bi-dimensionnel d'électron.

Le plan de charge positif va engendrer un champ électrique à l'interface, provoquant une discontinuité dans le diagramme de bande de la structure et formant un puits de potentiel au niveau de l'interface (Cf. Figure 9). Le niveau d'énergie de ce puits va passer sous le niveau de Fermi, permettant l'accumulation et le confinement des électrons libres dans le 2DEG.

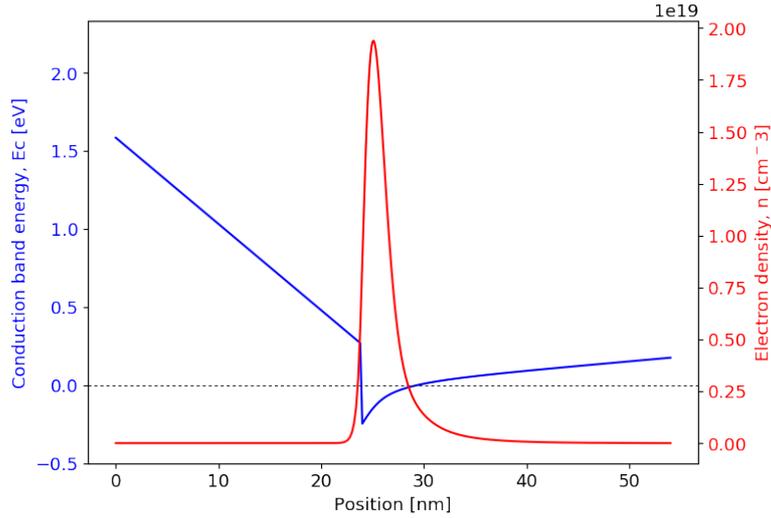


Figure 9 : Simulation 1D Schrödinger-Poisson du diagramme de bande et de la densité d'électrons pour une structure AlGaIn 20%, 24nm / GaN 30nm.

Pour expliquer l'origine de ces électrons libres qui forment le 2DEG, plusieurs théories sont encore en discussion. Le modèle d'Ibbetson est celui qui est le plus largement accepté dans la communauté scientifique [22], [23]. Selon les travaux de celui-ci, les électrons proviennent des états de surface de type donneur qui sont présents à la surface supérieure de l'AlGaIn. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures expérimentales. Ibbetson mesure notamment la densité de porteurs en fonction de l'épaisseur de l'AlGaIn. Il observe la formation d'un 2DEG à partir d'une couche de 3,5nm, puis l'augmentation de la densité jusqu'à un maximum à 15nm. D'autres études viennent confirmer le modèle des états de surfaces donneurs mais émettent des hypothèses différentes sur la nature et la position en énergie de ces états [23]–[25]. L'origine des électrons est importante car c'est d'eux que vont dépendre les propriétés électriques du 2DEG telles que la concentration électronique. Si, par exemple, la source des électrons est perturbée, en surface ou en profondeur, les performances du canal seront diminuées.

La formation de ce canal électronique est la clé de voute des dispositifs de puissance. Il convient donc de bien définir ces caractéristiques. Sa mobilité et sa densité électronique auront notamment un impact direct sur les performances du dispositif.

II.B.3 La concentration électronique dans le 2DEG

Le 2DEG est constitué d'électrons libres en haute concentration. Typiquement, la valeur de cette densité est de l'ordre de 10^{13}cm^{-2} et a été mesurée expérimentalement [22], [23], [26].

Dans ses recherches, Ambacher a réalisé des travaux dans lesquels il a calculé la concentration en porteurs de charges dans le 2DEG [21]. Il a modélisé la densité de porteurs dans le 2DEG n_s en m^{-2} en fonction de x , la fraction molaire d'Al, d'une hétérostructure l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ grâce à :

$$n_s(x) = \frac{\sigma(x)}{e} - \left(\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon(x)}{d \cdot e^2} \right) \cdot (e \cdot \Phi_b(x) + E_f(x) - \Delta E_c(x))$$

Où $\sigma(x)$ est la charge surfacique résultante à l'interface de l'hétérostructure (en $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), e est la charge élémentaire de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12}\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), $\epsilon(x)$ est la permittivité de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (en $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), d est l'épaisseur de la couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (en m), $\Phi_b(x)$ est la barrière de potentiel du contact Schottky (en eV), $E_f(x)$ est le niveau de Fermi de

la couche GaN à l'interface (en eV), $\Delta E_c(x)$ est la discontinuité de la bande de conduction à l'interface (en eV).

Ambacher *et al.* [26] précise que cette densité électronique peut être impactée par la relaxation de contrainte dans l'AlGaIn, par l'écrantage de la polarisation interne, par le champ électrique de porteur libre, mais aussi par la rugosité de l'interface et le piégeage d'électrons à cause de dislocations de la maille cristalline ou d'états de surface.

II.B.4 La mobilité électronique

Outre la concentration d'électrons dans le 2DEG, le gaz bi-dimensionnel est aussi caractérisé par une grande mobilité de porteurs. Le confinement extrême des électrons sous l'interface causé par les charges surfaciques fortes et le puits de potentiel formé sous l'interface permet d'obtenir des mobilités en 1500 et $2000 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, à température ambiante [4].

Après avoir défini le gaz bi-dimensionnel, nous allons voir dans la suite de l'étude comment il peut être mis à contribution pour des applications de puissance. Après avoir décrit les parties composant l'hétérostructure, les différentes architectures possibles pour la réalisation de transistors seront comparées. Enfin, la solution mise en avant par le CEA Létis sera présentée.

III. Les dispositifs en électronique de puissance

Lors de la fabrication de tous dispositifs électroniques, trois grandes étapes sont présentes : la lithographie, la gravure et le dépôt.

La lithographie est une technique de transfert de motif d'un masque vers une couche de résine par insolation de celle-ci au travers du masque. La résine, étant photosensible, ne va se modifier uniquement sur les zones ouvertes du masque. Suivant la polarité de la résine, une révélation par traitement humide vient ensuite retirer la résine modifiée ou non modifiée, laissant le dessin des motifs en résine. Ce masque en résine va ensuite servir à l'étape de gravure pour transférer ces motifs dans le substrat par retrait de matière. Les techniques de gravures conventionnelles seront détaillées dans la partie IV de ce chapitre. Enfin, les étapes de dépôt vont permettre l'addition de couches de matériaux supplémentaires, tels que des oxydes, des nitrures ou des métaux, pour venir compléter l'empilement.

L'enchaînement de ces trois étapes permet la réalisation d'architectures complexes menant à la fabrication de dispositifs électroniques tels que des diodes ou des transistors.

III.A La formation de transistors normally-off

Différents types de transistors sont réalisables à partir d'un empilement AlGaIn/GaN. Les différentes stratégies d'architectures sont présentées dans cette partie.

Du fait de la formation spontanée du 2DEG, un transistor à haute mobilité électronique (*High Electron Mobility Transistor*, HEMT) fabriqué à partir d'une hétérostructure AlGaIn/GaN sera naturellement en état passant (*normally-on*) et il faut appliquer une tension négative pour dépléter le 2DEG (*depletion-mode*, d-mode). Pour des applications de puissance, l'utilisation d'un dispositif normally-off, c'est à dire un dispositif dont l'état lorsqu'aucune tension n'est appliquée est l'état bloqué, est recommandé. Pourquoi faire cette recommandation ?

Tout d'abord pour des raisons de sécurité, car avec un composant normally-off, une panne de la commande de grille a pour effets d'ouvrir le circuit et de protéger les circuits en aval. De plus,

les composants de puissance normally-off sont plus attractifs car ils consomment moins d'énergie à l'état bloquant. Enfin, l'intégration d'un transistor normally-off dans un circuit de conversion d'énergie est plus commode car il ne nécessite pas l'incorporation supplémentaire de dispositifs pour permettre la polarisation négative de la grille.

Pour la réalisation d'un dispositif normally-off, il faut que la tension de seuil V_{th} , au-delà de laquelle l'état est passant, soit positive et la plus haute possible pour garantir la fiabilité du dispositif. Plusieurs stratégies d'architecture peuvent être utilisées. Tout d'abord, le circuit historique est la configuration cascode où un transistor GaN normally-on est connecté en série à un transistor Si MOSFET normally-off [27]. Le MOSFET permet de contrôler la grille du HEMT et le HEMT permet la tenue de forte tension à l'état bloquant. Cependant, l'accumulation de dispositifs accroît les inductances parasites qui vont limiter la vitesse de commutation. De plus, la température de fonctionnement maximum du MOSFET en Si limite l'utilisation du dispositif total de conversion [28]. Il est donc préférable d'avoir un « vrai » transistor normally-off.

La Figure 10 représente à droite les stratégies les plus communes pour réaliser un HEMT normally-off.

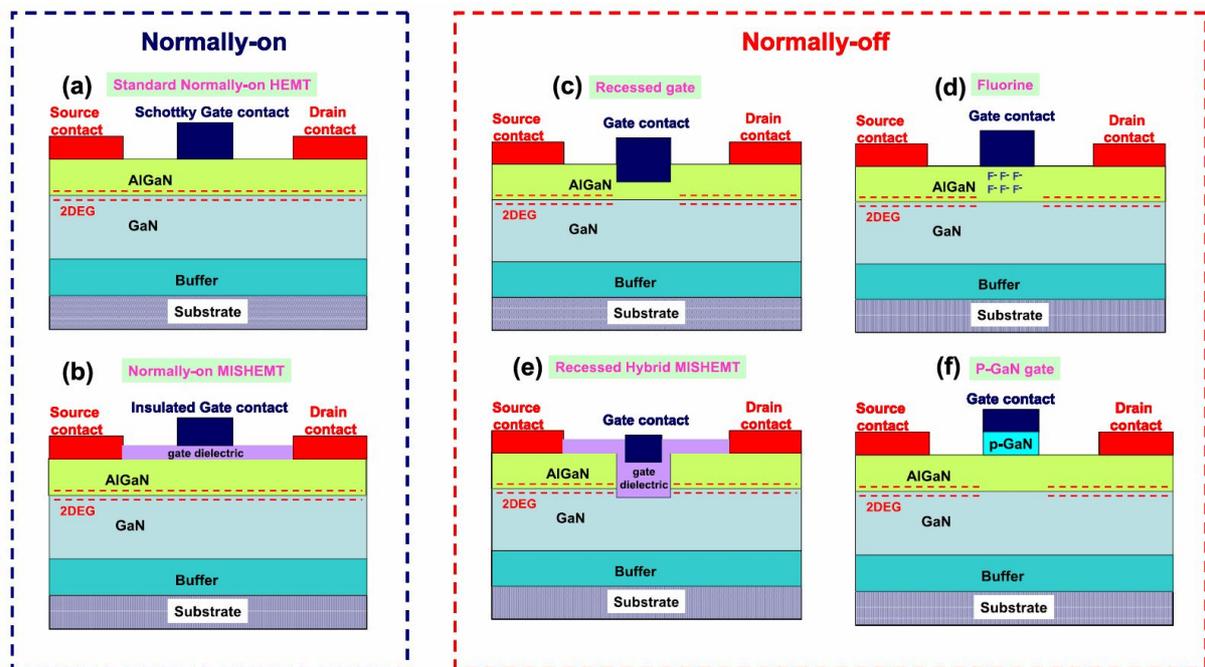


Figure 10 : Configurations possibles pour la fabrication d'un dispositif HEMT AlGaIn/GaN normally-on ((a) et (b)) et normally-off ((c), (d), (e) et (f)) [3].

L'approche par une gravure partielle de l'AlGaIn (Cf. Figure 10, schéma (c)) permet de réduire localement l'épaisseur de la barrière qui va permettre de ne pas former un 2DEG naturellement mais seulement sous l'application d'une tension de seuil V_{th} positive. Cette méthode pose des problèmes d'uniformité de gravure et de contrôle de l'épaisseur critique. La seconde approche, présentée sur la Figure 10 (d), est de dépléter le canal électronique par l'implantation locale d'ions fluors négatifs dans l'AlGaIn barrière. Cette alternative, proposée par Cai *et al.* en 2006 [29], souffre néanmoins de la dégradation physique de l'AlGaIn due aux plasmas fluorés, nécessaires à l'implantation et de l'instabilité thermique des ions implantés. La troisième approche utilise une grille en GaN dopée positivement (pGaN) avec du magnésium (Cf. Figure 10, (f)). Cette grille permet la déplétion du gaz bidimensionnel en modifiant la structure de bandes de l'empilement et notamment en relevant la bande de conduction de l'AlGaIn. Pour la réalisation de dispositifs

utilisant cette méthode, un compromis doit être trouvé entre la tension de seuil et la résistance du canal en optimisant l'épaisseur et la concentration d'Al dans la barrière d'AlGaN ainsi que la concentration d'accepteur dans le pGaN. En effet, il est difficile de réaliser un dispositif avec un V_{th} important hormis en diminuant la concentration électronique du 2DEG et donc en augmentant la résistance du canal [28].

La dernière approche, celle mise en avant par le CEA Léti et étudiée dans ce manuscrit, est la gravure complète de la barrière AlGaN suivie de la gravure partielle du GaN, coupant physiquement le 2DEG (Cf. Figure 10, schéma (e)). Cette méthode, nommée aussi « *full-recess* », a l'avantage de permettre l'utilisation de structures avec de fortes concentrations et mobilités de porteurs dans le 2DEG sans compromettre le V_{th} . De plus, le V_{th} est moins sensible à la profondeur de gravure comparé à une approche par une gravure partielle de l'AlGaN (Cf. Figure 10, schéma (c)). Cependant, l'inconvénient est que la mobilité des électrons dans le canal sous la grille est plus faible, dû aux dégradations des matériaux durant la fabrication. La résistance R_{on} est donc plus élevée (en comparaison aux autres structures présentées en Figure 10, (c), (d) et (f)) [30]–[33].

Le CEA Léti est aujourd'hui la seule entité à travailler sur la réalisation de transistors MOS-HEMT (grille en Métal-Oxyde sur Semi-conducteur). Les instituts concurrents, ainsi que les industriels, ont choisi l'approche d'une grille pGaN pour répondre rapidement aux besoins du marché. Mais le transistor pGaN présente des problèmes de fiabilité ainsi que des performances diminuées, comparé à un transistor MOS-HEMT. Néanmoins, pour la réalisation d'un MOS-HEMT optimum, des verrous technologiques doivent être levés, notamment les problèmes de pièges et de défauts à l'interfaces GaN/diélectrique lors de la réalisation de la grille. Les étapes de fabrications du transistor doivent donc être optimisées pour éviter toute dégradation.

III.B Enchaînement des étapes de réalisation d'un MOS-HEMT

La réalisation d'un MOS-HEMT nécessite plus d'une centaine d'étapes technologiques. La description des grandes étapes de fabrication permettra de mettre en évidence les étapes critiques.

III.B.1 Description d'un MOS-HEMT

La Figure 11 présente schématiquement l'architecture utilisée dans un transistor HEMT full-recess. L'empilement des couches peut être divisé en trois blocs. Tout d'abord, le substrat est une plaque de silicium épaisse d'orientation (111)¹. Pour diminuer le problème de désaccord de mailles et de coefficients de dilatation thermique, des couches tampons sont épitaxiées entre le substrat et les couches actives. Elles sont composées de différentes couches d'AlN et d'AlGaN à différentes concentrations pour créer un gradient pour obtenir une épitaxie des couches actives réalisable dans de bonnes conditions.

Les couches actives sont constituées d'une couche de GaN, appelée GaN canal, ainsi que d'une couche d'AlGaN, appelée barrière AlGaN, nécessaires à la formation du 2DEG². Afin d'améliorer les performances de celui-ci, des améliorations de l'empilement peuvent être effectuées, notamment l'ajout d'une fine couche d'AlN entre l'AlGaN barrière et le GaN canal. Cette couche d'AlN, appelée AlN espaceur (ou AlN *spacer*, en anglais), permet une plus grande accumulation d'électrons à la surface du GaN ainsi qu'un meilleur confinement de ces électrons dans le 2DEG, améliorant la mobilité dans le canal [28]. Généralement, l'épaisseur de l'AlN spacer est de l'ordre du nanomètre.

¹ Le choix du substrat est détaillé dans l'Annexe A : Epitaxie de l'hétérostructure pour une application HEMT.

² Les choix de l'épaisseur d'AlGaN ainsi que de sa composition sont détaillés dans l'Annexe A.

Enfin la couche de passivation, composée de nitrure de silicium, permet la protection de la surface de l'AlGaN.

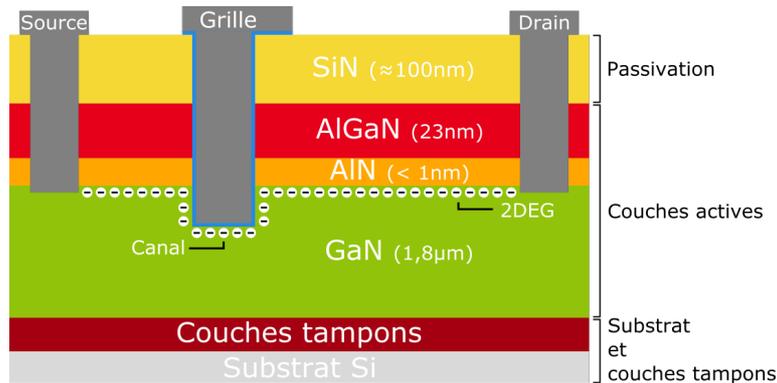


Figure 11 : Empilement et architecture d'un MOS-HEMT à l'état passant.

Le transistor fonctionne quand un courant circule entre les deux contacts, la source et le drain. Un troisième élément, la grille, permet de contrôler par l'application d'une tension, le passage de ce courant en formant le canal autour du pied de la grille.

La réalisation de ces éléments s'effectue suivant deux briques consécutives : tout d'abord la réalisation de la grille puis celle des contacts.

III.B.2 Etape de fabrication de la grille

La Figure 12 représente schématiquement l'enchaînement des étapes permettant la réalisation de la grille.

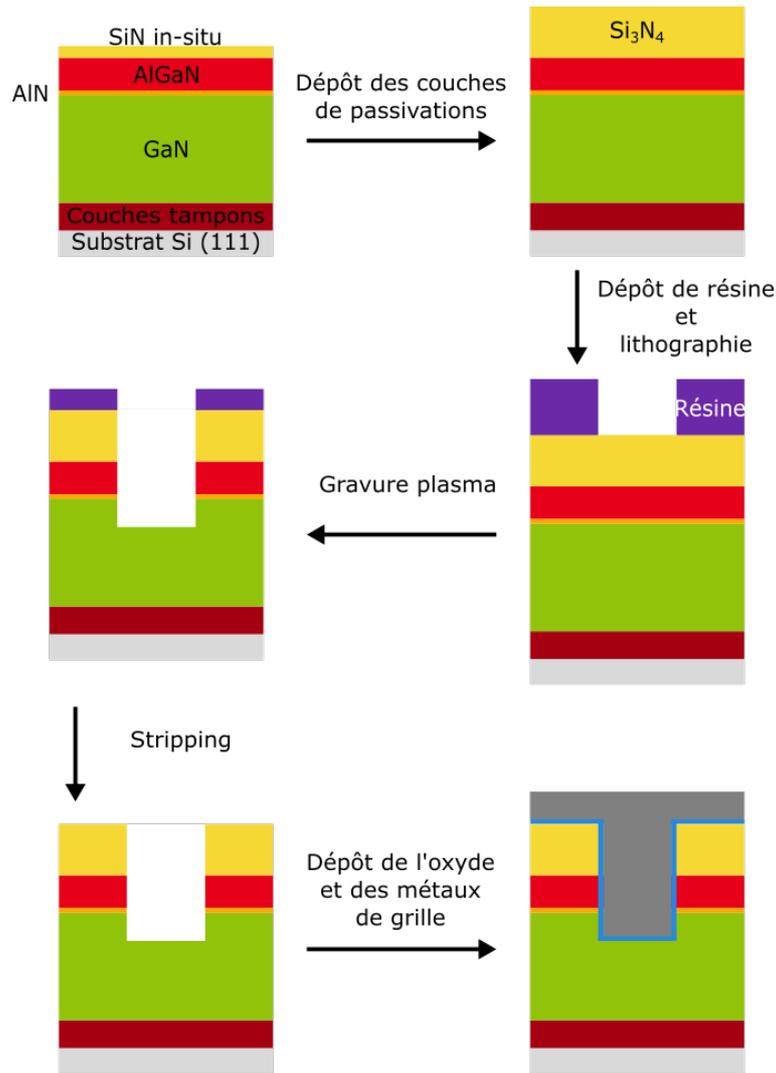


Figure 12 : Etapes technologiques pour la réalisation de la grille d'un MOS-HEMT

Après épitaxie, les plaques sont composées d'un substrat, des couches tampons et l'hétérostructure désirée. Une fine couche de 10nm de SiN in-situ est déposée dans le bâti d'épitaxie pour protéger la surface d'AlGaN, éviter les relaxations ainsi que l'ouverture des dislocations en surface. La couche de passivation est ensuite complétée par le dépôt de moins de 100nm de nitrure de silicium par LPCVD. Le masque définissant la grille est alors préparé par lithographie d'une résine. La dimension minimum de la tranchée est de 250nm et peut aller jusqu'à 50 μ m.

Deux étapes de gravures sont ensuite réalisées successivement, dans un même équipement. Il y a tout d'abord l'ouverture de la passivation, par gravure plasma à base de chimie fluorocarbonée. Puis l'AlGaN, l'AlN et le GaN sont gravés par plasma avec une chimie chlorée (Cf. Figure 13).

Gravure SiN par plasma fluorocarboné



Gravure AlGaIn/GaN par plasma chloré

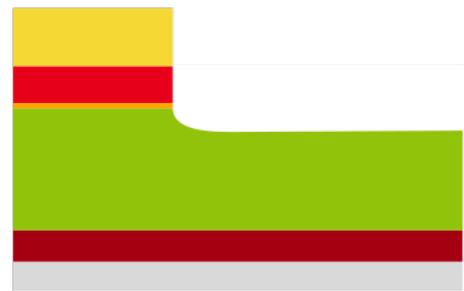


Figure 13 : Etape de gravures plasma pour la réalisation d'une grille.

Les spécifications visées nécessitent une gravure de plusieurs dizaines de nanomètres dans le GaN, sans couche d'arrêt. Cette profondeur doit être bien contrôlée afin de ne pas diminuer les performances du dispositif. Le profil de gravure du SiN et de l'AlGaIn doit être droit et celui du GaN peut être légèrement pentu avec un pied de motif arrondi afin d'éviter la concentration de ligne de champs électriques trop importantes en un point [34], [35]. Un angle droit favoriserait des problèmes de défaillances de la grille.

L'endommagement et la rugosité des flancs et du fond de la grille doivent être limités au maximum. En effet, la mobilité des électrons dans le canal peut être impactée par la rugosité et les dommages, limitant les performances du dispositif [33].

Un plasma d'O₂ puis un nettoyage humide par EKC265 après les étapes de gravure permet le retrait de la résine résiduelle et des résidus de gravure. Cette étape est appelée le *stripping*. La tranchée est ensuite préparée par traitement humide avant le dépôt de l'oxyde puis des métaux des grilles. Ces dépôts s'effectuent à plusieurs centaines de degrés.

III.B.3 Etapes de fabrication des contacts

La formation des contacts s'effectue à la suite de la grille et présente des étapes similaires. Comme présenté sur la Figure 12, une lithographie permet de réaliser un masque en résine. Les gravures plasma du nitrure de silicium ainsi que de l'AlGaIn/AlN/GaN sont similaires à celles réalisées pour la grille (Cf. Figure 13). Les deux gravures s'effectuent dans le même équipement, successivement. La largeur de la tranchée varie entre 3 et 1,5 μm et la gravure du GaN est d'une profondeur d'une dizaine de nanomètres, permettant la réalisation d'un contact latéral avec le 2DEG. Du fait de ce contact latéral et de la faible profondeur de GaN gravée pour sa réalisation, obtenir un profil de gravure droit dans l'AlGaIn est plus critique. La Figure 14 représente une photo MEB d'un contact. L'AlGaIn présente une pente de 150°. L'AlGaIn composant cette zone peut être endommagée pendant la gravure du SiN puis pendant la gravure du GaN. Le 2DEG sous cette zone est alors détérioré et les caractéristiques du contact sont affaiblies. Il est donc primordial d'obtenir un flanc droit dans l'AlGaIn.

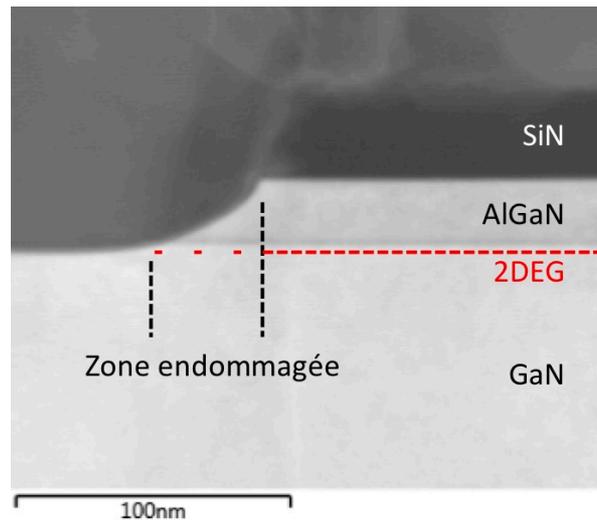


Figure 14 : Image MEB d'un contact après une gravure chlorée.

Le contact avec le 2DEG s'effectuant latéralement, les flancs de gravures ne doivent pas présenter de rugosité ni d'endommagement.

Un nettoyage (*stripping*) identique à celui effectué pour la grille permet le retrait de la résine et des résidus de gravure. Les surfaces sont ensuite préparées par traitement humide avant de déposer les métaux pour la réalisation des contacts. Un recuit de plusieurs centaines de degrés permet la formation de contacts ohmiques.

Les gravures grille et contact sont profondes et sont directement en contact avec le canal. Les dégradations induites et le plasma vont grandement conditionner les performances électriques, et notamment la résistance de la grille.

IV. La gravure

Cette thèse se concentrera sur l'étude des mécanismes de dégradation intervenant pendant les gravures plasma pour la fabrication de dispositifs de puissance. Afin de mieux comprendre ces mécanismes, il est nécessaire de présenter les différents aspects physiques et chimiques, intervenant dans le plasma. Après un bref historique du développement de la gravure en microélectronique, la physique du plasma menant à la formation de celui-ci dans les réacteurs de gravure sera présentée.

Après ce rappel théorique, les différentes gravures appliquées pour la fabrication de transistors à base de GaN seront présentées ainsi qu'un état de l'art sur les dommages induits qui ont été observés dans ce type de matériaux.

Des solutions innovantes ont été recherchées afin de parer à ces dommages induits. Nous présenterons dans cette partie trois techniques de gravure, solutions potentielles à ces défauts.

IV.A L'évolution de la gravure en microélectronique

Historiquement, la gravure en microélectronique était réalisée par voie humide grâce à une solution chimique (Cf. Figure 15, schéma de gauche). La caractéristique principale de cette gravure est qu'elle est isotrope. En effet, on ne contrôle pas la directivité de la gravure. Elle grave aussi bien le fond que les flancs des motifs. De plus, cette gravure s'effectue sans apport énergétique, limitant fortement sa vitesse qui va alors dépendre de la diffusion des espèces. Cela limite aussi la gamme

des matériaux qu'on peut graver. Si le matériau a des liaisons trop énergétiques, la solution ne pourra pas les briser pour le graver. L'avantage est que la gravure se fait de façon douce et sans détérioration des matériaux.

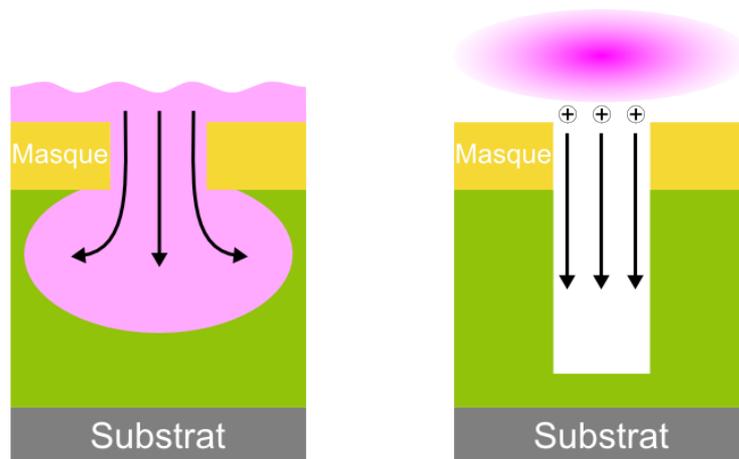


Figure 15: Schéma d'une gravure humide isotrope à gauche et d'une gravure plasma anisotrope à droite.

En 1965, Gordon Moore prédit, suite à une étude du marché du semi-conducteur, que le nombre de transistors sur une puce doublerait tous les ans. Il réévalue sa prédiction dix ans après pour porter le rythme du doublement à dix-huit mois [36], [37]. Pour réussir à suivre ce qui fut appelé la loi de Moore, l'industrie a dû diminuer la taille des dispositifs en diminuant la taille des motifs. La gravure isotrope ne permettait alors plus de respecter ces diminutions de dimensions de motifs. Un nouveau type de gravure a vu le jour avec la création des premiers réacteurs plasma de type CCP (*Capacitively Coupled Plasma*) puis plus récemment des réacteurs de type ICP (*Inductively Coupled Plasma*). L'avantage de cette technologie est l'anisotropie de la gravure grâce à l'accélération des ions de façon directionnelle (Cf. Figure 15, schéma de droite). Ainsi, le transfert par gravure de motifs de petites dimensions dans les substrats fût rendu possible.

Les réacteurs ICP permettent de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions, tout en ayant une forte densité de plasma. Ces réacteurs sont aujourd'hui les plus répandus en microélectronique. C'est pourquoi, dans ce manuscrit, les équipements de gravure utilisés disposeront de réacteur ICP, sauf mention contraire.

IV.B Le plasma en microélectronique

Les plasmas utilisés en microélectronique sont des gaz partiellement ionisés, à faible pression (du mTorr au Torr) qui sont composés d'électrons, de particules chargées (ions positifs et négatifs) ainsi que de particules neutres (radicaux et molécules stables). La proportion de ces éléments est telle que le milieu est globalement neutre, la densité d'électrons n_e est égale à la densité des ions n_i .

Le plasma est initialement formé grâce à l'application d'un champ électrique de plusieurs dizaines d'eV dans le gaz, qui va exciter les électrons. Ces électrons pourront alors ioniser les particules neutres par collision, permettant l'entretien du plasma. Suivant l'énergie des électrons, différents mécanismes ont lieu durant la collision et mènent à la production d'électrons secondaires, d'ions positifs et négatifs ainsi que des radicaux chimiquement réactifs³.

³ Pour plus de renseignements sur la formation du plasma et les collisions qui y ont lieu, consulter l'Annexe B : La gravure.

La gestion du plasma s'effectue au travers de six principaux paramètres :

- La chimie des gaz utilisés permet de gérer la nature du plasma et de l'adapter aux différents types de matériaux à graver.
- La puissance source est l'énergie appliquée pour initier et ioniser le plasma. Plus elle est importante, plus le plasma est dense et plus il contient d'électrons, d'ions et de radicaux.
- La pression appliquée dans le réacteur va influencer le nombre de molécules présentes dans la chambre. Une faible pression permet d'augmenter le libre parcours moyen des électrons, leurs donnant le temps d'acquérir une énergie plus importante avant de rencontrer une autre espèce présente dans le plasma. Les chocs sont alors plus énergétiques, favorisant les réactions d'ionisation et de dissociation.
- Le flux est la quantité de gaz introduit dans la chambre, influençant la densité du plasma.
- Le bias, ou aussi appelé tension de polarisation, est la tension appliquée au substrat pendant la gravure. En effet, en polarisant la surface à graver, on peut contrôler l'accélération des ions positifs vers la surface. Ce mécanisme est très important dans les procédés de gravures plasmas anisotropes.
- La température du substrat permet d'influencer la cinétique de réaction de gravure, la sélectivité entre les matériaux et l'anisotropie de la gravure.

IV.C La gravure plasma

Maintenant que le plasma est défini, intéressons-nous à son utilisation. Lors d'une gravure plasma dans un réacteur ICP, deux mécanismes de gravure entrent en jeu. La gravure est basée sur la synergie entre l'action de radicaux neutres chimiquement réactifs et le bombardement énergétique d'ions. Ce type de gravure se nomme gravure ionique réactive (*Reactive Ion Etching*, RIE).

IV.C.1 La gravure chimique

Lors d'une gravure plasma, la gravure est effectuée par les radicaux créés dans la phase gazeuse du plasma par des mécanismes de dissociation. Grâce à leurs neutralités électriques, ils ne sont pas soumis à l'accélération vers le substrat que subissent les ions. Ils vont donc diffuser de façon isotrope pour s'adsorber et réagir avec les surfaces. La gravure est donc isotrope. Cette réaction spontanée ne se réalise que si elle est thermodynamiquement favorable. Ce mécanisme peut donc être hautement sélectif suivant les matériaux en présence. Néanmoins, la vitesse de gravure est limitée par la vitesse de diffusion des radicaux.

Le gaz doit être choisi en fonction du matériau à graver. En effet, le produit de réaction doit être volatil et stable pour pouvoir se désorber et être pompé hors de l'enceinte du réacteur. Par exemple, pour graver du SiN, les plasmas fluorocarbonés sont généralement utilisés car le SiF₄ produit est volatil. Des plasmas chlorés et bromés peuvent aussi être utilisés [38]. Pour les matériaux GaN et AlGaN, les plasmas chlorés permettent la gravure la plus efficace par la désorption des espèces GaCl₃ et AlCl₃ qui sont volatiles [39].

IV.C.2 La gravure physique

L'accélération dans la gaine des ions positifs par l'application d'un potentiel au substrat permet d'accroître leurs énergies. Le bombardement ionique pulvérise alors la surface, y générant des collisions en cascade menant à l'éjection d'un atome de la surface. Le bombardement se fait de façon directionnelle, permettant d'obtenir des profils de gravure droits. Néanmoins il est peu sélectif et la vitesse de gravure est faible.

Le rendement de pulvérisation Y peut s'exprimer comme [40], [41] :

$$Y = A(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}})$$

Avec A un facteur dépendant de l'angle des ions incidents, E_i l'énergie des ions et E_{seuil} l'énergie nécessaire pour pulvériser, dépendant du matériau cible et de l'ion incident. Si l'énergie de l'ion incident est inférieure à l'énergie seuil, la pulvérisation ne peut pas avoir lieu. Cependant d'autres mécanismes peuvent avoir lieu. L'ion incident peut participer au réarrangement de la surface et permettre la désorption de produits de gravure.

IV.C.3 La gravure RIE

La combinaison de la gravure chimique et de la gravure physique durant la gravure plasma a un effet synergique. Le bombardement ionique favorise la rupture de liaisons à la surface du substrat, favorisant l'absorption des espèces réactives. Il augmente aussi la probabilité de réaction de celles-ci en apportant de l'énergie et en créant des défauts en surface. Enfin, il stimule la désorption des produits de réaction et pulvérise les espèces faiblement liées. J. Coburn et H.F. Winters ont été les premiers à montrer ces mécanismes et la synergie qu'il y a entre les gravures physique et chimique [42]. La Figure 16 est le résultat de leur expérience. Lors de la gravure de silicium, ils mesurent la vitesse de gravure en fonction du temps. Tout d'abord, ils appliquent du XeF_2 gazeux qui va réagir chimiquement à la surface. La gravure est alors inférieure au nanomètre par minute. Ils additionnent ensuite à ce gaz un bombardement d'ions Ar^+ . Le taux de gravure est alors multiplié par 10. Mais dès qu'ils retirent le gaz XeF_2 laissant seulement le bombardement ionique, la vitesse de gravure chute drastiquement pour atteindre un niveau similaire à celui obtenu avec le gaz seul. La vitesse de gravure avec les deux faisceaux est plus de 5 fois plus grande que la somme des deux contributions prises séparément.

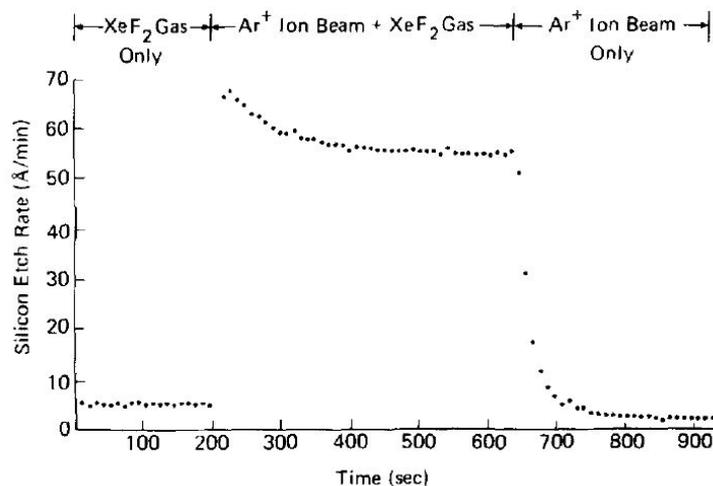


Figure 16: Etude de la synergie entre la gravure chimique (XeF_2 gas) et la gravure physique (Ar^+ ion beam) pendant la gravure du silicium.[42]

Dans les gravures plasma RIE, cette synergie permet donc l'accélération de la vitesse de gravure grâce aux mécanismes performants d'adsorption et de désorption. Elle permet aussi de joindre la sélectivité de la gravure chimique à l'anisotropie de la gravure physique. Ces propriétés font que cette gravure est devenue incontournable dans la microélectronique ainsi que dans la fabrication de dispositifs à base de GaN.

IV.D Les gravures RIE pour les applications puissance

Gravure SiN par plasma fluorocarboné



Gravure AlGaIn/GaN par plasma chloré



Figure 17 : Schéma des étapes de gravure utilisées durant la réalisation d'un transistor HEMT.

Pour l'élaboration de dispositifs pour l'électronique de puissance, différentes étapes de gravure plasma interviennent, comme nous l'avons vu lors de la présentation des étapes de réalisation d'un transistor (Cf. Figure 12). La première étape est l'ouverture du masque dur SiN suivie du retrait complet des couches AlGaIn et AlN et du retrait partiel du GaN (Cf. Figure 17). Ces deux étapes mettent en jeu des mécanismes de gravures différents qui sont expliqués dans les parties ci-dessous.

IV.D.1 La gravure du SiN par chimies fluorées

Pour l'ouverture du SiN lors de la fabrication d'un HEMT, les chimies de plasma utilisées sont des gaz fluorocarbonés tel que le CF₄. Les mécanismes de gravure sont schématisés sur la Figure 18.

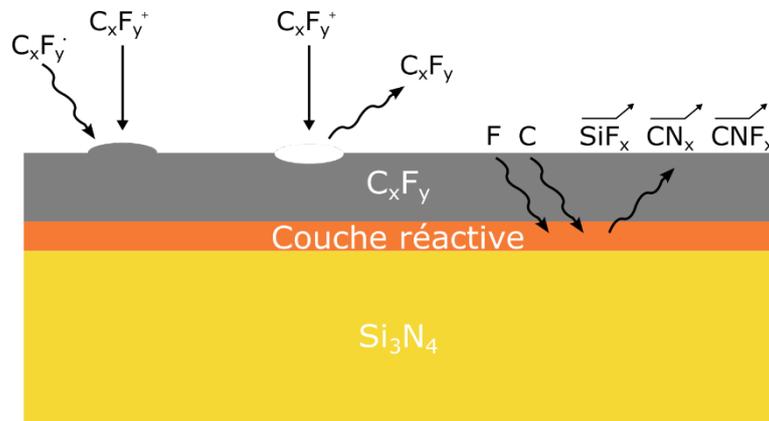


Figure 18 : Mécanismes de gravure du nitrure de silicium par un plasma fluorocarboné.

Le bombardement ionique du plasma apporte l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons Si-N à la surface du nitrure de silicium. Les radicaux C_xF_y⁺ diffusent et s'adsorbent sur ces sites réactifs. L'accumulation des radicaux permet la formation d'une couche de polymères fluorocarbonés C_xF_y en surface du SiN [43]–[45]. Le fluor du plasma diffuse au travers de ce polymère, assisté par le bombardement ionique, jusqu'à l'interface C_xF_y/SiN pour réagir avec le SiN. Une couche réactive à base de Si, N, F et C est alors formée [38]. Des produits de réaction volatils, tels que le SiF₄, CN_x et FCN_x sont formés dans cette couche réactive, puis diffusent au travers du C_xF_y jusqu'à la surface et désorbent [38], [44], [46].

L'épaisseur de cette couche de polymère fluorocarboné et la concentration de fluor présent dans le plasma vont contrôler la vitesse de gravure du SiN [47]. Si cette couche devient trop épaisse, la

gravure s'arrête et un régime de dépôt se met en place [48]. Cette épaisseur est contrôlée par la pulvérisation des ions du plasma [49].

L'utilisation de gaz tel que le SF₆ pour graver du SiN est aussi possible. Le mécanisme de gravure est différent à cause de l'absence de couche de polymère C_xF_x. Les radicaux formés vont diffuser directement sur la surface du SiN pour réagir et former des produits volatils, principalement du SiF₄ et N₂ [50]. Le bombardement ionique permet de favoriser la réaction des radicaux en surface et la désorption des produits de gravure.

IV.D.2 La gravure du GaN par chimie chlorée

Adesida *et al.* ont été les premiers à publier en 1993 à propos de la gravure du GaN par plasma CCP à base de SiCl₄ [51]. Ils ont montré que la vitesse de gravure augmentait avec le bias et ont réussi à atteindre une vitesse de plus de 50nm/min. Lin *et al.* ont par la suite rapporté des résultats similaires en utilisant une chimie de plasma à base de BCl₃ et ont atteint une vitesse de gravure de 105nm/min [52].

La gravure du GaN par des chimies bromées et fluorées a aussi été mise en évidence par Ping *et al.* en 1994 et par Lee *et al.* en 1995, respectivement [53], [54]. Néanmoins, les chimies chlorées restent plus efficaces pour graver le GaN et désorber les produits de réactions. Les températures d'ébullition des principaux produits de réaction sont présentées dans le Tableau 1. Elles donnent une indication sur la volatilité de ces composés. Les chimies chlorées forment donc les espèces les plus faciles à désorber.

Produits de réaction	Point d'ébullition (°C)
AlCl ₃	183
AlF ₃	/
AlBr ₃	263
GaCl ₃	201
GaF ₃	1000
GaBr ₃	279
NCl ₃	<71
NF ₃	-129
NBr ₃	/
NH ₃	-33
N ₂	-196

Tableau 1 : Températures d'ébullition des principaux produits de gravures de l'AlGaIn et du GaN à pression atmosphérique.[55]

La stabilité du GaN et de ses alliages ne facilite pas la gravure de ceux-ci. Les liaisons Ga-N et Al-N sont difficiles à rompre à cause de leur haute énergie (8,92eV/atome et 11,52eV/atome, respectivement [55]). Pearton *et al.* ont mis en évidence cette difficulté en mesurant la vitesse de pulvérisation pour le GaN et l'AlN en fonction de l'énergie d'un faisceau d'argon ionisé [56]. Pour une énergie de 500eV, la vitesse de pulvérisation reste inférieure à 30nm/min.

La gravure du GaN nécessite donc un bombardement ionique énergétique pour briser les liaisons Ga-N. L'azote, à cause de sa faible masse, est préférentiellement pulvérisé. Il forme des composés volatils tel que le N₂ et le NCl₃. La perte de l'azote laisse des liaisons pendantes sur lesquelles peuvent réagir les radicaux chlorés Cl· pour former du GaCl_x. Le bombardement favorise la désorption des produits de réaction.

En 1996, Shul *et al.* ont réalisé les premières gravures du GaN par plasma chloré ($\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$) dans un générateur ICP [57]. La vitesse de gravure atteinte était de plus de 680nm/min. Ils ont aussi rapporté que la vitesse de gravure augmentait avec le bias et que les profils de gravures étaient bien droits. Par la suite, différents groupes ont étudié l'influence des paramètres plasma sur le procédé de gravure [58], [59]. L'utilisation d'un réacteur ICP permet d'augmenter la densité du plasma de deux à quatre fois. La concentration d'ions et d'espèces réactives est donc accrue. Cela permet d'améliorer l'efficacité de rupture des liaisons Ga-N (et Al-N pour la gravure AlGaN), de favoriser les réactions chimiques et d'augmenter la pulvérisation des produits de réactions. De plus, grâce au contrôle indépendant de la densité et de l'énergie des ions, le bombardement énergétique peut être limité, diminuant les dommages causés.

Au cours de cette thèse, les couches de SiN seront gravées par des chimies fluorocarbonés principalement à base de CF_4 . Les matériaux à base de GaN seront gravés par des chimies chlorées tel que le BCl_3 et le Cl_2 . Lors des gravures, les mécanismes de gravures précédemment présentés entreront en jeu. Des mécanismes annexes peuvent prendre part et s'ajouteront en formant des défauts. En effet, l'action du plasma durant la gravure du SiN ou de l'AlGaN/GaN induit des défauts à plusieurs niveaux : création de défauts structurels, modifications de stœchiométrie ou encore implantation d'éléments et générations de charge, par exemple. Ces défauts modifient les propriétés électriques des matériaux GaN et alliages [60]–[70], et ont donc une influence sur les propriétés électriques des dispositifs comme les transistors et les diodes [71]–[77], [29], [55], [69].

La compréhension des mécanismes de dégradation est nécessaire pour développer des procédés de gravure plasma ayant le moins d'impact sur les couches sous-jacentes.

V. Les défis liés aux gravures plasma lors de la réalisation d'un HEMT

Dans la partie qui va suivre nous ferons un état de l'art des dégradations induites par un plasma sur les matériaux GaN et ses alliages. Nous présenterons par la suite un axe de résolution qui sera testé dans les chapitres suivants.

V.A Les dégradations induites

La gravure plasma résulte de la synergie entre une action physique et une action chimique. L'action physique repose sur le bombardement énergétique d'ions en surface. Ce bombardement n'est pas sans conséquence sur l'état du matériau et est la source de dégradation importante. Les dégradations induites par la gravure vont aussi être différentes en fonction de la chimie utilisée.

La résistance du 2DEG R_{sheet} est un bon critère pour évaluer les dégradations électriques induites dans les matériaux. Cette résistance est proportionnelle à l'inverse de μ , la mobilité des électrons dans le 2DEG, et à N_s , la densité d'électrons dans le canal.

$$R_{\text{sheet}} \propto \frac{1}{\mu \cdot N_s}$$

Pour des performances de dispositifs optimum, les valeurs μ et N_s doivent être les plus grandes possibles. La résistance R_{sheet} du canal doit quant à elle être la plus faible.

Il est à noter que si le R_{sheet} du 2DEG est un bon outil pour évaluer les dégradations électriques après une étape de gravure plasma, il n'est peut-être pas représentatif de toutes les propriétés électriques du canal formé sous la grille dans un transistor complet.

V.A.1 Durant la gravure physique

L'étude des dégradations physiques sur le GaN et ses alliages a souvent été faite grâce à un plasma d'argon. Cao *et al.* [65] ont montré la gravure préférentielle de l'azote en surface du GaN. Cette déplétion s'aggrave avec l'augmentation de l'énergie, du flux et de la masse des ions. Ceci s'explique par la faible masse des atomes d'azote et la volatilité des produits de réaction azotés. Ce phénomène de déplétion a été confirmé par d'autres travaux [67], [68], [70], [75], [77]–[80]. Ce changement de stœchiométrie modifie les états de charges en surface en incorporant des charges négatives et augmente la barrière de potentiel en surface. Ceci aura comme effet de diminuer la densité et la mobilité électronique du canal. De plus, la perte d'un atome de la maille peut laisser une liaison pendante derrière lui. Celle-ci est réactive et peut fixer une impureté provenant du plasma ou bien lors de la remise à l'air. Par exemple, des atomes d'oxygène peuvent réagir et former des liaisons Ga-O, modifiant l'uniformité de polarité du Ga en surface et les états de surface [77], [79]–[81].

Le bombardement énergétique mène aussi à la détérioration cristalline du matériau. Des relaxations de contrainte, diminuant les effets piézoélectriques générant le 2DEG, peuvent avoir lieu [76]. La densité de porteurs dans le canal sera alors impactée. La création de défauts plus profonds comme des lacunes de Ga ou Al peut aussi introduire des niveaux accepteurs dans l'AlGaN, se comportant comme un piège en captant un électron [67], [76].

V.A.2 Durant un plasma fluorocarboné

Cai *et al.* [29], [72] ont montré l'utilisation de plasma fluoré pour la fabrication de HEMT normally-off en rehaussant le V_{th} . Lors de la gravure d'une passivation SiN, l'implantation non intentionnelle d'ions fluor peut intervenir. L'ion positif incident va pénétrer dans l'AlGaN barrière et se stabiliser dans un site interstitiel à cause des forces de répulsion des atomes qui l'entourent. Du fait de sa forte électronégativité, il va capter un électron pour former une charge négative immobile, déplaçant le canal [63], [64], [82]. De plus, au passage de l'ion, des défauts dans la maille cristalline peuvent être créés et induire des sites vacants, potentiellement accepteurs qui diminueront la densité d'électrons disponibles [82]. A cause de la structure hexagonale de l'AlGaN et du GaN, des effets de canalisation ont été observés, favorisant des implantations profondes et l'introduction de défauts sur le passage de l'ion [83]. L'énergie des ions est un facteur aggravant. Pour des énergies d'environ 500eV, des ions F ont été observés dans le GaN canal, sous 20nm d'AlGaN. Ces éléments implantés dans le 2DEG peuvent dégrader la mobilité électronique dans celui-ci [82].

Une couche fluorée en surface a aussi été observée [63], [74], [78], [84]. L'incorporation d'impuretés menant à la formation de composés comme $\text{Al}(\text{OH})_x\text{F}_y$, GaF_x ou encore AlF_3 sont favorisés par la présence de sites vacants en surface. Cela est dû à la gravure plasma. Ces modifications stœchiométriques en surface vont modifier le potentiel de surface de l'AlGaN, modifiant ses propriétés électriques. Néanmoins, la formation d' AlF_3 peut présenter des aspects positifs. Il a notamment été démontré la possibilité de l'utiliser comme une couche d'arrêt pour la gravure [78].

L'influence de rayonnement UV sur la gravure de l'AlGaN a été étudiée par Kawakami *et al.* [85] et Hirai *et al.* [84]. Les UV favoriseraient la formation de rugosité et de changements morphologiques à cause d'effets d'affaiblissement des liaisons plus prononcé dans les dislocations

en surface. De plus, les UV favoriseraient aussi la migration en profondeur des sites vacants Ga et Al.

V.A.3 Durant un plasma chloré

La rugosité de surface est influencée par l'énergie des ions incidents et leurs masses [66], [79], [86]. Néanmoins Li *et al.* [87] propose un mécanisme de micromasquage durant une gravure à base de BCl_3 grâce à la formation d'un polymère BN_xCl_y . A des flux bas, la formation de cette barrière n'est pas uniforme, permettant la gravure sur les zones non protégées, augmentant la rugosité. Quand le flux augmente légèrement, le polymère recouvre toute la surface. Quand la barrière est enlevée par pulvérisation, la gravure du GaN sous-jacent s'effectue uniformément, diminuant la rugosité de surface. Quand le flux continue d'augmenter, le bombardement d'ions BCl_x est important et devient prédominant dans le mécanisme de gravure augmentant la rugosité.

La gravure préférentielle de l'azote peut être diminuée par l'incorporation d' H_2 , de CH_4 ou de N_2 dans la chimie du plasma, facilitant la volatilité des produits de réaction avec le Ga ou en compensant la formation de lacunes d'azote [66], [73]. En jouant sur le flux de radicaux Cl, la formation de GaCl_3 volatile est favorisée, permettant de compenser la déplétion d'azote. Dans certaines conditions, cela peut mener à une déplétion de Ga [73], [81].

L'addition d' H_2 et de CH_4 peut aussi mener à d'autres modifications. En 1997, Pearton [67] observait la passivation d'états donneurs à la surface du GaN par l'hydrogène, modifiant l'équilibre des charges. Les chimies polymérisantes, comme le CH_4 , peuvent quant à elles mener à un dépôt de CH_x passivant la surface [66], [68]. Si l'énergie des ions est suffisante, cette couche de polymère est pulvérisée. L'apport d'hydrogène ou de polymère peut être dû à la présence de masques de gravure en résine.

Cet état de l'art permet de se rendre compte de la multitude des interactions pouvant intervenir entre un plasma et du GaN. Néanmoins, ces mécanismes ont été observés sur du GaN (ou de l'AlGaN) mais pas spécifiquement pour les applications qui nous intéressent. Il est donc difficile de comprendre les impacts électriques pouvant résulter de la gravure d'une hétérostructure AlGaN/GaN pour un dispositif de puissance. Une étude précise des dégradations qui sont générées par la gravure plasma pendant la fabrication d'un MOS-HEMT est nécessaire afin d'adapter au mieux les solutions proposées.

V.B Les solutions développées

Pour relever le défi d'une gravure sans dégradation, différentes stratégies ont émergé. Les plasmas RIE conventionnels peuvent être optimisés pour diminuer l'endommagement tout en conservant les avantages de cette technique. Cela demande une étude approfondie des interactions plasma/surface afin de permettre la définition de fenêtre de procédé optimum. Une seconde solution est d'utiliser d'autres types de procédé.

V.B.1 Gravure par plasma pulsé

Les procédés de plasma pulsés sont des procédés plasma où la puissance source et/ou la puissance bias est allumée et éteinte successivement à haute fréquence. La puissance source permet le contrôle du flux d'ions et de radicaux. La puissance bias permet le contrôle de l'énergie des ions. L'intérêt de ces pulses est de pouvoir travailler avec des chimies de plasma et des gammes d'énergies qui ne sont pas accessibles avec un plasma continu standard et d'avoir un meilleur contrôle des paramètres plasma. L'utilisation de pulses de durée $T = t_{on} + t_{off}$, où t_{on} est le temps d'allumage

du générateur durant le cycle et où t_{off} est le temps où le générateur est éteint durant le cycle, introduit deux paramètres plasma supplémentaires :

- La fréquence de pulsation $f = \frac{1}{t_{on}+t_{off}}$. La fréquence est de l'ordre du kHz.
- Le rapport de cycle $DC = \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}}$, appelé *duty cycle*, est la fraction du cycle où le générateur est allumé.

Il est possible de pulser le bias et la source de façon indépendante. Plusieurs modes de pulsation sont représentés dans la Figure 19.

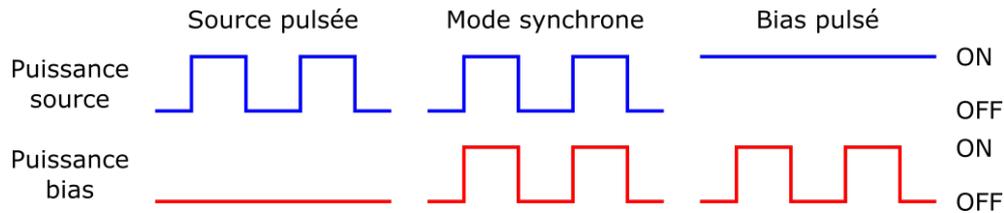


Figure 19 : Modes de pulsation du plasma.

Le plasma par pulsation de la source a été étudié par différents groupes [88], [89]. L'utilisation de pulse de la source permet, comparée à un plasma continu, de gérer les flux d'électrons et d'ions et permet de diminuer la température et la densité électronique moyenne [90]–[92] (Cf. Figure 20). Lors de la modulation du plasma, le potentiel plasma, qui est proportionnel à la température électronique, suit les mêmes variations. Cela signifie que l'énergie des ions sera aussi pulsée. Pendant un pulse du générateur source et sans apport d'énergie par le générateur bias, l'énergie des ions est d'environ de 15eV pendant l'état quasi-stationnaire. Pendant la période d'arrêt du générateur, les ions ont une très faible énergie de quelques électronvolts. Le contrôle de la distribution en énergie des ions permet un bombardement ionique moyen moins énergétique [90], [93]. La diminution de l'énergie moyenne du bombardement permet de limiter les dégradations provoquées par un bombardement trop important.

L'utilisation de pulse du générateur source permet aussi de résoudre des problèmes morphologiques résultant de gravures, comme les effets de charge [92], [94], [95], diminue les doses d'UV et VUV générées par le plasma pouvant endommager le substrat [96], [97] et diminue les dégradations induites par le plasma lors de la gravure comme l'épaisseur de la couche modifiée [98], [99].

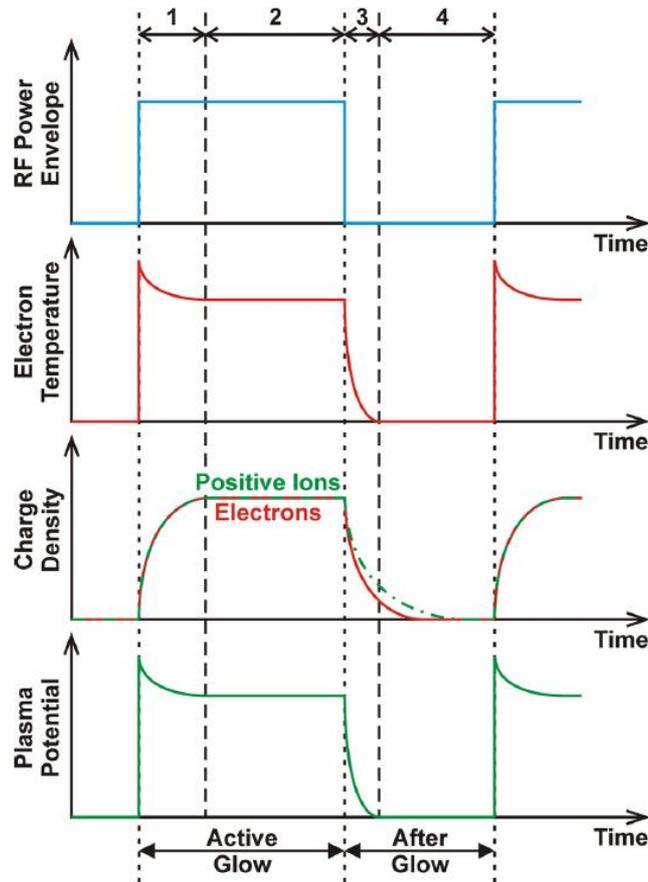


Figure 20 : Schématisation d'un pulse de la puissance source, de la température électronique, de la densité d'ions et d'électrons et du potentiel plasma en fonction du temps [88].

L'utilisation de pulses de bias permet d'équilibrer les composantes chimiques et physiques du plasma. Le pulse de bias module l'énergie des ions sans modifier leurs densités. Durant la phase ON, le bombardement est énergétique. Lors de l'arrêt du générateur, l'énergie des ions peut diminuer jusqu'à une quinzaine d'électronvolt. L'énergie moyenne du bombardement sera alors diminuée limitant la dégradation induite dans le substrat. En plus de permettre le contrôle de l'énergie des ions, la pulsation du bias permet aussi de gérer la proportion des flux d'ions et de neutres arrivant sur le substrat. Le flux d'éléments neutres reste sensiblement constant durant tout le cycle. Le flux d'ions est contrôlé par le temps d'allumage du générateur. Plus t_{on} est long, plus la dose d'ions accélérés vers la surface à graver sera importante. La gestion de la fréquence des cycles ainsi que le duty cycle permet de moduler la vitesse de gravure du plasma, d'améliorer certaines sélectivités en travaillant sur les affinités chimiques des matériaux ou encore de diminuer la formations de défauts tel que le microtrenching en neutralisant la formation de charge dans les motifs [100], [101]

Le couplage de pulses de bias avec ceux de source en mode synchrone permet un contrôle plus important des différents flux et énergies des éléments du plasma. Le plasma peut alors être optimisé afin d'améliorer l'uniformité, la sélectivité et des profils de gravure tout en diminuant les dommages liés au bombardement [102], [103].

V.B.2 Gravure à basse température électronique

Une solution pour diminuer les dégradations liées au plasma est d'utiliser un réacteur plasma à basse température électronique. En diminuant la température électronique, le potentiel du plasma est diminué, permettant d'avoir des énergies d'ions inférieures à 3eV [104]. Le bombardement ionique est donc peu énergétique en comparaison au réacteur ICP standard où l'énergie des ions est de 15eV. Grâce à cette limitation de l'énergie de bombardement, la surface du substrat subit moins de dégâts et une gravure précise (de l'ordre de la couche atomique) est rendue possible. De plus, la diminution de l'énergie des ions affecte aussi le bombardement des parois, évitant la pulvérisation de celles-ci et la formation de particules dans la chambre du réacteur.

La génération de tel plasma est possible grâce à différentes technologies. Parmi elles, le plasma peut être généré dans un réacteur ICP « classique » avec l'ajout d'une grille au-dessus du substrat [105], [106]. Cela aura pour effet de diviser la chambre en deux. Au-dessus de la grille, un plasma haute température est généré. Les électrons vont être accélérés vers la grille et acquérir une énergie grâce à la différence de potentiel entre la grille et le plasma. Une fois dans la partie basse, les électrons vont alors créer par collision un second plasma avec une densité électronique modérée de 10^{16}m^{-3} et une température électronique faible en dessous de 0,5eV (de l'ordre de quelques électronvolts dans un plasma standard). Le premier plasma reste confiné dans la partie supérieure. La génération d'un plasma basse température peut aussi se faire dans un équipement équipé d'une source ECR (*Electron Cyclotron Resonance*, ou résonance cyclotron électronique), qui permet d'atteindre des régimes plasmas différents d'un réacteur ICP [107].

V.B.3 Gravure par Atomic Layer Etching

Les procédés cycliques sont prometteurs car permettent le retrait de fine couche de matériaux pouvant aller jusqu'à une couche atomique sans impacter les couches sous-jacentes (*Atomic Layer Etching*, ALE). Généralement, un cycle est composé de deux étapes. La première étape permet la modification autolimitante de la surface. Puis une seconde étape permet le retrait de cette couche modifiée sélectivement au matériau non-modifié. Le but est d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la gravure pour la couche modifiée. Ainsi, l'énergie apportée lors de l'étape de retrait sera suffisante pour graver la couche modifiée mais trop faible pour attaquer la couche sous-jacente. La répétition des cycles permet une gravure contrôlée en profondeur, limitant la dégradation de la surface et uniforme à l'échelle de la plaque. La stœchiométrie de surface est conservée et la rugosité est réduite.

Les mécanismes de modification sont nombreux. La Figure 21 représente une comparaison de ces techniques. La modification par chimisorption est l'adsorption en surface d'espèce chimique réactive permettant la fragilisation des liaisons sous-jacentes (Cf. Figure 21 a). Par exemple, lors de la gravure du silicium ou encore du GaN, un gaz de Cl_2 peut être utilisé afin de chlorer la surface [108]. La réaction du chlore peut être favorisée par l'activation thermique ou encore par l'utilisation de phase plasma. La modification par dépôt d'une couche réactive au-dessus de la surface à graver au travers de laquelle des réactions chimiques peuvent avoir lieu (Cf. Figure 21 b). Par exemple, une couche de polymères fluorocarbonés est utilisée pour la gravure d'oxyde de silicium [109]. Le troisième mécanisme est la conversion de la surface, c'est-à-dire la modification en profondeur de la surface à graver par incorporation et par réaction chimique d'espèce réactive (Cf. Figure 21 c). Par exemple, la conversion peut être l'oxydation des premiers nanomètres du GaN par l'application d'un plasma d' O_2 ou encore la modification du Si_3N_4 par l'incorporation d'hydrogène [110], [111]. Enfin, le dernier mécanisme de modification est l'extraction. Dans ce cas, la surface à graver est un alliage et la modification est le retrait préférentiel d'un élément par rapport

à un autre (Cf. Figure 21 d). Par exemple, la gravure du Si_3N_4 par ALE peut utiliser un plasma d'hydrogène pour former de l'ammoniac NH_3 volatil, laissant une surface riche en silicium [112].

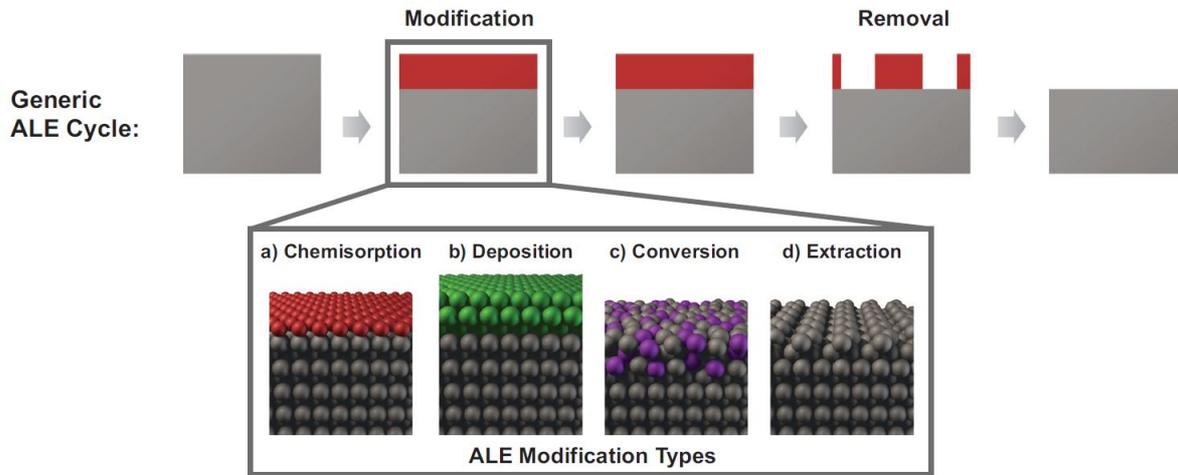


Figure 21 : Comparaison des différentes techniques de modification de surface durant un procédé ALE. Les atomes colorés représentent les espèces chimique réactives [113].

L'étape de retrait permet l'apport de l'énergie nécessaire au retrait de la couche modifiée. Cela peut être fait par apport thermique, par traitement humide dans un bain d' HF par exemple, ou encore par pulvérisation de la couche réactive par un faisceau d'ions à faible énergie.

Pour la gravure du GaN des applications puissance, deux procédés seront étudiés et développés durant cette thèse. Dans un premier temps, un procédé cyclique par oxydation/retrait par plasmas O_2/BCl_3 puis un second procédé cyclique par chloration/retrait par plasmas Cl_2/Ar .

En 2010 et 2012, Burnham *et al.* [110], [114] ont étudié et breveté un procédé de type ALE pour la gravure du GaN. Ce procédé cyclique se décline en une étape d'oxydation par un plasma d' O_2 et en une étape de retrait de la couche oxydée par un plasma BCl_3 . Ces chercheurs ont développé ce procédé cyclique pour la fabrication de HEMT normally-off, avec une architecture de grille en gravure complète de la barrière AlGaN. L'intérêt mis en avant dans ce procédé est le contrôle de la profondeur de gravure ainsi que la diminution des dommages induits par le plasma. Les résultats électriques de l'étude montrent que, comparé à une architecture HEMT normally-off par implantation de fluor sous la grille, le procédé cyclique permet d'obtenir une tension de seuil (V_{th}) avec une meilleure uniformité, un haut courant de claquage (V_{br}), un faible effondrement de courant (*current collapse*) et peu de courant de fuite.

En 2016, Ohba *et al.* [108], [115] ont développé et breveté une nouvelle stratégie de gravure ALE du GaN. Ce procédé se décline en deux étapes plasma consécutives. La première étape consiste en un plasma de chlore pour « chlorer » la surface. La deuxième étape consiste en la pulvérisation de cette couche grâce à un plasma d'argon. Le plasma de chlore est effectué sans bias pour ne modifier que les premières couches atomiques du GaN. Le retrait par plasma d'argon se réalise avec un bombardement énergétique limité pour pulvériser uniquement la couche modifiée et désorber les produits de gravure volatiles. Cette technique a été développée pour la réalisation de transistors de puissance normally-off, avec une architecture de grille pGaN. Il démontre une autolimitation du procédé pour une plage d'énergie du plasma argon entre 50V et 100V. Cette gamme d'énergie permet d'atteindre une gravure par cycle de 0,4nm, soit une ou deux couches atomiques de GaN. La rugosité reste très faible avec 0,4nm après la gravure, grâce à la nature couche par couche de la gravure. La gravure de l'AlGaN suivant le même procédé nécessite un

apport de BCl_3 pendant l'étape de chloration afin d'éliminer l'oxygène de la surface. La présence d'oxygène peut former des produits Al-O non volatile, limitant l'efficacité de la gravure.

VI. Les objectifs de la thèse

Ce chapitre d'introduction a permis de mettre en évidence les freins que connaît le développement de l'électronique de puissance. Le choix d'un changement de matériau dans l'électronique de puissance (du Si vers le GaN) afin d'améliorer les performances et diminuer les tailles des dispositifs, a pour conséquence le développement de nouveaux procédés de fabrications adaptés au GaN. Parmi eux, les procédés de gravures sont critiques car ils ont un impact direct sur les propriétés électriques du dispositif. Le problème est la diminution des caractéristiques du 2DEG et du canal, induites par les dégradations de la gravure plasma qui, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, sont :

- La formation de défauts structurels
- La modification de la stœchiométrie
- L'incorporation d'éléments
- La modification des états de charge

Le but de cette thèse est d'étudier les dégradations liées aux gravures plasma intervenant lors de la fabrication des dispositifs de puissances à base de GaN et de proposer des solutions pour les limiter. A cette fin, le manuscrit suivra le plan suivant :

Dans le chapitre II, nous présenterons les techniques et les dispositifs expérimentaux utilisés durant cette thèse.

Dans le chapitre III, l'étude du retrait du SiN au-dessus d'une hétérostructure AlGaIn/GaN permettra de mettre en évidence les dégradations pouvant intervenir et les corrélérer à la dégradation du R_{sheet} . Une optimisation du procédé actuel sera proposée.

Dans le chapitre IV, nous nous concentrerons sur la gravure du GaN par un procédé cyclique $\text{O}_2\text{-BCl}_3$ et la comparaison avec le procédé de gravure RIE conventionnel. En effet, les approches de gravures cycliques se révèlent être une option pour limiter les dommages causés par les plasmas « classiques ».

Dans le chapitre V, un développement et une étude des procédés cycliques ALE $\text{Cl}_2\text{-Ar}$ et $\text{Cl}_2\text{-He}$ seront proposés.

Ces études sont effectuées en soutien aux équipes de fabrications des dispositifs. A cette fin, les solutions proposées doivent être intégrables et industrialisables. Ainsi, les matériaux, les empilements et les choix des procédés de cette étude ont été effectués dans le but de suivre ceux utilisés lors de la fabrication des dispositifs, afin d'être au plus près de la réalité industrielle.

VII. Bibliographie

- [1] L. Lasne, *Electronique de puissance*, Dunod, 2015.
- [2] International Energy Agency (IEA), *World Energy Outlook report for 2018 (WEO-2018)*. 2018.
- [3] F. Roccaforte *et al.*, “Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices,” *Microelectron. Eng.*, vol. 187–188, pp. 66–77, 2018.
- [4] A. Lidow, J. Strydom, M. De Rooij, and D. Reusch, *GaN transistors for efficient power conversion*. John Wiley & Sons, 2014.
- [5] T. P. Chow, “Wide bandgap semiconductor power devices for energy efficient systems,” in *2015 IEEE 3rd Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications (WiPDA)*, 2015, pp. 402–405.
- [6] H. Amano *et al.*, “The 2018 GaN power electronics roadmap,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 16, p. 163001, 2018.
- [7] R. Juza and H. Hahn, “Über die Kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN Metallamide und Metallnitride,” *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 239, no. 3, pp. 282–287, 1938.
- [8] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, “The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 327–329, 1969.
- [9] S. Yoshida, S. Misawa, and S. Gonda, “Improvements on the electrical and luminescent properties of reactive molecular beam epitaxially grown GaN films by using AlN-coated sapphire substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 42, no. 5, pp. 427–429, 1983.
- [10] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 5, pp. 353–355, 1986.
- [11] H. Amano *et al.*, “Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN,” *J. Lumin.*, vol. 40–41, no. C, pp. 121–122, 1988.
- [12] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, “P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI),” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 12 A, pp. L2112–L2114, 1989.
- [13] M. A. Khan, J. M. Van Hove, J. N. Kuznia, and D. T. Olson, “High electron mobility GaN/Al_xGa_{1-x}N heterostructures grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 21, pp. 2408–2410, 1991.
- [14] M. Khan, A. Bhattarai, J. Kuznia, and D. Olson, “High-Electron-Mobility Transistor Based on a GaN-Al_xGa_{1-x}N Heterojunction,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 9, pp. 1214–1215, Aug. 1993.
- [15] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 13, pp. 1687–1689, Mar. 1994.
- [16] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875, Jun. 2001.
- [17] “Sulfure de zinc,” *Wikipédia*. 31-May-2019.
- [18] O. Ambacher and V. Cimalla, “Polarization Induced Effects in GaN-based Heterostructures and Novel Sensors,” in *Polarization Effects in Semiconductors*, D. C. Wood and D. Jena, Eds. Springer US, 2008, pp. 27–109.
- [19] H. Morkoc, “Handbook of Nitride Semiconductors and Devices,” in *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 1–129.

-
- [20] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, “Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 23, 2003.
- [21] O. Ambacher *et al.*, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaIn/GaN heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, Mar. 1999.
- [22] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, “Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 250–252, Jul. 2000.
- [23] G. Koley and M. G. Spencer, “On the origin of the two-dimensional electron gas at the AlGaIn/GaN heterostructure interface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 4, p. 042107, Jan. 2005.
- [24] M. S. Miao, J. R. Weber, and C. G. Van de Walle, “Oxidation and the origin of the two-dimensional electron gas in AlGaIn/GaN heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 12, p. 123713, Jun. 2010.
- [25] B. Jogai, “Free electron distribution in AlGaIn/GaN heterojunction field-effect transistors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 6, pp. 3721–3729, Feb. 2002.
- [26] O. Ambacher *et al.*, “Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGaIn/GaN heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 334–344, 2000.
- [27] B. J. Baliga, *Fundamentals of power semiconductor devices*. Springer, 2008.
- [28] M. Charles, Y. Baines, E. Morvan, and A. Torres, “III-N Epitaxy on Si for Power Electronics,” in *High Mobility Materials for CMOS Applications*, Elsevier, 2018, pp. 115–158.
- [29] Y. Cai, Y. Zhou, K. M. Lau, and K. J. Chen, “Control of threshold voltage of AlGaIn/GaN HEMTs by fluoride-based plasma treatment: From depletion mode to enhancement mode,” *Ieee Trans. Electron Devices*, vol. 53, no. 9, pp. 2207–2215, Sep. 2006.
- [30] S. Yang, S. Liu, Y. Lu, and K. J. Chen, “Trapping mechanisms in insulated-gate GaN power devices: Understanding and characterization techniques,” *Phys. Status Solidi A*, p. n/a-n/a, Jan. 2017.
- [31] S. Yang, S. Liu, C. Liu, M. Hua, and K. J. Chen, “Gate stack engineering for GaN lateral power transistors,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2, p. 024001, Feb. 2016.
- [32] J. He, M. Hua, Z. Zhang, and K. J. Chen, “Performance and V_{TH} Stability in E-Mode GaN Fully Recessed MIS-FETs and Partially Recessed MIS-HEMTs With LPCVD-SiN_x/PECVD-SiN_x Gate Dielectric Stack,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 65, no. 8, pp. 3185–3191, Aug. 2018.
- [33] A. Pérez-Tomás and A. Fontserè, “AlGaIn/GaN hybrid MOS-HEMT analytical mobility model,” *Solid-State Electron.*, vol. 56, no. 1, pp. 201–206, Feb. 2011.
- [34] Y. Zhang *et al.*, “Trench formation and corner rounding in vertical GaN power devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 19, 2017.
- [35] S. A. Chevtchenko *et al.*, “Effect of gate trench fabrication technology on reliability of AlGaIn/GaN heterojunction field effect transistors,” *Microelectron. Reliab.*, vol. 54, no. 9–10, pp. 2191–2195, 2014.
- [36] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits,” *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82–85, 1998.
- [37] G. E. Moore, “Progress in Digital Integrated Electronics,” *IEEE Text Speech*, 1975.

-
- [38] D. L. Flamm, "Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1709–1720, 1990.
- [39] S. J. Pearton, R. J. Shul, and F. Ren, "A review of dry etching of GaN and related materials," *Mrs Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 5, no. 11, pp. 1–38, 2000.
- [40] N. Matsunami *et al.*, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 31, no. 1, pp. 1–80, 1984.
- [41] C. Steinbrüchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 19, pp. 1960–1962, 1989.
- [42] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, pp. 3189–3196, 1979.
- [43] J. J. Végh, D. Humbird, and D. B. Graves, "Silicon etch by fluorocarbon and argon plasmas in the presence of fluorocarbon films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 23, no. 6, pp. 1598–1604, 2005.
- [44] N. Kuboi *et al.*, "Prediction of plasma-induced damage distribution during silicon nitride etching using advanced three-dimensional voxel model," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 33, no. 6, 2015.
- [45] T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, and T. J. Dalton, "Role of fluorocarbon film formation in the etching of silicon, silicon dioxide, silicon nitride, and amorphous hydrogenated silicon carbide," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, no. 1, pp. 53–60, Nov. 2003.
- [46] K. Miyata, M. Hori, and T. Goto, "CFX(X=1–3) radical densities during Si, SiO₂, and Si₃N₄ etching employing electron cyclotron resonance CHF₃ plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 3, pp. 568–572, May 1997.
- [47] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Plasma etching—A discussion of mechanisms," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 391–403, Mar. 1979.
- [48] G. S. Oehrlein and H. L. Williams, "Silicon etching mechanisms in a CF₄/H₂ glow discharge," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 2, pp. 662–672, Jul. 1987.
- [49] T. E. F. M. Standaert, M. Schaepkens, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, "High density fluorocarbon etching of silicon in an inductively coupled plasma: Mechanism of etching through a thick steady state fluorocarbon layer," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 16, no. 1, pp. 239–249, 1998.
- [50] B. D. Pant and U. S. Tandon, "Etching of silicon nitride in CCl₂F₂, CHF₃, SiF₄, and SF₆ reactive plasma: A comparative study," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 19, no. 4, pp. 545–563, 1999.
- [51] I. Adesida, A. Mahajan, E. Andideh, M. A. Khan, D. T. Olsen, and J. N. Kuznia, "Reactive ion etching of gallium nitride in silicon tetrachloride plasma," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 20, pp. 2777–2779, Nov. 1993.
- [52] M. E. Lin, Z. F. Fan, Z. Ma, L. H. Allen, and H. Morkoç, "Reactive ion etching of GaN using BCl₃," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 7, pp. 887–888, 1994.
- [53] A. T. Ping, I. Adesida, M. A. Khan, and J. N. Kuznia, "Reactive ion etching of gallium nitride using hydrogen bromide plasmas," *Electron. Lett.*, vol. 30, no. 22, pp. 1895–1897, 1994.
- [54] H. Lee, D. B. Oberman, and J. S. Harris Jr., "Reactive ion etching of GaN using CHF₃/Ar and C₂F₅/Ar plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 1754, 1995.
- [55] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, "GaN: Processing, defects, and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 1–78, Jul. 1999.

- [56] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, and J. R. Lothian, "Ar + -ion milling characteristics of III-V nitrides," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 1210–1215, 1994.
- [57] R. J. Shul, G. B. McClellan, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, C. Constantine, and C. Barratt, "Comparison of dry etch techniques for GaN," *Electron. Lett.*, vol. 32, no. 15, pp. 1408–1409, Jul. 1996.
- [58] R. J. Shul *et al.*, "Selective inductively coupled plasma etching of group-III nitrides in Cl₂- and BCl₃-based plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 16, no. 3, pp. 1621–1626, May 1998.
- [59] Y. H. Im *et al.*, "Cl₂-based dry etching of GaN films under inductively coupled plasma conditions," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 18, no. 5, pp. 2169–2174, 2000.
- [60] R. Dimitrov *et al.*, "Influence of oxygen and methane plasma on the electrical properties of undoped AlGa_xN/GaN heterostructures for high power transistors," *Solid-State Electron.*, vol. 44, no. 8, pp. 1361–1365, Aug. 2000.
- [61] F. A. Khan, V. Kumar, and I. Adesida, "Inductively Coupled Plasma-Induced Damage in AlGa_xN/GaN HEMTs," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. G8–G9, Jan. 2002.
- [62] R. J. Shul *et al.*, "Inductively coupled high-density plasma-induced etch damage of GaN MESFETs," *Solid-State Electron.*, vol. 45, no. 1, pp. 13–17, Jan. 2001.
- [63] S. Huang, H. Chen, and K. J. Chen, "Surface properties of Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures treated by fluorine plasma: An XPS study," *Phys. Status Solidi C Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 8, no. 7–8, pp. 2200–2203, 2011.
- [64] S. Linkohr *et al.*, "Influence of plasma treatments on the properties of GaN/AlGa_xN/GaN HEMT structures," *Phys. Status Solidi C Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 1096–1098, 2012.
- [65] X. A. Cao *et al.*, "Electrical effects of plasma damage in p-GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2569–2571, Oct. 1999.
- [66] D. Basak, Q. Fareed, K. Nishino, and S. Sakai, "Characterization of reactive ion etched surface of GaN using methane gas with chlorine plasma," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 18, no. 5, pp. 2491–2494, 2000.
- [67] S. J. Pearton, "Characterization of damage in electron cyclotron resonance plasma etched compound semiconductors," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 117–118, pp. 597–604, 1997.
- [68] J. M. Lee, K. M. Chang, S. W. Kim, C. Huh, I. H. Lee, and S. J. Park, "Dry etch damage in n-type GaN and its recovery by treatment with an N₂ plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 11, pp. 7667–7670, Jun. 2000.
- [69] H. Hahn, J. Achenbach, N. Ketteniss, A. Noculak, H. Kalisch, and A. Vescan, "Oxygen addition to fluorine based SiN etch process: Impact on the electrical properties of AlGa_xN/GaN 2DEG and transistor characteristics," *Solid-State Electron.*, vol. 67, no. 1, pp. 90–93, Jan. 2012.
- [70] C. R. Eddy and B. Molnar, "Plasma etch-induced conduction changes in gallium nitride," *J. Electron. Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 314–318, Mar. 1999.
- [71] J. Lehmann *et al.*, "Influence of epitaxy and gate deposition process on Ron resistance of AlGa_xN/GaN-on-Si HEMT," in *2015 IEEE 27th International Symposium on Power Semiconductor Devices IC's (ISPSD)*, 2015, pp. 261–264.
- [72] Y. Cai, Y. G. Zhou, K. J. Chen, and K. M. Lau, "High-performance enhancement-mode AlGa_xN/GaN HEMTs using fluoride-based plasma treatment," *Ieee Electron Device Lett.*, vol. 26, no. 7, pp. 435–437, Jul. 2005.

-
- [73] B.-H. Lee *et al.*, “Recovery of Dry-Etch Damage in Gallium-Nitride Schottky Barrier Diodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 10, pp. G592–G596, 2001.
- [74] R. Chu *et al.*, “Impact of CF₄ Plasma Treatment on GaN,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, no. 9, pp. 781–783, Sep. 2007.
- [75] X. A. Cao *et al.*, “Depth and thermal stability of dry etch damage in GaN Schottky diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 2, pp. 232–234, Jul. 1999.
- [76] T. Takimoto, K. Takeshita, S. Nakamura, and T. Okumura, “Effects of plasma-induced defects on electrical characteristics of AlGaN/GaN heterostructure before and after low-temperature annealing,” *Thin Solid Films*, vol. 557, pp. 212–215, Apr. 2014.
- [77] Q. Fan, S. Chevtchenko, X. Ni, S.-J. Cho, F. Yun, and H. Morkoç, “Reactive ion etch damage on GaN and its recovery,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 24, no. 3, pp. 1197–1201, Apr. 2006.
- [78] R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, T. Shirahama, S. Hirai, and T. Mukai, “Comparison between AlGaN surfaces etched by carbon tetrafluoride and argon plasmas: Effect of the fluorine impurities incorporated in the surface,” *Vacuum*, vol. 119, pp. 264–269, Sep. 2015.
- [79] S. Tripathy, A. Ramam, S. J. Chua, J. S. Pan, and A. Huan, “Characterization of inductively coupled plasma etched surface of GaN using Cl₂/BCl₃ chemistry,” *J. Vac. Sci. Technol. Part Vac. Surf. Films*, vol. 19, no. 5, pp. 2522–2532, 2001.
- [80] H. W. Choi, S. J. Chua, A. Raman, J. S. Pan, and A. T. S. Wee, “Plasma-induced damage to n-type GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 12, pp. 1795–1797, 2000.
- [81] Y.-J. Han, S. Xue, W.-P. Guo, C.-Z. Sun, Z.-B. Hao, and Y. Luo, “Characteristics of n-GaN after Cl₂/Ar and Cl₂/N₂ Inductively Coupled Plasma Etching,” *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 42, no. 10, pp. 6409–6412, 2003.
- [82] K. J. Chen *et al.*, “Physics of fluorine plasma ion implantation for GaN normally-off HEMT technology,” presented at the Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM, 2011, pp. 19.4.1-19.4.4.
- [83] E. D. Haberer *et al.*, “Channeling as a mechanism for dry etch damage in GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 26, pp. 3941–3943, Jun. 2000.
- [84] S. Hirai, M. Niibe, R. Kawakami, T. Shirahama, Y. Nakano, and T. Mukai, “Surface analysis of AlGaN treated with CF₄ and Ar plasma etching,” *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 481–487, 2015.
- [85] R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, and T. Mukai, “AlGaN surfaces etched by CF₄ plasma with and without the assistance of near-ultraviolet irradiation,” *Vacuum*, vol. 136, pp. 28–35, 2017.
- [86] Y. H. Lee, H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, M. C. Yoo, and T. I. Kim, “Etch characteristics of GaN using inductively coupled Cl₂/Ar and Cl₂/BCl₃ plasmas,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 16, no. 3, pp. 1478–1482, 1998.
- [87] X. Li *et al.*, “Implementation of slow and smooth etching of GaN by inductively coupled plasma,” *J. Semicond.*, vol. 39, no. 11, 2018.
- [88] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, and O. Joubert, “Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 30, no. 4, 2012.
- [89] D. J. Economou, “Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 30, p. 303001, Jul. 2014.

- [90] S. Samukawa and K. Terada, "Pulse-time modulated ECR plasma etching for highly selective, highly anisotropic and less-charging poly-Si gate patterning," presented at the Digest of Technical Papers - Symposium on VLSI Technology, 1994, pp. 27–28.
- [91] S. Samukawa, "Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 4S, p. 2133, 1994.
- [92] A. Yokozawa, H. Ohtake, and S. Samukawa, "Simulation of a pulse time-modulated bulk plasma in Cl₂," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 35, no. 4 SUPPL. B, pp. 2433–2439, 1996.
- [93] S. Samukawa and T. Mieno, "Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 132–138, 1996.
- [94] K. Tokashiki *et al.*, "Synchronous pulse plasma operation upon source and bias radio frequencies for inductively coupled plasma for highly reliable gate etching technology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8 Part 2, pp. 08HD011–08HD0111, 2009.
- [95] T. H. Ahn, K. Nakamura, and H. Sugai, "Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 139–144, 1996.
- [96] M. Okigawa, Y. Ishikawa, and S. Samukawa, "Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO₂ using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled device image sensor processes," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 21, no. 6, pp. 2448–2454, 2003.
- [97] M. Okigawa, Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, and S. Samukawa, "Ultraviolet-induced damage in fluorocarbon plasma and its reduction by pulse-time-modulated plasma in charge coupled device image sensor wafer processes," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 22, no. 6, pp. 2818–2822, 2004.
- [98] C. Petit-Etienne *et al.*, "Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing," *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnology Microelectron.*, vol. 28, no. 5, pp. 926–934, 2010.
- [99] P. Bodart, "Etude et développement de procédés de gravure de couches ultraminces à base de plasmas pulsés.," Université Grenoble Alpes, 2012.
- [100] V. Raballand, G. Cartry, and C. Cardinaud, "Porous SiOCH, SiCH and SiO₂ Etching in High Density Fluorocarbon Plasma with a Pulsed Bias," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 5, pp. 563–573, Jul. 2007.
- [101] M. Schaeckens, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, "Effects of radio frequency bias frequency and radio frequency bias pulsing on SiO₂ feature etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 18, no. 2, pp. 856–863, 2000.
- [102] S. Banna *et al.*, "Inductively coupled pulsed plasmas in the presence of synchronous pulsed substrate bias for robust, reliable, and fine conductor etching," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 37, no. 9 SPEC. ISS. PART 1, pp. 1730–1746, 2009.
- [103] A. Agarwal, P. J. Stout, S. Banna, S. Rauf, and K. Collins, "Recouping etch rates in pulsed inductively coupled plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 29, no. 1, p. 011017, Jan. 2011.
- [104] L. Dorf *et al.*, "Etching with atomic precision by using low electron temperature plasma," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 27, p. 274003, Jun. 2017.
- [105] S. Rauf, L. Dorf, and K. Collins, "Model of a radio-frequency low electron temperature plasma source," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, p. 075004, Jul. 2018.

-
- [106] K. H. Bai, H. Y. Chang, G. C. Kwon, H. S. Kim, and J. S. Kim, "Highly selective SiO₂ etching in low-electron-temperature inductively coupled plasma," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 46, no. 6 A, pp. 3602–3604, 2007.
- [107] N. Itagaki, Y. Ueda, N. Ishii, and Y. Kawai, "Production of low electron temperature ECR plasma for plasma processing," *Thin Solid Films*, vol. 390, no. 1–2, pp. 202–207, 2001.
- [108] T. Ohba, W. Yang, S. Tan, K. J. Kanarik, and K. Nojiri, "Atomic layer etching of GaN and AlGaN using directional plasma-enhanced approach," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 6, 2017.
- [109] A. Agarwal and M. J. Kushner, "Plasma atomic layer etching using conventional plasma equipment," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 27, no. 1, pp. 37–50, 2009.
- [110] S. D. Burnham *et al.*, "Gate-recessed normally-off GaN-on-Si HEMT using a new O₂-BCl₃ digital etching technique," *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 7–8, pp. 2010–2012, Jul. 2010.
- [111] N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola, "Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 5, 2014.
- [112] T. Matsuura, Y. Honda, and J. Murota, "Atomic-order layer-by-layer role-share etching of silicon nitride using an electron cyclotron resonance plasma," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 23, pp. 3573–3575, 1999.
- [113] K. J. Kanarik *et al.*, "Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 33, no. 2, 2015.
- [114] S. D. Burnham and K. S. Boutros, "Two stage plasma etching method for enhancement mode GaN HFET," US8124505B1, 28-Feb-2012.
- [115] W. Yang, T. Ohba, S. Tan, K. J. Kanarik, J. Marks, and K. Nojiri, "Atomic Layer Etching of GaN and other III-V materials," US20160358782A1, 08-Dec-2016.

Chapitre II - Techniques et dispositifs expérimentaux

Ce chapitre a pour objectif de décrire l'ensemble des équipements et techniques utilisés au cours de cette thèse : la fabrication des substrats AlGa_N/Ga_N, les différents outils de gravure, les techniques de caractérisations électriques et physico-chimiques ainsi que le logiciel de simulation d'implantation SRIM.

I. Présentation de la fabrication des échantillons

Pour la réalisation de ce travail de thèse, les substrats utilisés sont des substrats Si épais d'orientation [111] et de 200mm de diamètre (Cf. Annexe A : Epitaxie de l'hétérostructure pour une application HEMT). En effet, ces plaques mesurent 1mm d'épaisseur au lieu de 0,725mm pour les plaques standards. Cette épaisseur se justifie par le fait que la croissance de Ga_N induit de fortes déformations mécaniques que le substrat doit supporter. L'épitaxie des plaques AlGa_N/Ga_N ainsi que les étapes de lithographie ont été réalisées au sein du Léti et sont présentées dans cette partie.

I.A Etapes d'épitaxie

L'épitaxie des plaques AlGa_N/Ga_N s'effectue à partir de substrats 200mm Si [111] (Cf. Annexe A : Epitaxie de l'hétérostructure pour une application HEMT) dans les équipements CRIUS ou G5+ de la marque Aixtron. La croissance est faite par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*Metalorganic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD) avec comme gaz vecteur l'hydrogène. Cette technique est basée sur la croissance de couche grâce aux réactions chimiques sur le substrat entre les précurseurs gazeux. Les plaques de silicium sont préalablement préparées par un traitement standard RCA (*Radio Corporation of America*) [1] suivi d'une chauffe jusqu'à 1040°C sous hydrogène pour retirer l'oxyde natif. Les précurseurs utilisés pour l'aluminium et le gallium sont le tri-méthyl aluminium (TMAl) et le tri-méthyl gallium (TMGa). L'ammoniac (NH₃) est utilisé comme précurseur pour l'azote. Pour une passivation Si₃N₄, les précurseurs sont le silane (SiH₄) pour le silicium et l'ammoniac pour l'azote. La croissance du Ga_N, de l'AlGa_N, de l'AlN et des passivations Si₃N₄ et Ga_N sont faites à 1040°C.

Le contrôle de l'épaisseur et de la composition de l'AlGa_N durant la croissance s'effectue grâce à des couches étalons de calibrations. Un équipement de réflectométrie in-situ permet de suivre la vitesse de croissance mais seulement pour les couches de plus de 100nm. Après l'épitaxie, la composition de l'AlGa_N est vérifiée par photoluminescence et l'épaisseur est vérifiée par réflectométrie de rayons X (*X-ray reflectivity*, XRR). Cette mesure XRR permet aussi le contrôle de l'épaisseur de la passivation Si₃N₄. Le contrôle de la qualité cristalline de toutes les couches est fait par diffraction de rayons X (*X-ray diffraction*, XRD).

I.B Formation de motifs

Les chapitres IV et V font référence à des études morphologiques des gravures Ga_N. Pour ces études, il est nécessaire de préparer les plaques en formant un masque dur en Si₃N₄.

Lorsque l'épaisseur de la passivation in-situ est fine (de l'ordre de la dizaine de nanomètre), un complément de la passivation Si₃N₄ est nécessaire afin d'avoir un masque dur d'épaisseur conséquente. Le dépôt s'effectue par dépôt chimique en phase vapeur à pression sous-

atmosphérique (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*, LPCVD) à 650° dans un équipement VT400 de la marque ASML.

Pour la formation des motifs, une lithographie est opérée avec le dépôt de 600nm de résine M78Y de la marque JSR Corporation par le procédé de la tournette. Ensuite, une insolation au travers d'un masque de niveau de grille, utilisé sur lot préindustriel, est effectuée dans un équipement ACT-8 de la marque TEL. Enfin, la lithographie se termine par le développement de la résine. L'ouverture du masque SiN au travers du masque résine nouvellement formé s'effectue sur l'équipement de gravure Centura DPSII de la marque Applied Materials, décrit ci-dessous, avec la recette standard de gravure SiN.

Après ouverture du masque dur, les résidus de résine et les produits de gravure sont retirés par nettoyage sec puis humide. Tout d'abord les plaques subissent un plasma d'O₂/N₂O délocalisé à 250°C dans l'IPC Branson L3500 de marque GaSonic puis un nettoyage humide à base d'EKC 265 de la marque DuPont dans un équipement Semitool WSST 408A de marque SEMITool.

II. Présentation des équipements de gravure

Les étapes de gravure sont le cœur de ce travail de thèse. Pour comprendre les mécanismes de gravure et développer de nouveaux procédés, différents équipements ont été utilisés.

II.A Équipement de gravure plasma RIE : plateforme Centura, réacteur DPSII

L'équipement utilisé pour effectuer les gravures et les traitements plasma, dans les chapitres III et IV de cette thèse, est la plateforme Centura, commercialisée par l'équipementier Applied Materials. Elle est constituée :

- De deux sas de chargement, permettant à chacun de charger et décharger jusqu'à 25 plaques 200mm ;
- D'une chambre de transfert, permettant le transfert des plaques d'une chambre à une autre grâce à un bras robotisé. Cette chambre est à une pression de 200mTorr.
- D'un orienteur de substrat, permettant d'orienter la plaque dans la chambre de gravure toujours selon la même orientation. Avec un laser, l'orienteur repère l'encoche (*notch*) présent sur toutes les plaques.
- Deux chambres de gravure. La première, la chambre C (appelé CHC), qui sera présentée ci-dessous (Cf. Figure 22), est un réacteur ICP (*Inductive Coupled Plasma*) de type DPS II (*Decoupled Plasma Source*) de marque Applied Materials. Ce réacteur est utilisé pour des gravures de grilles CMOS (poly-silicium, TiN, Ta et High-Key), pour des gravures d'espaces (diélectrique fin et SiN), pour des gravures de zones actives (Si), pour des gravures de mémoire avec des multicouches fines, des gravures pour la photonique (Si et Ge) et pour des gravures grilles et contacts pour les composants puissance (SiN et GaN). Le second réacteur, la chambre D (CHD), est aussi un réacteur ICP de type DPSII de marque Applied Materials. Les différences majeures sont qu'il possède un porte substrat chauffant jusqu'à 250°C et une ligne de gaz H₂. Cette chambre est essentiellement utilisée pour des gravures de matériaux III-V. Cette seconde chambre n'a pas été utilisée pour réaliser les résultats présentés dans ce manuscrit.

La Figure 22 présente une schématisation du réacteur ICP DPSII. Il est composé de deux générateurs radiofréquences de 13,56MHz afin de générer le plasma grâce à une bobine circulaire

ainsi que de produire une différence de potentiel pour attirer les ions vers le substrat (Cf. Annexe B : La gravure). La puissance source est couplée au plasma par induction et le réacteur fonctionne comme un transformateur : la bobine se comporte comme le circuit primaire du transformateur et le plasma comme un circuit secondaire. La circulation d'un courant RF dans la bobine induit un champ magnétique qui va à son tour générer un champ électrique dans l'enceinte du réacteur, permettant l'ionisation des gaz et la formation du plasma. Les deux générateurs permettent un contrôle indépendant de la densité du plasma et de l'énergie des ions [2].

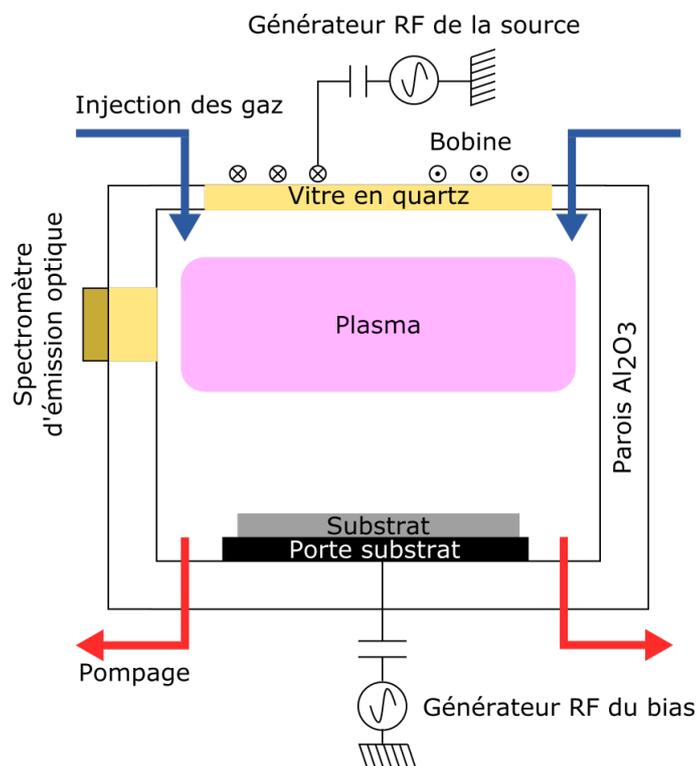


Figure 22 : Schématisation du réacteur ICP DPSII.

Le substrat est fixé sur le porte substrat 200mm par un mécanisme électrostatique et il est refroidi en face arrière par un système de circulation d'hélium à 65°C. Les parois de la chambre sont composées d' Al_2O_3 , et maintenues elles aussi à 65°C. La bobine permettant le transfert de la puissance du générateur source au plasma repose sur une fenêtre en quartz. La chambre ne dispose pas de stratégie de conditionnement des parois : c'est-à-dire qu'il n'y a pas, entre chaque plaque, un dépôt sur les parois d'un matériau sacrificiel permettant de protéger les parois et d'avoir un environnement toujours identique. La CHC possède une stratégie de nettoyage entre chaque passage de plaque à base de deux plasmas : Cl_2/SF_6 et CF_4/O_2 puis d'une purge Ar. Les dimensions de la chambre sont celles d'un réacteur initialement prévu pour des plaques 300mm mais reconditionné pour des plaques 200mm, grâce à un porte substrat adéquat. Les gaz disponibles dans cette chambre sont : Cl_2 , CH_2F_2 , SF_6 , HBr , N_2 , O_2 , CHF_3 , He, O_2/He , CF_4 , Ar et BCl_3 . Le système de pompage permet d'accéder à des niveaux de vide typiquement compris entre 5mTorr et 80mTorr (entre $6,7 \cdot 10^{-3}$ mbar et $1,1 \cdot 10^{-1}$ mbar).

Un spectromètre optique (*Optical Emission Spectroscopy*, OES) Verity System EYED commercialisé par Applied Materials est installé sur la chambre de gravure et permet une caractérisation in-situ de la composition du plasma. Cette technique est basée sur le suivi des raies d'émissions du plasma. Le plasma émet de la lumière du fait de la désexcitation radiative des atomes et molécules le composant. Chaque composé émet à une longueur d'onde caractéristique

permettant de l'identifier. L'OES permet la détection de fin d'attaque (DFA). Par exemple, lors de la gravure d'une passivation SiN sur une couche d'AlGaIn par un plasma CF₄, la raie située à 387nm correspondant au CN, croît jusqu'à un palier de saturation. Lorsque tout le SiN est gravé, la formation de ce composé CN diminue. L'émission par le plasma de la raie 387nm diminue donc aussi et indique que la gravure peut être arrêtée (Cf. Figure 23). La DFA peut être automatisée grâce à des algorithmes de calcul. Une sur-gravure peut être appliquée après la DFA afin de s'assurer du retrait complet du matériau à graver et pour améliorer l'uniformité de gravure.

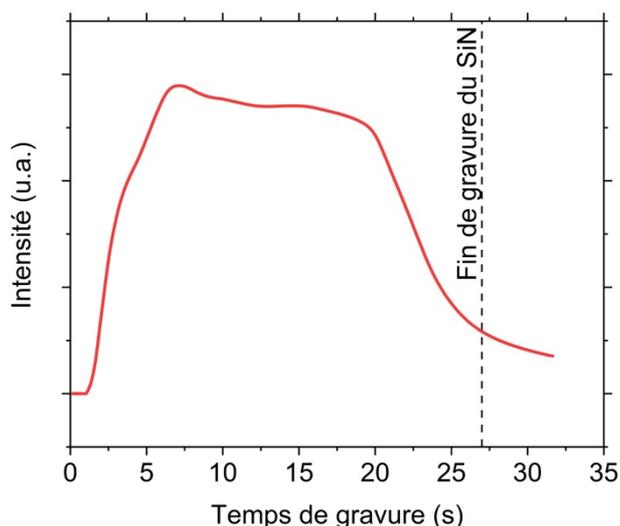


Figure 23 : Détection de fin d'attaque par OES d'une gravure SiN par un procédé fluorocarboné via le suivi de la raie 387nm du composé CN.

L'équipement est équipé d'un deuxième système de suivi in-situ de la gravure avec la mise en place d'un interféromètre. Cette technique consiste à illuminer le substrat en incidence normale puis à analyser les interférences créées entre le faisceau réfléchi à la surface du matériau à graver et le faisceau réfléchi à la surface du matériau sous-jacent. Cette technique n'a cependant pas été utilisée durant cette thèse.

Les procédés de gravure utilisés sur cet équipement sont résumés dans le Tableau 2.

Procédés	Gaz	Puissance source (W)	Bias (V)	Pression (mTorr)	Ratio de flux	Sur-gravure (%)/temps (s)
Standard de gravure SiN	CF ₄ /CH ₂ F ₂ /O ₂ /He	400	100	32	1/2/1/4	20%
Etude des modifications	CF ₄	400	0 à 400	32	-	20% à 150%
Procédé cyclique	O ₂ -BCl ₃	1000-1000	30-10	10-10	-	5s-5s
Standard de gravure GaN	Cl ₂ /BCl ₃ /Ar	400	158	6	4/1	-

Tableau 2 : Procédés utilisés sur l'équipement de gravure Centura.

II.B Équipement de gravure plasma RIE : Plateforme LAM Versys, réacteur Kiyo45

Le second équipement majeur de gravure, utilisé dans le chapitre V de cette thèse, est la plateforme de gravure LAM Versys, de l'équipementier LAM Research. Cette plateforme est similaire à la Centura d'Applied Materials présentée précédemment. Elle dispose de trois sas de chargement, d'un orienteur de substrat, d'une chambre de transfert et d'un réacteur de gravure. Le réacteur de gravure est un réacteur Kiyo45, initialement prévu pour des substrats 300mm mais reconditionné pour des substrats 200mm. C'est un réacteur TCP (*Transformer Coupled Plasma*) fonctionnant de manière inductive mais avec des antennes ponctuelles. Les parois sont en yttrium et la fenêtre où repose les antennes inductives est en quartz. Les lignes de gaz à disposition sont : SiCl₄, BCl₃, CH₄, O₂, C₄F₈, Cl₂, NF₃, SO₂, HBr, CH₂F₂, CH₃F, SF₆, N₂, CF₄, Ar et He. La gamme de pression utilisée dans la chambre de gravure va de 2mTorr à 92mTorr (entre 2,7.10⁻³mbar et 1,2.10⁻¹mbar) et celle utilisée dans le sas de transfert est d'environ 50mTorr. La température du porte substrat électrostatique peut varier entre 30°C et 80°C, les parois sont maintenues à 60°C et la fenêtre en quartz disposée en haut du réacteur varie de 70°C à 90°C lors du fonctionnement. Une stratégie de nettoyage et de dépôt est mise en place pour nettoyer et conditionner la chambre de gravure entre chaque plaque. Un plasma de chlore permet de retirer les métaux et le gallium, ensuite un plasma de fluor retire le Si puis un plasma d'oxygène retire les polymères et la résine. Enfin, une étape de dépôt à base de SiCl₄ est réalisée pour conditionner les parois en y déposant du SiO₂. Ce réacteur est aujourd'hui dédié aux gravures pour l'électronique de puissance et ne grave donc que de la résine, du SiN et du GaN. Durant cette thèse, la détection de fin d'attaque a été réalisée par OES mais l'équipement est aussi équipé d'un interféromètre.

Un des intérêts de cet équipement est l'optimisation des mécanismes d'injection de gaz permettant des injections brèves et rapides, nécessaire pour des procédés de type ALE (*Atomic Layer Etching*). De plus, le logiciel est lui aussi bien adapté à ce type de procédé.

Les procédés utilisés sur cet équipement sont résumés dans le Tableau 3.

Procédés	Gaz	Bias (V)	Temps (s)
Procédé ALE Ar	Cl ₂ /BCl ₃ -Ar	0-50	5s-5s
Procédé ALE He	Cl ₂ /BCl ₃ -He	0-50	5s-5s
Procédé de référence	BCl ₃ /Cl ₂	237	-

Tableau 3 : Procédés utilisés sur l'équipement de gravure LAM Versys.

II.C Équipement de gravure plasma par pulvérisation : Ionfab 300

L'équipement de gravure par pulvérisation, utilisé lors de manipulations complémentaires dans le chapitre III, est l'Ionfab 300 d'Oxford Instrument. Cet équipement est un réacteur de gravure par faisceau d'ion permettant le bombardement du substrat à graver par des atomes. Son fonctionnement est schématisé sur la Figure 24. Le plasma est généré par induction grâce à une bobine, sur le même principe que le réacteur ICP. À la sortie de la chambre plasma, un écran chargé positivement permet de confiner le plasma dans la chambre tout en favorisant la sortie des ions positifs. Ces ions sont ensuite attirés et accélérés par l'accélérateur chargé négativement. La gestion des tensions de polarisation de l'écran et de l'accélérateur permet de contrôler l'énergie maximale que peuvent avoir les ions. Ensuite, les ions accélérés sont neutralisés par un faisceau d'électron.

Les atomes ainsi compensés conservent leurs vitesses pour pulvériser la surface du substrat. Le substrat est incliné, de 70° ou -20° dans la configuration standard, et tourne à une vitesse de 20rpm afin d'améliorer l'uniformité de gravure. Le substrat est fixé au porte substrat grâce à un clampage mécanique. Les ions secondaires émis durant la pulvérisation sont captés et analysés par un spectromètre de masse pour suivre le déroulement de la gravure.

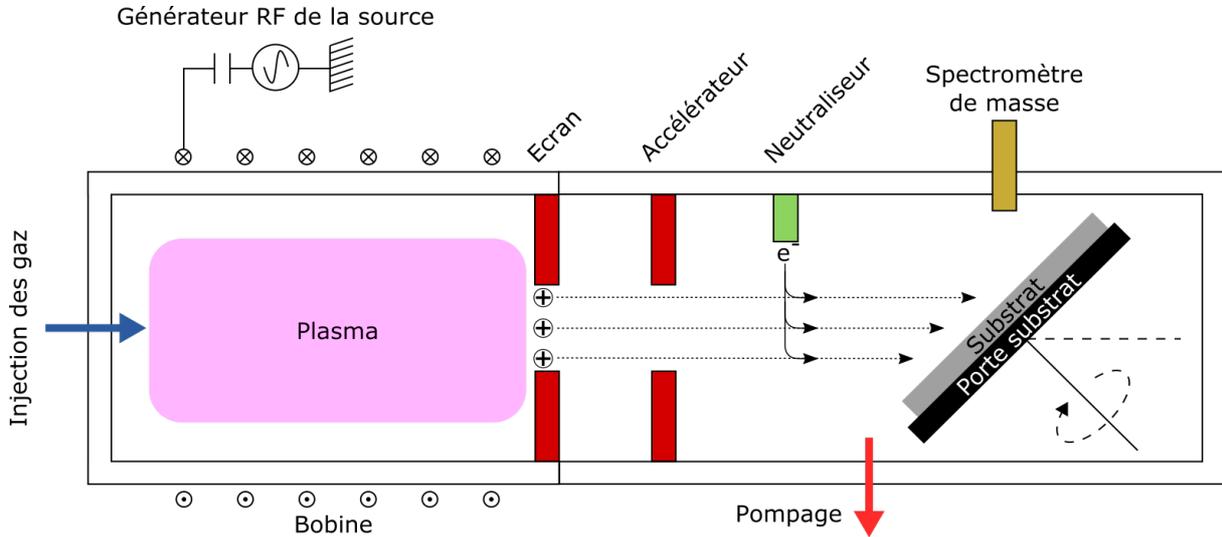


Figure 24 : Schématisation du réacteur IBE Ionfab 300.

Les procédés utilisés sur cet équipement sont résumés dans le Tableau 4.

Procédés	Gaz	Courant (mA)	Énergie maximale (eV)	Angle du porte substrat (°)
Pulvérisation standard	Ar	200	500	-20
Pulvérisation haute énergie	Ar	200	1000	-20

Tableau 4 : Procédés utilisés sur l'équipement de gravure Ionfab 300.

II.D Équipement de gravure plasma par radicaux : Allegro CDE-300

L'équipement de gravure chimique par plasma délocalisé (*Downstream*) utilisé pour des manipulations complémentaires lors du chapitre III est l'Allegro CDE-300, commercialisé par Shibaura. Ce type de réacteur plasma permet la gravure du substrat uniquement par l'action des radicaux. Dans la chambre plasma, un plasma est généré grâce à un générateur micro-onde 2,45GHz. Les espèces générées sont ensuite transportées dans le tube de transport. Les ions, à force de collisions, finissent par se recombiner aux parois et n'atteignent pas le bout du tube. Les radicaux diffusent jusqu'à la chambre de gravure, sont répartis uniformément par la douchette puis viennent réagir sur la surface du substrat. L'équipement est prévu pour des plaques de 300mm. Les échantillons réalisés durant nos travaux sont donc collés sur des plaques de SiN.

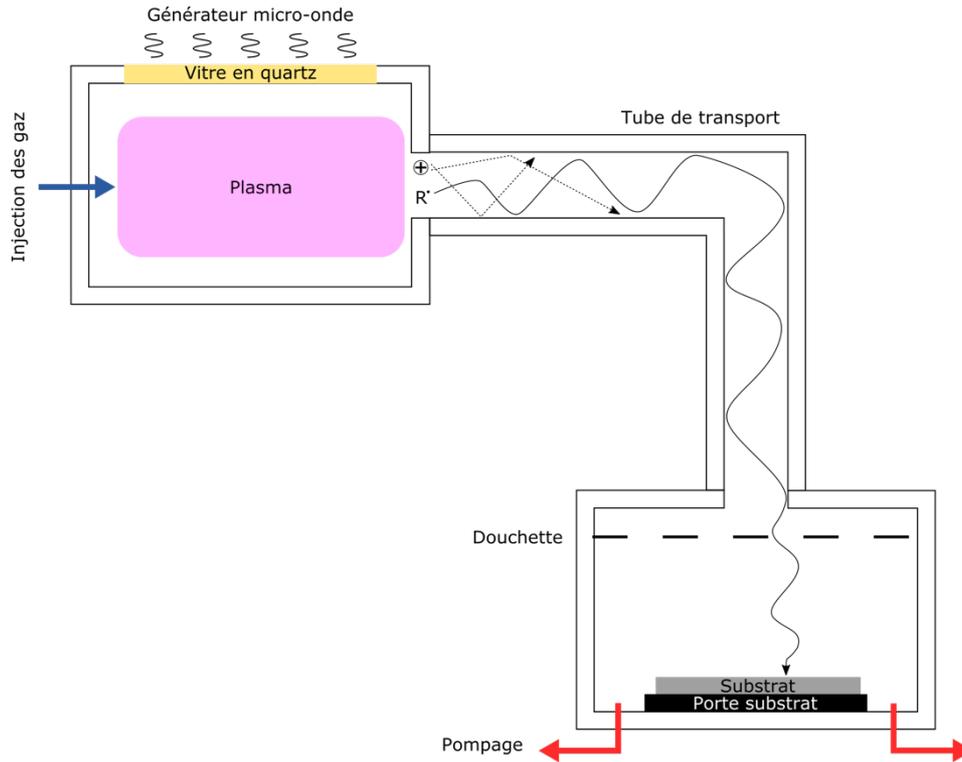


Figure 25 : Schématisation du réacteur downstream Allegro CDE-300.

Les procédés utilisés sur cet équipement sont résumés dans le Tableau 5.

Procédés	Gaz	Puissance source (W)	Pression (mTorr)	Ratio de flux
Gravure SiN standard	CF ₄ /O ₂ /N ₂	700	675	5/4/1

Tableau 5 : Procédé utilisé sur l'équipement de gravure Allegro CDE-300.

II.E Gravure humide par bain d'HF sur pailasse

Lors de manipulations complémentaires durant le chapitre III, une gravure humide est réalisée. La gravure s'effectue par immersion de l'échantillon dans un contre-bac rempli d'une solution HF 1%. La manipulation est manuelle et le temps de gravure est chronométré. Le rinçage s'effectue ensuite à l'eau déionisée jusqu'au retour d'un pH neutre.

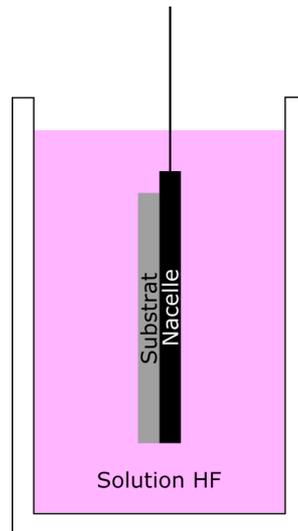


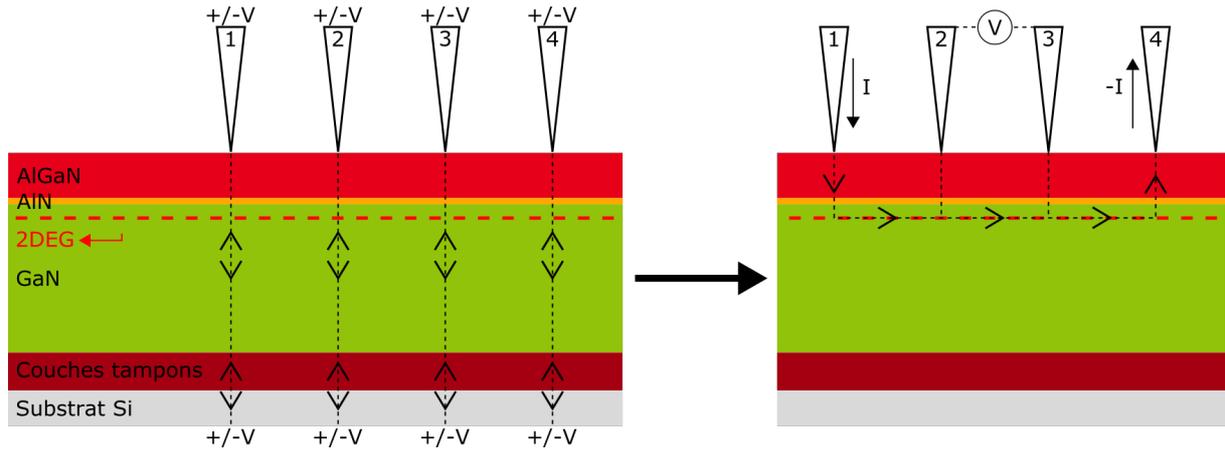
Figure 26 : Schématisation de la gravure humide.

III. Équipements de caractérisation électrique

La caractérisation électrique est le point de départ de toutes les études durant cette thèse. Elle sert à évaluer les dégradations électriques induites par les différents procédés de gravure.

Les techniques standards de caractérisation électrique (Van Der Pauw et *Transmission Line Method*) nécessitent des structures adéquates et donc obligent à passer par un processus de lithographie. Afin de caractériser nos matériaux directement après gravure et éviter de cumuler des étapes longues et coûteuses, une nouvelle méthode a été utilisée. La technique utilisée est une méthode de caractérisation de la résistance de couches de plaques AlGa_N/Ga_N sans aucune étape de lithographie. Elle est basée sur une mesure quatre points colinéaires. Elle a été développée et brevetée par J. Lehmann durant sa thèse au sein du Leti [3]–[5]. Le procédé décrit ci-dessous est une technique qui découle directement de ses travaux.

La mesure se déroule en deux étapes. Après avoir placé les quatre pointes métalliques de façon à ce qu'elles soient alignées et équidistantes ($<1\text{mm}$), il faut tout d'abord créer un contact avec le 2DEG. Pour cela, un claquage de l'empilement est réalisé entre chaque pointe et le substrat. Pointe après pointe, une tension de l'ordre d'une centaine de volt est appliquée entre la pointe concernée et le substrat, dans le sens aller et retour (Cf. Figure 27). Ainsi, le claquage vertical contacte nécessairement le 2DEG qui est planaire. Une fois les contacts avec le 2DEG réalisés, la mesure peut être effectuée. Un courant de l'ordre du milliampère est appliqué à la pointe numéro 1 et ressort, en traversant le 2DEG, par la pointe numéro 4 qui est reliée la masse (Cf. Figure 27). Les pointes 2 et 3 servent à mesurer la tension du 2DEG lors du passage du courant.

Figure 27 : Schématisation des deux étapes de la réalisation d'une mesure R_{sheet} .

La détermination du R_{sheet} en Ω/\square (ou Ω/square), c'est-à-dire la résistance dans le 2DEG, est rendue possible en appliquant l'équation suivante, obtenue en émettant les hypothèses d'une mesure colinéaire sur une couche mince semi-infinie :

$$R_{sheet} = \frac{V}{I} \cdot F$$

Où V est la tension mesurée, I l'intensité appliquée et F un facteur de forme. Dans la configuration couche mince, le facteur de forme est $\frac{\pi}{\ln 2}$ [3].

L'équipement utilisé pour réaliser cette mesure est un système semi-automatique à sondes SUMMIT 1200 de CASCADE Microtech, fonctionnant avec un analyseur de paramètres 4156C de Agilent. Un programme HP Basic permet l'automatisation des claquages et des mesures.

Avant chaque série de mesures, l'équipement est testé sur une plaque de référence ayant un R_{sheet} connu afin de déterminer la déviation de mesure. Si la déviation est trop importante, le positionnement des pointes ainsi que leurs états sont vérifiés jusqu'à ce que la mesure du R_{sheet} soit acceptée. L'écart-type de la mesure est de l'ordre de quelques % [3].

IV. Équipements de caractérisation physico-chimique

Le but de cette thèse est d'étudier et de limiter les dégradations électriques induites par les gravures. Après avoir évalué ces dégradations, il est nécessaire de caractériser les matériaux afin de comprendre les modifications physiques et chimiques qui ont eu lieu. En identifiant les dégradations physico-chimiques responsables des dégradations électriques, nous sommes à même de préserver les propriétés électriques des dispositifs en développant des procédés de gravures non-endommageantes. Cette partie va permettre de présenter les techniques, les équipements et les méthodes utilisés pour réaliser ces caractérisations.

IV.A Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

IV.A.1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface non destructive qui permet de caractériser chimiquement la surface d'un échantillon, sur une épaisseur inférieure à une dizaine de nanomètres, en quantifiant la plupart des éléments chimiques (excepté l'hélium et l'hydrogène) et en donnant des informations sur les environnements chimiques des atomes [6].

La mesure repose sur l'interaction de photons X d'énergie connue avec les éléments composant la surface de l'échantillon. L'énergie des photons incidents est transférée aux électrons de coeurs des atomes. Les électrons sont éjectés de leurs orbites atomiques puis expulsés de la surface du matériau avec une certaine énergie cinétique sous forme de photoélectrons (Cf. Figure 28).

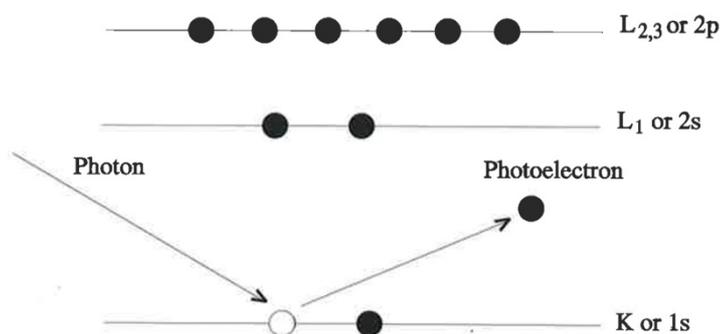


Figure 28 : Principe de la photoémission. [7]

La mesure de cette énergie cinétique des photoélectrons par un spectromètre permet de calculer l'énergie de liaison d'où provient l'électron grâce à la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{incident}} - E_{\text{cinétique}} - \phi$$

où E_{incident} est l'énergie du rayon X incident qui vaut $h\nu$, $E_{\text{cinétique}}$ l'énergie cinétique du photoélectron émis et ϕ le travail de sortie de l'analyseur. L'énergie de liaison est caractéristique de la nature de l'élément et de la liaison chimique. Cela apporte donc des informations sur la nature et l'environnement chimique des atomes en surface de l'échantillon.

La Figure 29 présente un exemple de spectre général obtenu à partir d'un échantillon d'AlGaIn.

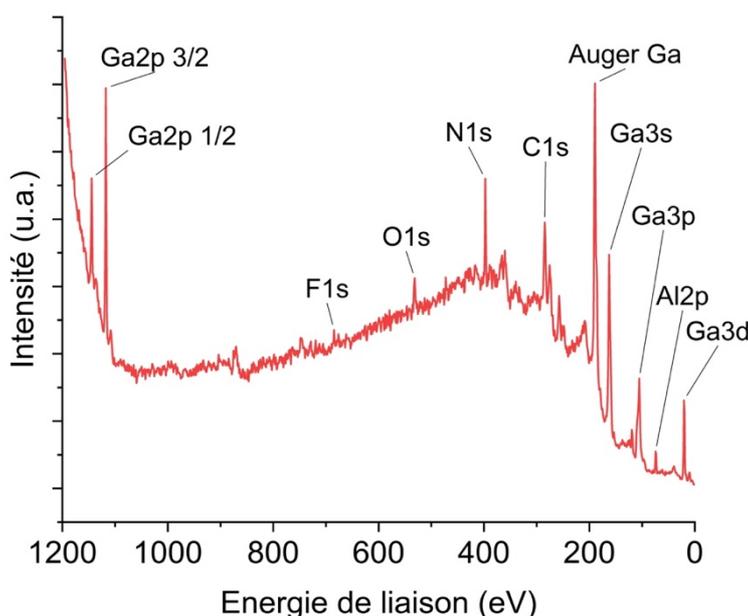


Figure 29 : Exemple de spectre obtenu par XPS : spectre d'AlGaIn avec une source Mg.

Sur ce spectre XPS, différents types de pics apparaissent. Les principaux pics de photoémission sont visibles. Ils sont caractéristiques des différentes orbitales des éléments présents, tel que les électrons provenant de l'orbitale 1s de l'azote ou encore de l'orbitale 2p de l'aluminium. L'orbitale 2p du gallium, aux alentours de 1100eV, présente deux pics, 3/2 et 1/2. La présence et les noms

de ce doublet sont dus au couplage spin-orbite. Hormis les orbitales s, toutes les autres orbitales présentent un doublet. La séparation en énergie entre ces deux pics dépend de l'élément et de l'orbitales. Par exemple, pour le l'orbitale 3d du gallium, les pics Ga3d5/2 et Ga3d3/2 sont espacés de seulement 0,46eV et le rapport d'aire des deux pics est de 2/3. Les pics Al2p1/2 et Al2p3/2 sont quant à eux espacé de 0,44eV et le rapport d'aire est de 1/2.

La ligne de fond du spectre est composée des électrons ayant subi des collisions inélastiques dans l'échantillon. Après avoir perdu par collision une part de leurs énergies, ces photoélectrons sortent de l'échantillon avec une énergie cinétique plus faible que le pic principal.

En plus de l'émission de photoélectrons, des électrons Auger peuvent être émis à cause de la relaxation des ions après la photoémission (Cf. Figure 30). Dans le procédé Auger, un électron des orbitales externes vient compenser la lacune due à la photoémission d'un électron de cœur. Un second électron est alors simultanément émis, libérant l'énergie en excès. Des pics d'émission Auger apparaissent alors sur le spectre XPS, venant le parasiter (Cf. Figure 29). L'énergie cinétique des électrons Auger est néanmoins indépendante de l'énergie de la source des rayons X. Leur position sur le spectre XPS calculée par le spectromètre, avec pour abscisse des énergies de liaisons, dépend donc de la source utilisée.

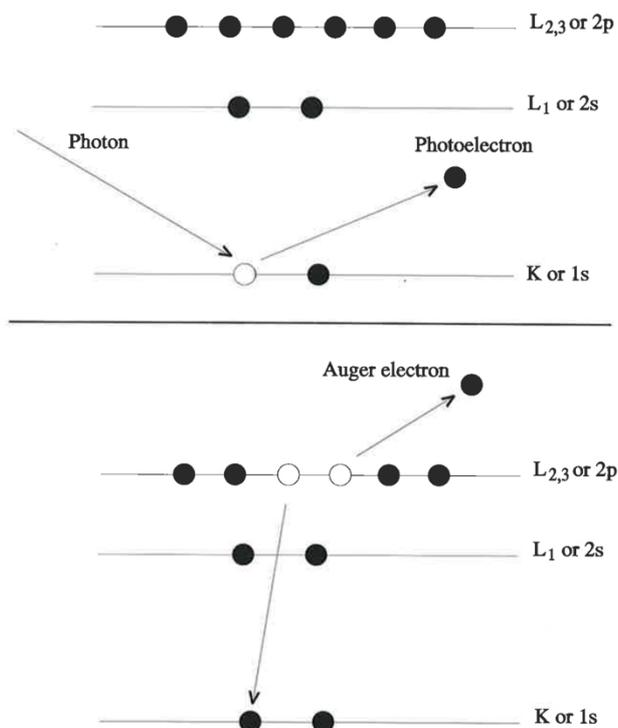


Figure 30 : Principe de la photoémission (en haut) et de l'émission d'électron Auger (en bas)[7].

L'XPS est une technique d'analyse de surface en raison de la faible distance d'échappement des électrons du matériau. La profondeur d'analyse z dépend de l'angle de collection θ et du libre parcours moyen λ de l'électron dans le matériau sondé avant qu'il subisse un choc modifiant son énergie cinétique. L'épaisseur analysée z est déterminée par la relation (Cf. Figure 31) :

$$z = 3\lambda \sin \theta$$

où θ est l'angle d'émission de l'électron par rapport à la surface, λ le libre parcours moyen de l'électron par une orbitale donnée. Le libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique de l'électron, et donc de l'énergie des rayons incidents, et du matériau traversé.

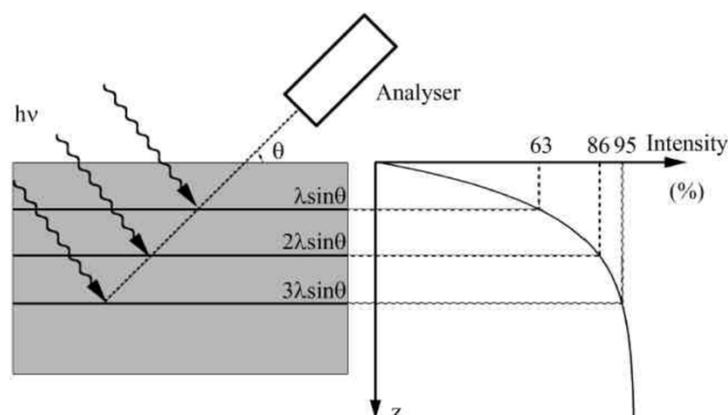


Figure 31 : schéma de la profondeur maximale d'où proviennent les photoélectrons analysés.

Les électrons traversant le matériau sont soumis aux lois d'absorption. Il est acquis qu'au-delà d'une profondeur de 3λ , 95% des électrons sont écartés et ne s'échappent pas du matériau sondé (Cf. Figure 31). Le Tableau 6 présente les profondeurs maximales d'AlGa_N 23% analysées en fonction de l'orbitale étudiée.

	Angle de collection rasant 30°	Angle de collection quasi normal 80°
Al2p	3,2nm	6,4nm
Ga3d	3,4nm	6,6nm
N1s	2,6nm	5nm
O1s	2,3nm	4,4nm
F1s	1,9nm	3,7nm

Tableau 6 : Épaisseur maximale analysée sous une source Mg calculée en fonction des orbitales atomiques étudiées. Les libres parcours moyen ont été calculés grâce au logiciel QUASE – IMFP – TPP2M[8].

IV.A.2 Dispositifs expérimentaux

Dans le cadre de cette thèse, les analyses XPS sont réalisées ex-situ sur l'équipement manuel Multiprobe de ScientaOmicron. Il est équipé de deux sources de rayons X : une source monochromatique Al $K\alpha$ ($h\nu=1486,6\text{eV}$) XM1000MkII et une source non-monochromatique Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253,6\text{eV}$) Dar400.

Les deux sources ont été utilisées pour effectuer des mesures XPS. La source Mg a été utilisée pour caractériser les échantillons d'AlGa_N et Ga_N après des plasmas fluorés et à base d'oxygène. L'inconvénient de cette source est que les pics Auger du gallium se superposent aux pics C1s et Cl2p, empêchant leurs caractérisations. C'est pourquoi la source Al est utilisée pour caractériser les échantillons Ga_N et AlGa_N après des plasmas chlorés et les procédés cycliques étudiés. Avec cette

énergie de rayons X, les pics Auger du gallium se décalent sur le pic XPS N1s. Néanmoins, une méthode de déconvolution proposée par Gonzalez-Posada *et al.* [9] permet de surpasser ce problème. Le spectre N1s peut alors être analysé mais la déconvolution peut apporter de l'incertitude lors de la quantification.

Le faisceau de rayons X interagit avec l'échantillon et peut mener à la génération de charges électrostatiques en surface. Ces charges provoquent un décalage dans les pics XPS analysés. Pour compenser ces charges, un canon à électron CN10 de chez ScientaOmicron est utilisé (énergie du faisceau : 1eV, courant d'émission : 20mA et courant du filament : 1500mA).

IV.A.3 Détermination de la composition chimique

L'analyse quantitative de la composition chimique de l'échantillon s'effectue à partir de spectres XPS haute résolution des éléments présents. Elle est possible car l'intensité d'un pic I_a de photoémission d'un élément a est proportionnelle à sa concentration n_a :

$$I_a = n_a \cdot S_a$$

où S_a est le facteur de sensibilité caractéristique de l'élément et de l'orbitale étudié, appelé facteur de Scofield. Le facteur de Scofield dépend entre autre de la section efficace de photoionisation, du libre parcours moyen et de la fonction de transmission de l'analyseur. Ces facteurs sont tabulés et ont été calculés pour des matrices de références. Le Tableau 7 présente les facteurs de Scofield utilisés durant cette thèse.

	Source Al	Source Mg
C1s	1	1
O1s	2,93	2,85
N1s	1,8	1,77
Ga3d 5/2	0,643	0,708
Ga3d 3/2	0,442	0,485
Al2p 3/2	0,356	0,38
Al2p 1/2	0,1811	0,1935
F1s	4,43	4,26
Cl2p 3/2	1,51	1,56
Cl2p 1/2	0,775	0,8
B1s	0,486	0,492

Tableau 7 : Facteur de Scofield en fonction de l'orbitale atomique et de la source utilisée (CasaXPS Library).

La concentration atomique C_a de l'atome a est ensuite calculée par rapport à l'ensemble des n éléments présents :

$$C_a = \frac{(I_a/S_a)}{\sum_n (I_n/S_n)}$$

La somme de toutes les concentrations est égale à 100%. La précision de mesure absolue est de $\pm 20\%$, notamment parce que les facteurs de Scofield sont calculés pour des matrices de référence. Néanmoins, la bonne reproductibilité à quelques % près permet une comparaison relative précise d'un échantillon à l'autre.

La détermination de la composition chimique s'effectue à partir des spectres de chacun des pics à analyser. Tout d'abord, pour calibrer en énergie l'ensemble des spectres et s'affranchir d'effet de charge, les spectres peuvent être repositionnés par rapport à un pic de référence. Durant cette thèse, nous avons décidé de fixer la position du pic N1s à 397eV. Ensuite, la soustraction du bruit de fond est réalisée en définissant une ligne de fond. La méthode utilisée est la méthode Shirley. Ensuite, le pic mesuré est décomposé en plusieurs pics caractéristiques de l'atome, d'une orbitale ou de l'environnement chimique. La position ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics de déconvolution sont des paramètres ajustables pour décomposer le pic mesuré. La Figure 32 présente un exemple de la déconvolution du pic Ga3d.

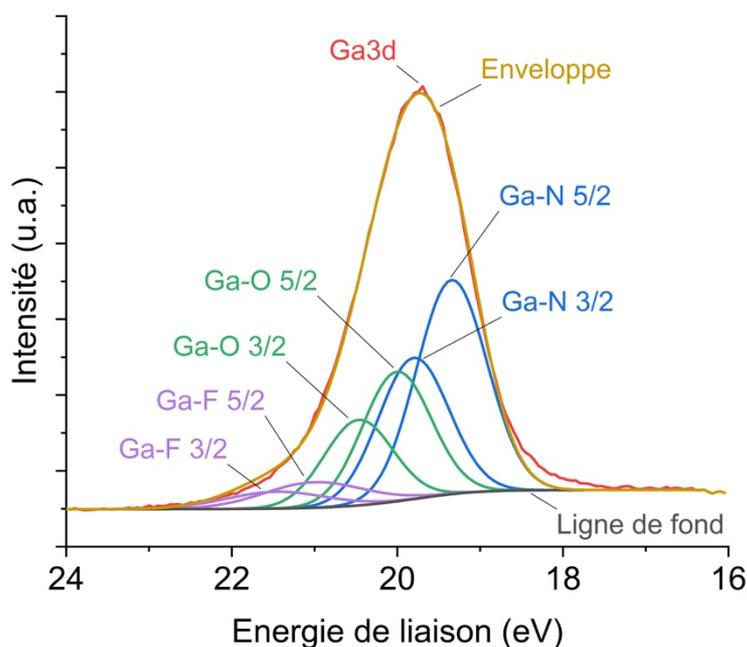


Figure 32 : Spectre du pic Ga3d d'un AlGaIn, mesuré par XPS avec une source Mg à 80°.

Pour le calcul des compositions chimiques à partir des spectres XPS, deux méthodes ont été mises en place. Lors des mesures XPS, deux sources de rayons X ont été utilisées : une source aluminium et une source magnésium. Avec une source aluminium, les pics Auger du gallium se superposent au pic XPS N1s de l'azote, et risquent de fausser les calculs de la composition chimique. Les compositions chimiques ont été calculées à partir des déconvolutions de chaque élément, après avoir exclu les contributions des Auger du gallium dans le pic N1s grâce à la méthode de déconvolution proposée par Gonzalez-Posada *et al.* [9]. Cette source et cette méthode est utilisée pour la caractérisation du GaN et de l'AlGaIn après des gravures chlorées.

Avec une source magnésium, les pics Auger du gallium se décalent et se superposent sur les pics XPS du carbone et du chlore. Cette source est utilisée pour analyser la surface du GaN par des traitements O₂ et fluorés. En excluant le carbone, il n'y a alors pas de problème de superposition de pics sur les éléments analysés. Les compositions chimiques ont alors été calculées par intégration de l'aire du spectre de chaque élément. Cette méthode permet d'éliminer l'incertitude de composition que peut apporter la superposition des pics Auger du gallium avec le pic N1s.

Durant cette thèse, le traitement des spectres et la détermination de la composition chimique des échantillons a été effectués avec le logiciel CasaXPS.

IV.B Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation permettant la construction d'une image point par point. Un faisceau d'électron balaye et interagit avec la surface qui émet un signal, notamment des électrons secondaires et rétrodiffusés (Cf. Figure 33), qui est collecté pour reconstruire l'image. Le contraste observé peut dépendre de la topologie de l'échantillon mais aussi de sa nature chimique [10], [11]. Cette technique permet d'observer les morphologies de motifs et d'effectuer des mesures d'épaisseur.

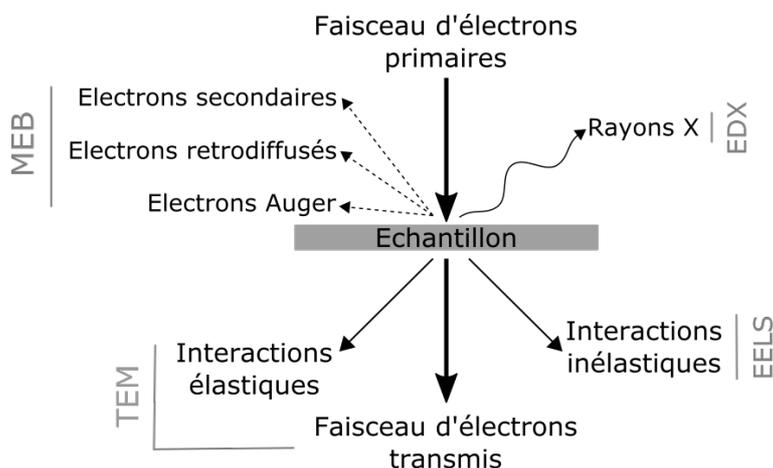


Figure 33 : Schématisation des interactions électron/matière et des techniques de caractérisation associées.

Dans cette thèse, le MEB a été utilisé pour observer les morphologies des motifs après gravures et pour mesurer des épaisseurs de plusieurs dizaines de nanomètres. Les échantillons sont analysés en coupe transversale. L'équipement utilisé est un microscope électronique 5500 de marque Hitachi. Le courant d'émission du faisceau d'électron est réglé à 15 μ A et la tension d'accélération des électrons est de 5kV. L'utilisation de faible tension d'accélération permet de limiter les effets de charge en surface pouvant intervenir et déformer l'image. Le détecteur utilisé est un détecteur d'électrons rétrodiffusés à petit angle (*Low-Angle Back Scattered Electron*, LA-BSE). L'utilisation d'électrons rétrodiffusés permet d'avoir un contraste dépendant de la nature chimique des matériaux. La résolution de mesure est de quelques nanomètres. La Figure 34 présente un exemple d'image MEB en LA-BSE représentant un motif en SiN après gravure du GaN.

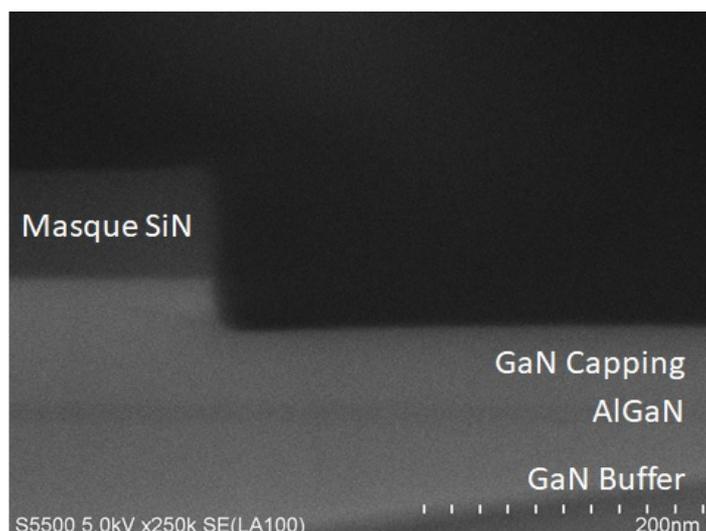


Figure 34 : Image MEB d'un motif après gravure dans le GaN.

IV.C Microscopie électronique par transmission (TEM)

La microscopie électronique par transmission (*Transmission Electronic Microscopy*, TEM) est une technique d'observation où le faisceau d'électrons traverse l'échantillon à analyser (Cf. Figure 33). L'interaction entre les électrons et l'échantillon permet d'obtenir une image d'une grande résolution permettant notamment la visualisation des plans atomiques.

Les électrons qui traversent l'échantillon permettent deux types d'observation (Cf. Figure 35). Le faisceau transmis permet d'observer l'image de l'échantillon avec un contraste dépendant de la masse ou de l'épaisseur du matériau traversé et le faisceau diffracté permet d'observer l'image de diffraction du plan cristallin et ainsi de retrouver des informations cristallographiques tel que le paramètre de maille [12], [13].

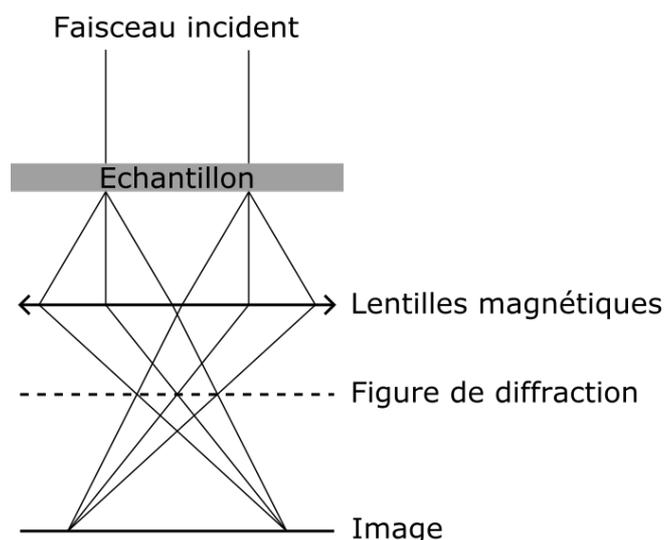


Figure 35 : Schématisation du chemin électronique dans un TEM.

Pour que le faisceau puisse traverser l'échantillon, celui-ci doit être préparé sous forme d'une fine lame de moins de 100nm. La plupart du temps, cette préparation s'effectue grâce à une sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam*, FIB). Afin de prévenir un endommagement de la surface de l'échantillon pendant la préparation, un dépôt protecteur est réalisé.

Durant cette thèse, les mesures TEM ont été réalisées afin de mesurer des couches de l'ordre de quelques nanomètres. L'équipement de TEM utilisé est un équipement Osiris de la société FEI permettant d'avoir une résolution spatiale de 0,5nm. Les échantillons sont protégés par une couche de tungstène et préparés par FIB Helios 3 de FEI. La Figure 36 représente une image TEM d'un échantillon d'AlGaN/AlN/GaN ainsi que sa figure de diffraction.

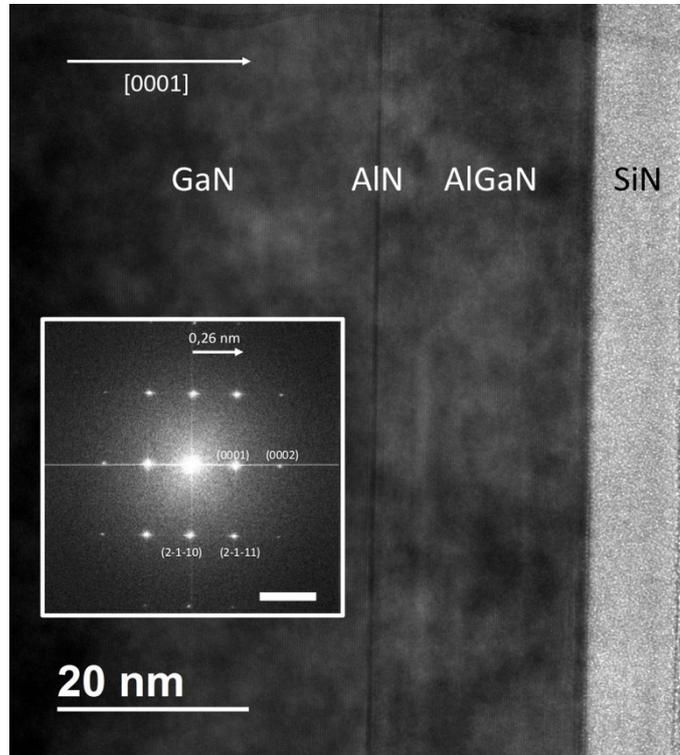


Figure 36 : Image TEM d'un échantillon d'AlGaN et sa figure de diffraction.

IV.D Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM) est une technique de caractérisation de surface permettant d'étudier la topographie de la surface et de mesurer sa rugosité.

La technique est basée sur la mesure des forces d'interaction entre un cantilever (aussi appelé levier) et l'échantillon [14]. Le cantilever vient balayer la surface grâce à une pointe à une de ses extrémités et grâce à des moteurs piézoélectriques de l'autre extrémité. Les interactions entre la pointe et la surface vont venir déformer le levier en torsion ou en déflexion. Ces déformations sont mesurées grâce à un système de laser et de photodiode et permet de mesurer le déplacement de la pointe et la force d'interaction en action (Cf. Figure 37).

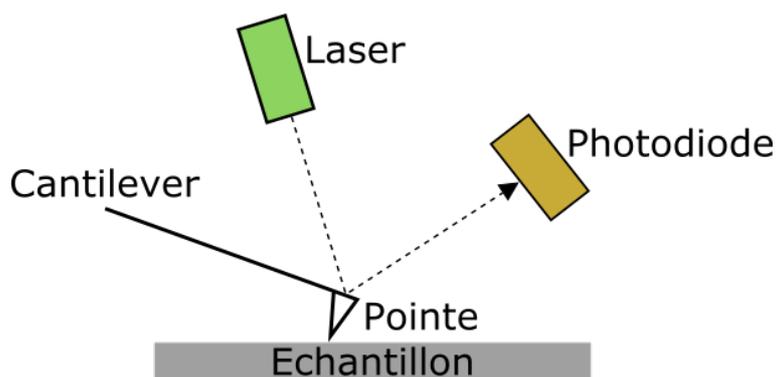
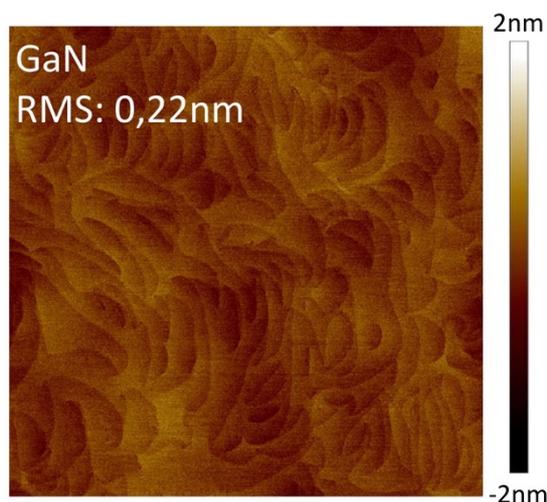


Figure 37 : Schématisation du fonctionnement d'un AFM.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement. Les deux principaux sont le mode « contact » et le mode « contact intermittent » ou « tapping ». Dans le mode « contact », la pointe est au contact avec la surface. Lorsque la topologie de l'échantillon évolue, la pointe détecte cette topologie et le cantilever se déforme pour la suivre. Ce mode peut engendrer l'usure rapide de la pointe et l'endommagement de la surface de l'échantillon. Dans le second mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée, proche de la fréquence de résonance. Les interactions avec la surface vont modifier cette fréquence et le cantilever devra modifier sa position pour retrouver la fréquence voulue. A chaque oscillation la pointe effleure la surface, ce qui minimise les risques d'endommagement.

Dans cette thèse, l'AFM a été utilisé pour caractériser la rugosité de surface des échantillons après gravure plasma. L'équipement utilisé est le FastScan de Bruker. Un mode oscillant « Peak Force » ou « Scan Asyst », similaire au mode « tapping », a été utilisé pour réaliser des images de $5 \times 5 \mu\text{m}$, suivant 512 lignes à une vitesse de scan de 1,95Hz. La Figure 38 présente un exemple d'image AFM d'un échantillon de GaN ayant une rugosité de surface de 0,22nm.

Figure 38 : Image AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ de GaN

IV.E Réflectométrie de rayons X (XRR)

La réflectométrie de rayons X (*X-Ray Reflectometry*, XRR) est une technique de caractérisation de couches minces et de multicouches permettant d'analyser leur épaisseur, leur densité électronique et leur rugosité de surfaces.

Le principe de cette technique est d'irradier un échantillon d'un faisceau de rayons X suivant un angle d'incidence rasante proche de l'angle critique de réflectivité totale (mesure réalisée entre 0° et 6°) (Cf. Figure 39). Les rayons X pénètrent dans la structure et se réfléchissent à chaque interface entre deux couches. Ces réflexions forment des franges d'interférence (appelées franges de Kiessig) qui sont analysées par un détecteur. Le faisceau incident est parallèle et la résolution angulaire est de $0,01^\circ$.

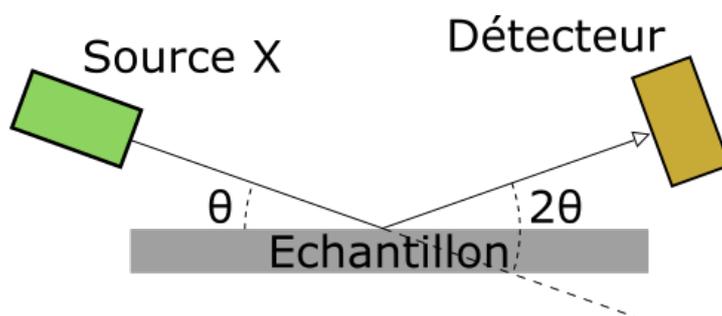


Figure 39 : Schématisation du fonctionnement d'un XRR.

La période des franges est caractéristique de l'épaisseur des couches, la pente de décroissance de l'intensité des franges est liée à la rugosité des interfaces, et la densité électronique des couches peut donc être déterminée à partir de l'angle critique de réflexion totale. La Figure 40 présente un exemple de spectre XRR d'une hétérostructure AlGaN/AlN/GaN.

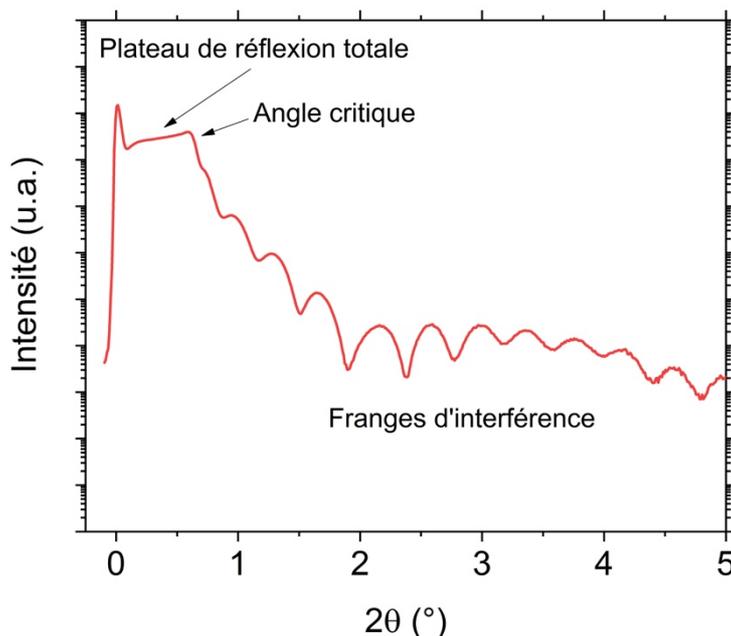


Figure 40 : spectre de réflectivité d'une hétérostructure AlGaN

Durant cette thèse, les mesures XRR ont été utilisées pour mesurer les épaisseurs des différentes couches présentes dans nos échantillons, notamment après gravure. Les équipements utilisés sont un équipement D8 Fabline de la marque Bruker avec une source de rayons X en cuivre et un

détecteur à scintillation, soit la plateforme automatique multi-caractérisation Empyrean de la marque Malvern Panalytical avec source de rayons X en cuivre et un détecteur ponctuel de type proportionnel.

IV.F Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier transform InfraRed spectroscopy*, FTIR) est une technique de caractérisation chimique de matériaux organiques et inorganiques. Elle est basée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement IR par l'échantillon. Une fois les données brutes obtenues, une transformée de Fourier est nécessaire pour les convertir en résultats spectraux [15].

L'échantillon est illuminé par un faisceau IR (entre 500 et 5000 cm^{-1}) et absorbe les rayons infrarouges correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques de ses liaisons chimiques. Le champ électrique de la lumière incidente excite cette vibration et crée par là-même une atténuation lumineuse de la fréquence de vibration de cette liaison chimique. En analysant le faisceau transmis à l'aide d'un spectromètre au travers de l'échantillon, la nature des liaisons chimiques peut être déterminée. Le signal enregistré est la transmittance, c'est-à-dire l'intensité du faisceau transmis I divisée par l'intensité du faisceau incident I_0 en fonction du nombre d'onde. Le spectre d'absorbance A est alors calculé par la formule $A = -\log T$. Grâce à la loi de Beer-Lambert, les aires des pics d'absorbances sont proportionnelles à la concentration des liaisons correspondantes. La Figure 41 présente un exemple de spectre d'absorbance obtenue pour une caractérisation FTIR de résine.

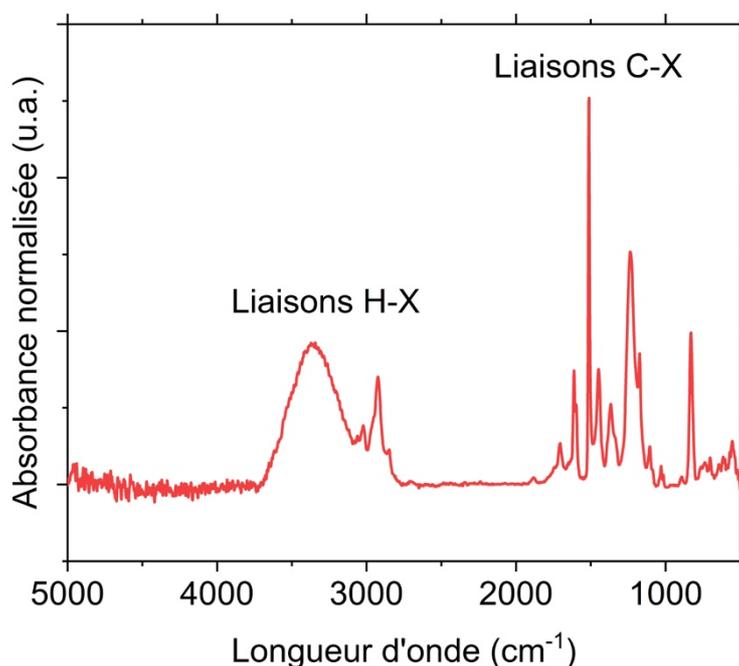


Figure 41 : Spectre d'absorbance normalisé en épaisseur d'un échantillon de résine.

Durant cette thèse, une étude FTIR a été menée sur deux matériaux, le SiN et la résine, pour déterminer l'influence des plasmas sur leur composition chimique. Les mesures FTIR ont été réalisées sur un spectromètre IFS55 de la marque Bruker ayant une source thermique Globard à base de carbure de silicium. Les spectres sont normalisés en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

IV.G Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (*X-Ray Diffraction*, XRD) est une technique d'analyse de la cristallographie des matériaux, basée sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins. Elle donne des informations sur les structures du cristal ainsi que la cristallinité et les défauts des cristaux.

Les rayons X monochromatiques et parallèles interagissent avec la surface du cristal et sont diffractés dans une direction donnée suivant le plan cristallin irradié [16], [17]. Un pic de diffraction est observé à chaque fois que les rayons X diffractés forment des interférences constructives. Cela se produit à des angles particuliers remplissant les conditions de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

où n est un entier, λ la longueur d'ondes des rayons incidents, d la distance entre deux plans cristallins et θ l'angle d'incidence des rayons X. L'angle pour lequel le rayon X est dévié est égal à θ et est caractéristique de la distance inter-plan d (Cf. Figure 42). En connaissant la longueur d'onde du rayon incident et en mesurant l'angle θ , les dimensions de la maille cristalline peuvent être calculées. L'intensité des pics dépend de la proportion des plans cristallins présents.

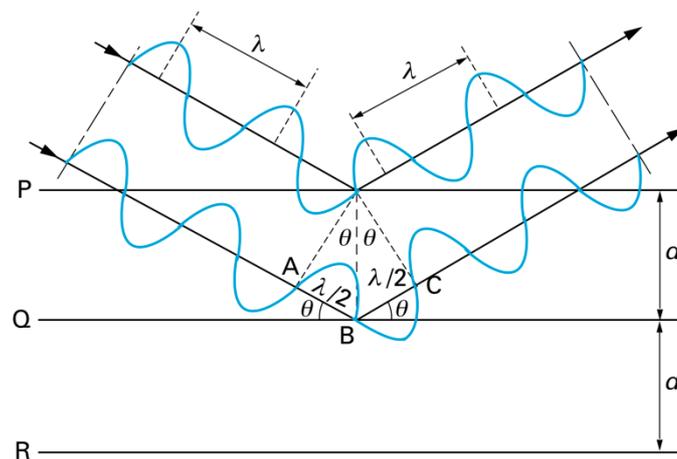


Figure 42 : Schématisation de la diffraction de rayons X par un plan cristallin[16].

Dans cette thèse, une étude DRX a été menée afin de mesurer la proportion de cristallinité d'échantillons après gravure. L'équipement utilisé est la plateforme automatique multi-caractérisation Smartlab de la marque Rigaku avec une source de rayons X en cuivre et un détecteur ponctuel de type proportionnel.

V. Logiciel de simulation SRIM

Pour compléter les résultats expérimentaux, des simulations d'implantations ont été effectuées grâce au logiciel SRIM (*Stopping Range of Ions in Matter*). Ce logiciel libre a été développé par Ziegler *et al.* en 1985 [18] puis plusieurs fois mis à jours depuis. Ce logiciel est basé sur la méthode Monte Carlo pour simuler la pénétration d'un ion de nature et d'énergie données dans une cible choisie. Une approche de type *Binary Collision Approximation* est utilisée pour assimiler la trajectoire de l'ion incident à une succession de collisions binaires ion-atome.

Le matériau cible est décrit par sa stœchiométrie, sa densité et trois énergies caractéristiques :

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

La stœchiométrie et la densité sont entrées manuellement dans le logiciel alors que les énergies sont données par SRIM. Le logiciel ne prend pas en compte l'orientation cristalline du matériau ni les réactions chimiques qui pourraient survenir. Il ne prend donc pas en compte les effets de canalisation pouvant survenir. Il est aussi bon de noter que l'endommagement du matériau est ignoré pendant les simulations : chaque ion est envoyé sur une surface vierge.

Le mode de calcul utilisé durant cette thèse est le mode *Detailed Calculation with Full Damage Cascades*. Il permet de calculer les profils d'implantation ainsi que les trajectoires des ions incidents et des atomes déplacés lors de chocs ion-atome. La Figure 43 présente les résultats d'une simulation d'implantation d'argon à 400eV dans un AlGaN 20%. Le graphique de gauche présente les trajectoires des 10000 ions implantés ainsi que les collisions en cascade qu'ils ont créées. Le graphique du centre présente le profil d'implantation de l'argon et le graphique de droite présente le profil des atomes de l'AlGaN qui ont été déplacé de leurs sites d'origines durant l'implantation.

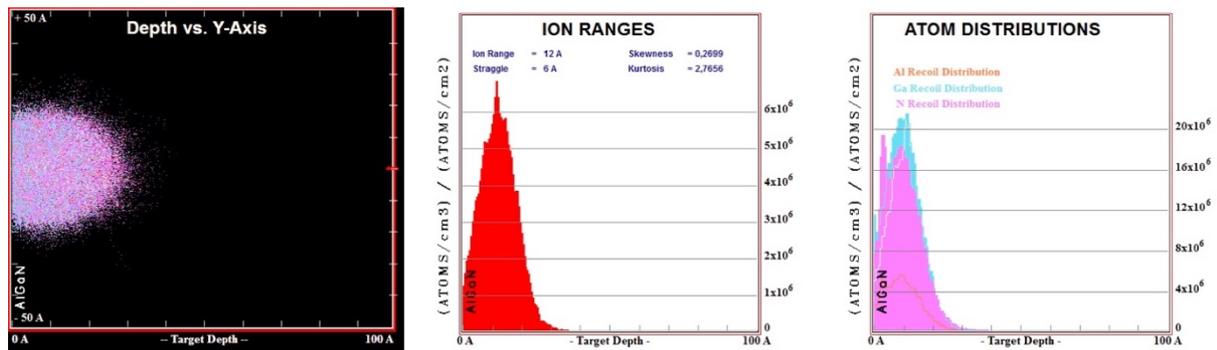


Figure 43 : Simulation d'implantation d'Ar à 400eV dans un AlGaN 20%. A gauche, les trajectoires des ions implantés et des atomes déplacés. Au milieu, le profil d'implantation de l'argon. A droite, le profil des atomes déplacés de leurs sites d'origine.

Les matériaux simulés durant cette thèse sont du GaN de densité $6,11 \text{ g.cm}^{-3}$ ou de l'AlGaN 20% de densité 6 g.cm^{-3} , implantés avec 10000 ions He, H, F, C, Ar ou encore O ayant des énergies allant de 15 à 400eV. Ces simulations ont permis d'évaluer les profils d'implantation, les épaisseurs maximales implantées par les ions ainsi que le nombre d'atomes déplacés de leurs sites d'origine. A cause de la non prise en compte de la cristallinité et des effets de canalisation, les profondeurs implantées simulées peuvent être largement sous-estimées par rapport à la réalité. Les tendances observées resteront néanmoins valables.

VI. Bibliographie

- [1] K. A. Reinhardt and W. Kern, Eds., *Handbook of silicon wafer cleaning technology*, 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew, 2008.
- [2] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*. 2005.
- [3] J. Lehmann, “Caractérisation électrique d’hétérostructures AlGa_N/Ga_N pour des applications de puissance,” thesis, Grenoble Alpes, 2015.
- [4] C. Leroux and J. LEHMANN, “Procédé de mesure de la résistance d’une couche conductrice recouverte,” EP3023799A1, 25-May-2016.
- [5] J. Lehmann *et al.*, “Novel sheet resistance measurement on AlGa_N/Ga_N HEMT wafer adapted from four-point probe technique,” presented at the IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures, 2015, vol. 2015-May, pp. 163–168.
- [6] G. Hollinger, “Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS,” *Tech. Ing. Tech. Anal.*, vol. TIP630WEB, no. P2625, Apr. 1986.
- [7] J. F. Moulder and J. Chastain, Eds., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Update. Eden Prairie, Minn: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [8] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176, 1994.
- [9] F. Gonzalez-Posada *et al.*, “Surface cleaning and preparation in AlGa_N/Ga_N-based HEMT processing as assessed by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6185–6190, May 2007.
- [10] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - Images, applications et développements,” *Tech. Ing. Tech. Anal.*, vol. TIP630WEB, no. P866, Mar. 2013.
- [11] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement,” *Tech. Ing. Tech. Anal.*, vol. TIP630WEB, no. P865, Mar. 2013.
- [12] M. Karlik and B. Jouffrey, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images,” *Tech. Ing. Étude Propr. Métaux*, vol. TIP551WEB, no. M4135, Sep. 2008.
- [13] M. Karlik and B. Jouffrey, “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction,” *Tech. Ing. Étude Propr. Métaux*, vol. TIP551WEB, no. M4134, Jun. 2008.
- [14] J.-C. Rivoal and C. Frégnigny, “Microscopie à force atomique (AFM),” *Tech. Ing. Mes. Tridimensionnelles États Surf.*, vol. TIB409DUO, no. r1394, Jun. 2005.
- [15] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, and C. Carteret, “Spectrométrie d’absorption dans l’infrarouge,” *Tech. Ing. Tech. Anal.*, vol. TIP630WEB, no. P2850, Dec. 2012.
- [16] N. Broll, “Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X,” *Tech. Ing. Tech. Anal.*, vol. TIP630WEB, no. P1080, Apr. 1996.
- [17] B. Jouffrey and R. A. Portier, “Diffraction dans les métaux et alliages : conditions de diffraction,” *Tech. Ing. Étude Propr. Métaux*, vol. TIP551WEB, no. M4126, Jun. 2007.

-
- [18] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*, D. A. Bromley, Ed. Boston, MA: Springer US, 1985, pp. 93–129.

Chapitre III - Étude des mécanismes de dégradation de l'AlGaN lors de l'ouverture de la passivation en nitrure de silicium

Lors de la réalisation d'un dispositif de puissance, diode ou MOS-HEMT, deux étapes de gravure interviennent : la gravure de la passivation SiN par un plasma fluorocarboné puis la gravure de l'hétérostructure AlGaN/GaN par un plasma chloré. L'état de l'art effectué dans le chapitre I a permis de mettre en évidence que les sources de dégradations électriques par les étapes de gravure sont nombreuses et qu'il est nécessaire de les étudier pour comprendre leurs mécanismes de formation afin de pouvoir les éviter. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étape de gravure de la passivation SiN au-dessus de l'hétérostructure et aux dégradations électriques que le plasma fluorocarboné induit. Cette étude servira de véhicule test. Les mécanismes qui seront mis en valeur seront transférables aux gravures du GaN par plasma chloré. Cette étude servira de base pour les chapitres suivant afin de développer de nouveaux procédés pour l'étape de gravure AlGaN/GaN.

L'étude des mécanismes de dégradation au travers du prisme de la gravure de la passivation SiN présente quatre intérêts :

- Le retrait de la couche de SiN permet de libérer l'hétérostructure AlGaN/AlN/GaN. Des mesures de résistances du 2DEG peuvent alors directement être réalisées afin d'évaluer les dégradations électriques induites pas le plasma, sans perturbation due à la présence d'autres couches.
- La chimie fluorocarbonée utilisée pour la gravure plasma du SiN permet d'avoir une certaine sélectivité avec la couche d'AlGaN. Typiquement, une chimie à base de CF_4 avec des paramètres plasma comparables à ceux utilisés au cours de notre étude présente une sélectivité de 1:37 entre l'AlGaN et le SiN. Le SiN se grave donc 37 fois plus vite que l'AlGaN. L'application de sur-gravure permet donc d'être sûr du retrait complet du SiN sans que la gravure ne soit accompagnée de l'amincissement de l'AlGaN.
- La gravure du SiN est une gravure étudiée et maîtrisée en microélectronique. Il existe plusieurs techniques de gravure, humide ou sèche, qui peuvent être comparées afin de mieux comprendre l'impact des différentes contributions présentes dans le plasma.
- D'un point de vue de l'architecture, la gravure du SiN avec arrêt sur l'AlGaN est intéressante à étudier car, lors de la réalisation des contacts d'un MOS-HEMT, les flancs de gravure ne sont pas parfaitement droits. Ils présentent donc une pente révélant un AlGaN ayant subi les gravures SiN puis GaN. Cet AlGaN résiduel présente les dégradations emmagasinées lors de ces gravures successives, dégradant les caractéristiques du 2DEG contacté (Cf. Figure 44). De plus, certains empilements de transistors ne présentent pas de gravure AlGaN/GaN pour la réalisation des contacts et de la grille. La maîtrise de la gravure SiN et des défauts qu'elle induit y est donc primordiale.

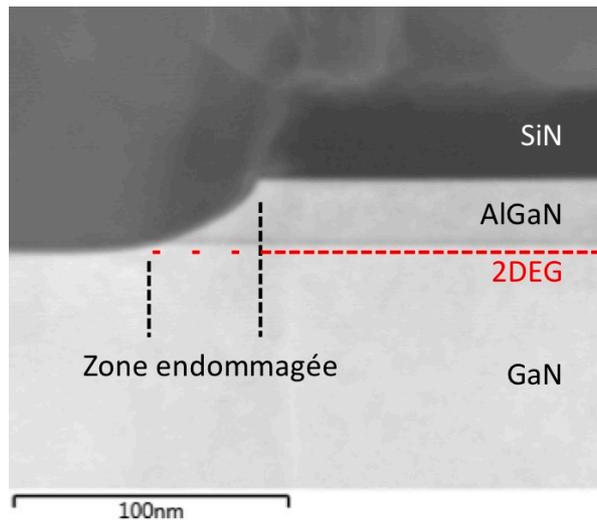


Figure 44 : Image MEB d'un contact après gravure SiN et AlGaN/GaN présentant une forte pente dans l'AlGaN.

Ce chapitre débute par une étude de la recette standard de la gravure SiN. Après une évaluation de cette recette, nous étudions l'influence de chacun des gaz qui la compose. L'effet néfaste de l'hélium est ainsi souligné. Ensuite l'étude des paramètres plasma continue en s'intéressant à l'influence de l'énergie du bombardement des ions et à l'influence de la sur-gravure appliquée. L'impact du masque utilisé est lui aussi étudié dans cette partie. Durant ces études, des caractérisations physiques et chimiques sont réalisées afin de comprendre les mécanismes des dégradations mises en œuvre. Ces études permettent d'observer des dégradations physiques et chimiques qui jouent un rôle dans les dégradations électriques. Le bombardement ionique énergétique et l'implantation profonde d'éléments seront notamment soulignés comme facteurs dégradants. Une étude complémentaire sur la décomposition des composantes physique et chimique du plasma est menée. On y compare les dégradations électriques après retrait du SiN par gravure physique ou chimique. L'intérêt est d'avoir l'impact de ces deux méthodes prises séparément afin de mieux comprendre ce qu'il se passe quand elles sont toutes les deux présentes pendant la gravure plasma. On verra que la gravure physique implique une forte augmentation de la dégradation électrique. Finalement, grâce à l'ensemble de ces études, nous proposons un modèle synthétisant les observations des mécanismes de dégradation effectués.

Il est à noter que pour nos études des mécanismes de dégradation durant la gravure SiN par plasma fluorocarboné, deux types d'empilements sont utilisés. L'étude des paramètres plasma et l'étude complémentaire utilise des plaques SiN 10nm/AlGaN 24nm 23%/AlN <1nm/GaN 1,8µm/buffer/Si (1-1-1), sans motif. L'étude sur l'influence du masque utilise des plaques AlGaN 24nm 23%/AlN <1nm/GaN 1,8µm/buffer/Si (1-1-1), sans motif. Ces empilements et ces matériaux épitaxiés sont identiques à ceux utilisés sur les lots préindustriels afin d'avoir les mêmes réponses vis-à-vis des gravures (Cf. Chapitre II -I.A). Les essais sont réalisés par quart de plaque afin d'optimiser leur nombre. Lors de la gravure, un quart de la plaque est exposé au plasma alors que les trois autres sont protégés par un cache. Lors de la gravure suivante, les caches sont déplacés pour recouvrir le quart venant d'être gravé et en découvrir un autre. Les caches utilisés sont soit en résine soit en SiN, selon les utilisations et sont précisés le temps venu. L'équipement de gravure utilisé est la Centura d'Applied Materials (Cf. Chapitre II -II.A).

I. Etude de l'impact électrique des paramètres plasma

Pour comprendre l'influence du plasma fluorocarbonné sur nos matériaux et pour diminuer son impact, nous allons étudier les dégradations électriques en fonction de différents paramètres plasma. Le but est de déterminer des tendances de dégradation en fonction de paramètres propres au plasma ou à l'architecture, puis de comprendre l'origine de ces dégradations grâce à des caractérisations.

Pour cela, quatre paramètres vont être étudiés :

- La chimie du plasma, en partant de la recette standard et en travaillant sur les gaz utilisés (partie I.A) ;
- L'énergie des ions, en travaillant sur le bias (partie I.B) ;
- La dose de dégradation induite, en modifiant le temps de sur-gravure (partie I.C) ;
- L'influence du masque de gravure, en modifiant le matériau utilisé (partie I.D).

Pour chaque paramètre, la première étape consistera à évaluer les dégradations électriques en fonction de l'évolution du paramètre étudié afin de déterminer une tendance. Les échantillons seront ensuite caractérisés afin de comprendre les raisons de la dégradation électrique. L'étude de chaque paramètre se conclura par une discussion expliquant les dégradations électriques en fonction des paramètres étudiés.

Les dégradations électriques sont évaluées par mesure de la résistance (R_{sheet}) du gaz électronique bi-dimensionnel (2DEG) directement après la gravure. Les valeurs de résistances présentées le sont relativement au R_{sheet} de référence de l'empilement post-épitaxie :

$$R_{sheet} \text{ relatif} = \frac{R_{sheet} \text{ échantillon}}{R_{sheet} \text{ référence}} \geq 1$$

Durant cette étude des paramètres plasma, les plaques ont été gravées par quart. Le cache utilisé pour protéger les zones à ne pas graver est un substrat silicium recouvert d'un dépôt résine (résine M78Y épaisse de 800nm). Ce matériau a été choisi pour rester au plus près de l'architecture des lots préindustriels sur lesquels la gravure du SiN s'effectue avec un masque résine. Une fois le quart de plaque gravé, le cache est décalé pour couvrir la zone gravée et découvrir un nouveau quart.

L'empilement des plaques gravées est SiN 10nm/Al_{0,22}Ga_{0,78}N 24nm/AlN <1nm/GaN 1,8µm/buffer/Si (1-1-1), sans motif. La détection de fin de gravure s'effectue par spectroscopie d'émission optique (OES pour *Optical Emission Spectroscopy*).

I.A Etude de la dégradation électrique en fonction des gaz

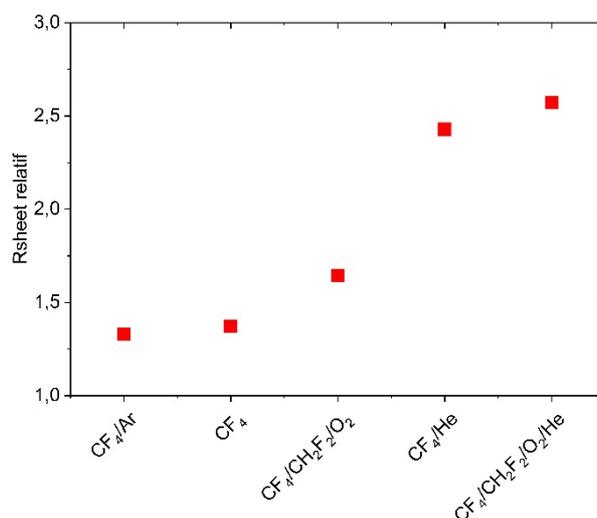
Pour étudier l'influence des gaz sur les dégradations électriques, le procédé standard pour la gravure du SiN en électronique de puissance a servi de base. La recette de ce procédé est présentée dans le Tableau 8. Il est composé de quatre gaz dont deux fluorocarbonés pour apporter des éléments fluor lors de la gravure, d'oxygène pour maîtriser la formation de polymère de gravure et d'hélium afin de diluer et d'uniformiser le plasma. Cette chimie va être testée en ajoutant les gaz les uns après les autres afin d'évaluer l'impact électrique de chacun. Pour tous les tests, une même sur-gravure est appliquée et représente 20% du temps de gravure de la passivation.

Gaz	Puissance source	Bias	Pression	Ratio de flux	Sur-gravure
CF ₄ /CH ₂ F ₂ /O ₂ /He	400W	100V	32mT	1/2/1/4	20%

Tableau 8 : Recette du procédé de gravure SiN standard.

I.A.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction des gaz

La Figure 45 présente les valeurs de R_{sheet} relatif après une gravure du procédé complet et du procédé avec seulement certains gaz. Pour des chimies simples comme CF₄/Ar et CF₄, la dégradation est limitée car elle augmente seulement entre 30% et 40%. Avec l'ajout de chimie fluorocarbonée plus complexe, CH₂F₂, et d'oxygène, la dégradation augmente légèrement de 60%. Enfin, lorsque de l'hélium est ajouté au plasma, la dégradation augmente cette fois-ci fortement de plus de 140% pour atteindre une valeur comparable à la gravure avec le panel de chimie complet. La majorité des dégradations électriques mesurées provient donc de l'ajout de l'hélium dans le plasma. Au second ordre, l'ajout d'hydrogène et d'oxygène dans le plasma a un impact limité.

Figure 45 : Valeurs de R_{sheet} d'échantillons AlGaN/AlN/GaN après gravure de la passivation SiN en fonction des chimies de gravures. La valeur de R_{sheet} est relative à la valeur de la référence.

Afin de comprendre en quoi les différents gaz induisent des dégradations électriques, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie photoélectronique à rayon-X (XPS).

I.A.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS

Pour comprendre les modifications induites par les différents gaz et pour pouvoir identifier celles responsables des dégradations électriques, la stœchiométrie des échantillons a été caractérisée par XPS ex-situ avec une source Mg.

Pour cette étude, la déconvolution des pics a principalement été effectuée au regard des travaux de Gonzalez-Posada *et al.* [1] tout en s'appuyant sur d'autres publications [2]–[6]. La Figure 46 représente des spectres Ga3d, Al2p, N1s, O1s et F1s de l'AlGaN après les gravures SiN par différentes chimies de plasma. Les spectres Ga3d sont décomposés en trois doublets positionnés en $19,36 \pm 0,07\text{eV}$, en $20,12 \pm 0,06\text{eV}$ et en $21,02 \pm 0,04\text{eV}$, correspondant respectivement aux liaisons Ga-N, Ga-O et Ga-F. Pour les spectres Al2p, trois doublés sont identifiés. Les déconvolutions positionnées en $73,50 \pm 0,05\text{eV}$, en $74,91 \pm 0,08\text{eV}$ et en $75,79 \pm 0,11\text{eV}$ sont assignées respectivement aux liaisons Al-N, Al-O et Al-F. Sur les spectres N1s, trois composantes sont observées à $396,99 \pm 0,02\text{eV}$, à $398,05 \pm 0,09\text{eV}$ et à $400,32 \pm 0,25\text{eV}$. La première composante

correspond aux liaisons N-(Ga, Al) et les deux autres à des liaisons N-O, pour différents degrés d'oxydation. La déconvolution des spectres O1s est plus difficile et le positionnement des pics peuvent différer selon les états d'oxydation des éléments. Trois composantes sont observées en $530,99 \pm 0,14\text{eV}$, en $532,37 \pm 0,12\text{eV}$ et en $534,16 \pm 0,14\text{eV}$, et sont assignés aux liaisons O-Ga, O-Al et O-N. Enfin, les spectres F1s sont décomposés en deux composantes en $686,37 \pm 0,10$ et $684,89 \pm 0,09\text{eV}$ pour les liaisons F-Al et F-Ga.

Les spectres ne présentent pas de décalages en énergie significatifs en fonction des chimies de plasma utilisées. Néanmoins des différences sont présentes dans les ratios entre les différentes composantes, notamment pour les pics Al2p et F1s qui présentent les plus grandes variations. Ainsi, le spectre Al2p après une gravure CF₄ présente une composante Al-F plus importante que les spectres des autres chimies. Les spectres des chimies CF₄/He et CF₄/CH₂F₂/O₂/He présentent des enveloppes privilégiant les composantes Al-O. Pour les spectres F1s, l'échantillon après gravure par CF₄ présente une composante F-Al plus forte en comparaison aux autres spectres.

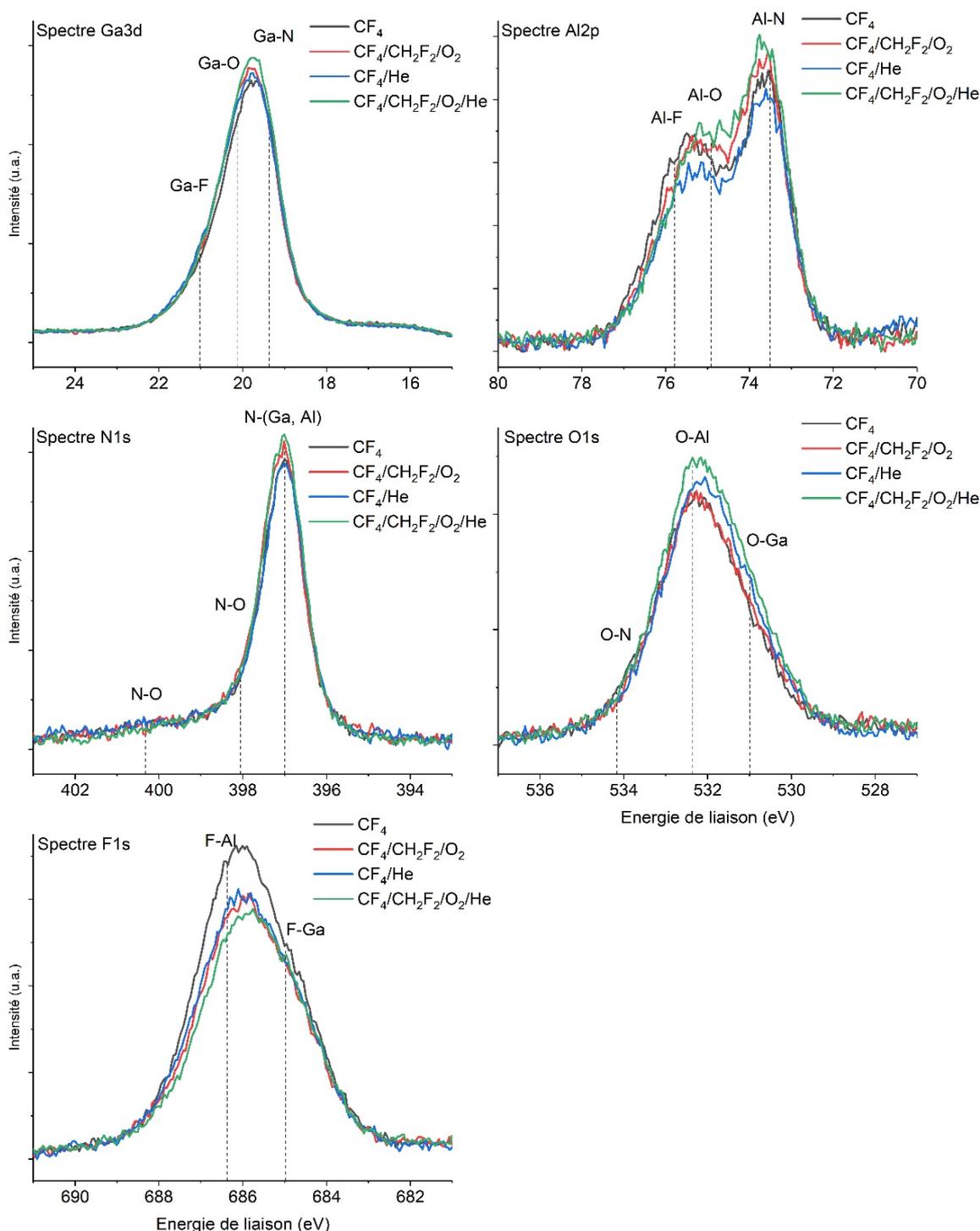


Figure 46 : Spectres Ga3d, Al2p, N1s, O1s et F1s d'échantillons AlGaN après gravure de la passivation SiN en fonction des chimies du plasma, mesurés par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

La Figure 47 présente les compositions chimiques des échantillons après gravure en fonction des chimies de plasma étudiées, calculées par intégration de l'air du spectre de chaque élément. A titre de comparaison, un échantillon AlGaN nu, c'est-à-dire sans passivation, est analysé. Une différence structurale existe entre un AlGaN sans passivation et un AlGaN passivé pendant l'épitaxie [7]. La présence de passivation stabilise l'AlGaN, une différence stœchiométrique en surface peut aussi être envisagée. Malheureusement, l'épaisseur de SiN et la présence abondante

d'azote empêche d'effectuer une mesure claire de la composition de surface de l'AlGaIn sous la passivation. C'est pourquoi, malgré les incertitudes, un AlGaIn nu sera utilisé pour la comparaison.

La comparaison des échantillons post gravure à l'AlGaIn nu met en évidence la forte déplétion en azote par le plasma. De 36,8%, le pourcentage de d'azote diminue jusqu'à 20,5% en moyenne. L'échantillon de référence présente aussi plus de 10% d'oxygène et moins de 4% de fluor en surface. La présence de l'oxygène est due à l'oxyde natif de surface. Le fluor peut être une contamination provenant de la manipulation des échantillons. Après les plasmas, les concentrations en Ga, Al et N, en fonction des chimies, restent similaires autour de 24,90%, 13,42% et 20,48%, respectivement. La concentration en F présent en surface est la plus importante à 24,88% avec la chimie CF₄. Cette incorporation diminue à 21,81% avec l'ajout de CH₂F₂/O₂ dans le plasma et à 22,6% avec l'ajout d'He avec le CF₄. Le taux le plus bas est situé à 19,79% avec l'utilisation de la recette standard complète, soit plus de 5% en dessous du taux mesuré avec seulement du CF₄ dans le plasma. Finalement, la concentration en oxygène est similaire pour les quatre échantillons, allant de 17,82% pour la chimie CF₄ à 19,88% pour les chimies présentant de l'He. La chimie présentant de l'O₂ sans He se situe entre les deux valeurs à 18,14%.

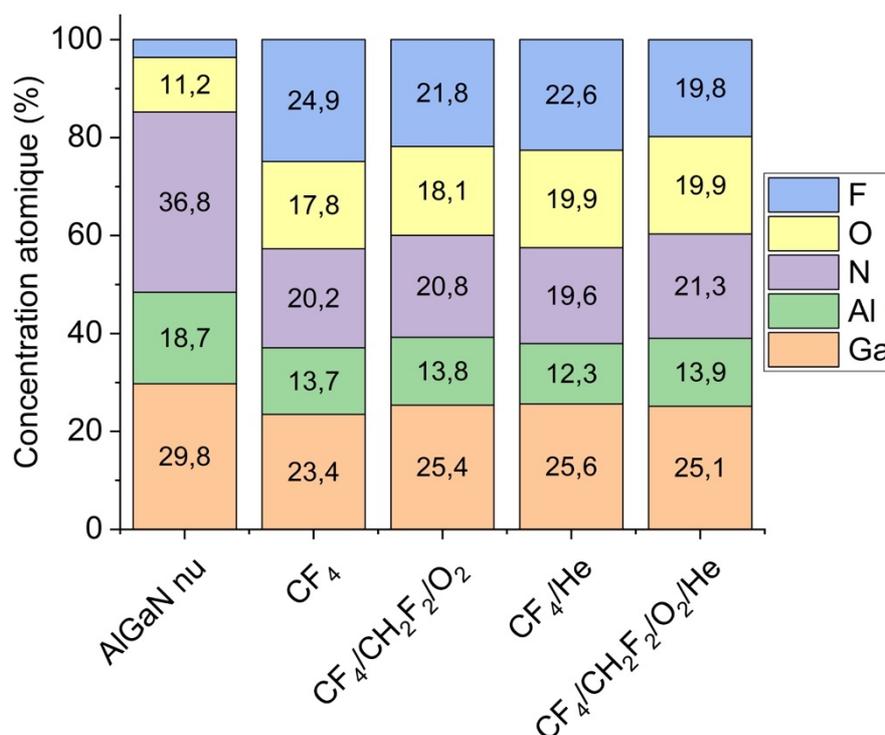


Figure 47 : Composition chimique de surface d'échantillons d'AlGaIn après gravure de la passivation SiN en fonction des chimies du plasma, mesurée par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

Une première observation est que les échantillons présentent tous une déplétion en azote. Le rapport N/(Al+Ga) est initialement proche de 80%, indiquant que l'AlGaIn est proche d'être constitué pour moitié d'azote et pour moitié d'aluminium et de gallium. Après gravure, ce rapport tombe à un peu plus de 50%. L'azote n'est donc plus le composant majoritaire devant l'aluminium et le gallium. Cette déplétion est le résultat d'une gravure préférentielle des atomes d'azote par le plasma. Ce phénomène s'explique par la faible masse de cet élément et par la volatilité des produits de réaction azotés [8]. De plus, après plasma, l'oxydation de surface est augmentée. Cette augmentation peut être due à plusieurs facteurs. Pour la chimie CF₄/He, à cause de l'absence d'O₂

parmi les gaz du plasma, la présence d'oxygène est due soit à une contamination provenant des parois du réacteur, soit à une oxydation due à la remise à l'air après la gravure. La déplétion d'azote observée précédemment participe à cette oxydation en laissant des liaisons pendantes de Ga qui réagissent facilement avec l'oxygène ambiant [9].

La comparaison de ces modifications stœchiométriques aux résultats de R_{sheet} ne permet pas de dégager de tendance. La valeur de résistance augmente avec l'ajout de gaz et particulièrement avec l'ajout d'He. La composition chimique, quant à elle, ne montre pas de modification significative dans ce sens. Il est à noter que le R_{sheet} augmente alors que l'incorporation de fluor diminue. Cette observation n'est pas en accord avec les résultats présents dans la littérature (Cf. Chapitre I -V.A.2).

Les résultats des caractérisations stœchiométriques n'apportent pas de raisons majeures permettant d'expliquer les dégradations électriques observées lors des mesures R_{sheet} . Le changement de composition chimique durant la gravure plasma, et notamment l'incorporation de fluor, n'est pas le facteur principal responsable de la résistance du 2DEG. D'autres sources de dégradation doivent donc être recherchées afin de comprendre en quoi l'ajout d'hélium dans le plasma favorise l'augmentation du R_{sheet} . C'est ce qui est fait dans les sections présentées ci-dessous.

I.A.3 Caractérisation du spectre UV du plasma

Kawakami *et al.* [10] ont étudié l'influence des UV lors de la gravure de l'AlGaIn par des plasmas à base de CF_4 . Ils ont montré que la présence d'UV modifie la composition chimique de surface en augmentant la déplétion d'azote et modifiant l'incorporation de fluor, qu'elle induit des migrations de sites vacants dans la couche d'AlGaIn et qu'elle favorise la rugosité de surface. Les UV ont donc un impact sur la couche d'AlGaIn lors de la gravure plasma et peuvent ainsi dégrader les caractéristiques électriques du 2DEG. En caractérisant les spectres UV de nos plasmas, nous pouvons comparer leur intensité afin de voir si l'ajout d'hélium augmente la proportion d'UV dans le plasma, ce qui pourrait expliquer les dégradations électriques observées.

La Figure 48 présente les spectres UV des plasmas à base de CF_4 et de CF_4/He . Les deux spectres sont peu différents. Le spectre du plasma CF_4/He présente un pic à 389nm, assigné à l'hélium, qui correspond à une énergie de photon d'environ 3eV. Cette énergie reste faible si on la compare à l'énergie d'une liaison Ga-N, d'environ 9eV, ou à l'énergie des ions pendant la gravure standard, d'environ 115eV. Le reste du spectre est semblable à celui du CF_4 seul, en intensité et en présence de pic.

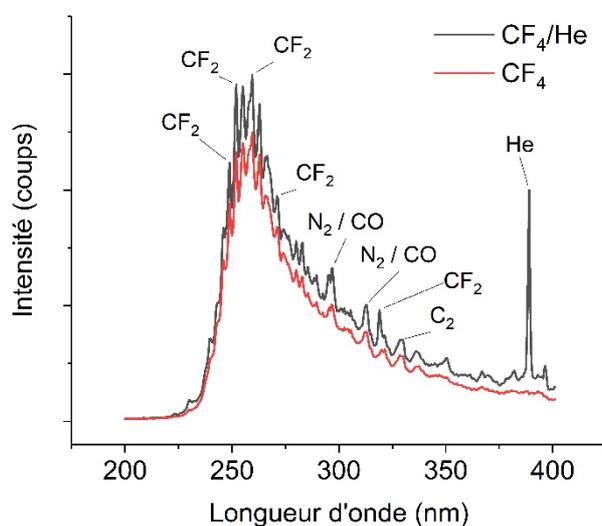


Figure 48 : Spectres UV d'un plasma CF_4/He et CF_4 , observés par spectrométrie optique.

Ces observations ne permettent pas de mettre en valeur une différence significative entre les deux spectres. L'intensité des UV est sensiblement la même pour les deux plasmas et l'ajout d'hélium avec le CF_4 n'est pas critique de ce point de vue. L'augmentation des dégradations électriques observées avec les plasmas présentant de l'hélium n'est donc pas lié à l'action des UV durant la gravure.

I.A.4 Simulation d'implantation d'ions dans l'AlGaN

Afin de mieux comprendre l'interaction des ions pendant le bombardement ionique avec la surface de l'AlGaN, des simulations d'implantations d'ions ont été effectuées afin d'évaluer la distribution et la profondeur d'implantation.

La Figure 49 présente la profondeur maximale d'implantation d'ions présents dans les chimies de plasma dans une couche d'AlGaN amorphe (22% d'aluminium). Les éléments carbone, fluor et oxygène pénètrent peu profondément, jusqu'à 27Å au maximum pour le carbone. Au contraire, l'hélium et l'hydrogène pénètrent plus profondément jusqu'à 53Å et 94Å.

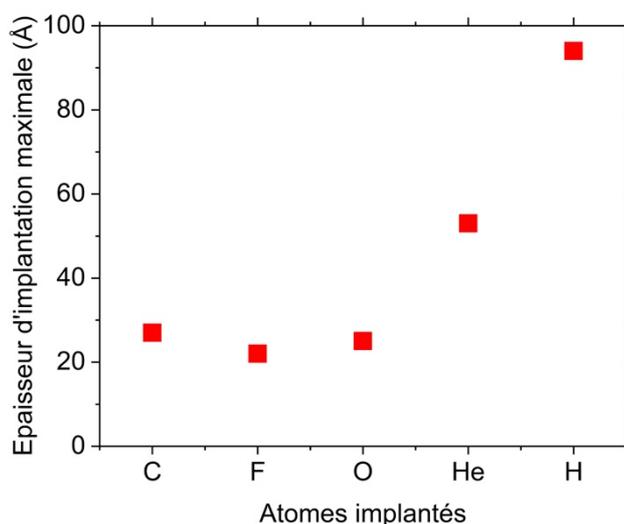


Figure 49 : Simulation de l'épaisseur maximale d'implantation dans une couche d'AlGaN amorphe en fonction des ions implantés. Simulations réalisées sur SRIM, pour 10000 atomes incidents avec une énergie de 100eV.

L'hélium et l'hydrogène, étant des atomes plus petits et de plus faible masse que les atomes de carbone, d'oxygène et de fluor, pénètrent plus profondément dans la couche d'AlGaN. Ces ions positifs s'implantent et peuvent se stabiliser dans un site interstitiel. Ils vont alors constituer des charges fixes dans la maille de l'AlGaN, former des pièges pour des électrons libres ou compenser des états donneurs natifs [11]–[13]. De plus, sur le chemin d'implantation, ils favorisent la formation de défauts. La profondeur d'implantation peut être exacerbée par l'orientation cristalline de la couche d'AlGaN. En effet, l'AlGaN étant hexagonal, la surface présente des colonnes dans lesquelles des phénomènes de canalisation peuvent être observés [14].

La couche implantée plus importante et le phénomène d'implantation de charges expliquent l'augmentation de la dégradation électrique lors de l'utilisation de l'hélium. Elle est moins visible lors de l'utilisation du gaz CH_2F_2 car ce gaz est présent en plus faible quantité (50sccm contre 100sccm pour l'He) et l'hydrogène présent n'est pas complètement dissocié. Les molécules hydrogénées forment des ions de taille plus importante avec le carbone et le fluor.

Pour résumer, lors de la gravure standard de la couche de passivation SiN utilisant un plasma de $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{O}_2/\text{He}$, une forte dégradation de la résistance du canal électronique est observée.

Il a été mis en évidence que l'utilisation d'hélium est responsable de cette dégradation. En effet, par sa faible taille, l'hélium s'implante plus profondément dans l'AlGaIn, augmentant l'épaisseur de la couche modifiée physiquement, pour se stabiliser sous forme de charges fixes ou de pièges. Si l'on veut améliorer les procédés de gravure de la passivation SiN, l'hélium est donc un gaz à proscrire dans les plasmas pour diminuer les dégradations électriques de l'hétérostructure AlGaIn/GaN. Aucun lien clair entre les modifications chimiques, avec notamment l'incorporation du fluor, et l'augmentation des dégradations électriques, n'a été mis en valeur durant cette étude.

Cette étude menée sur l'incorporation de l'hélium a permis le dépôt d'un brevet sur le développement d'un procédé de gravure à partir d'un plasma d'hélium, suivi d'un recuit [15]. En effet, une étude, non présentée dans ce manuscrit, a montré qu'un recuit après une gravure plasma à base d'hélium permettait de désorber les ions implantés et de récupérer les propriétés électriques initiales.

L'étude de l'influence des gaz sur les dégradations a affirmé l'impact de certains gaz dans le plasma. Dans les études suivantes, la chimie des gaz est alors limitée à l'utilisation d'un seul gaz afin de diminuer le nombre de facteur pouvant intervenir sur la dégradation électrique. Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact de l'énergie des ions pendant la gravure plasma du SiN.

I.B Étude de la dégradation électrique en fonction du bias

L'évaluation de l'impact de l'énergie du bombardement ionique durant la gravure plasma est réalisée au travers de l'étude de la tension d'accélération. La tension d'accélération, aussi appelée bias, est un paramètre géré par l'équipement de gravure qui permet d'augmenter ou de diminuer l'accélération des ions vers le substrat : plus la tension est élevée, plus l'ion est accéléré et acquiert de l'énergie. Ainsi, le bias permet de gérer l'énergie des ions lors du bombardement ionique. Bien que le bias appliqué au porte substrat pour attirer les ions soit négatif, il sera donné en valeur absolue. La recette de gravure utilisée est basée sur la recette standard décrite dans le Tableau 8. Néanmoins, les gaz utilisés ont été réduits au seul CF₄ afin de limiter le nombre de paramètres. La recette utilisée est présentée dans le Tableau 9. Pour tous les tests, une même sur-gravure est appliquée et représente 20% du temps de gravure de la passivation.

Gaz	Puissance source	Bias	Pression	Sur-gravure
CF ₄	400W	0, 100 ou 400V	32mT	20%

Tableau 9 : Recette de gravure SiN du procédé CF₄ simplifié pour l'étude du bias.

I.B.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction du bias

La Figure 50 présente les valeurs de R_{sheet} après gravure de la passivation SiN à 0V, 100V et 400V de bias à épaisseur constante. Pour les gravures à 0V et 100V, la dégradation reste limitée car les valeurs sont respectivement de 1,24 et 1,29. L'augmentation de la résistance est donc inférieure à 30% par rapport à la valeur avant gravure. A 400V, la dégradation augmente fortement de plus de 120%.

La dégradation électrique augmente donc avec l'énergie des ions. Mais il semble y avoir un seuil, au-dessus de 100V, en dessous duquel les dégradations restent limitées et au-dessus duquel les dégradations s'aggravent fortement.

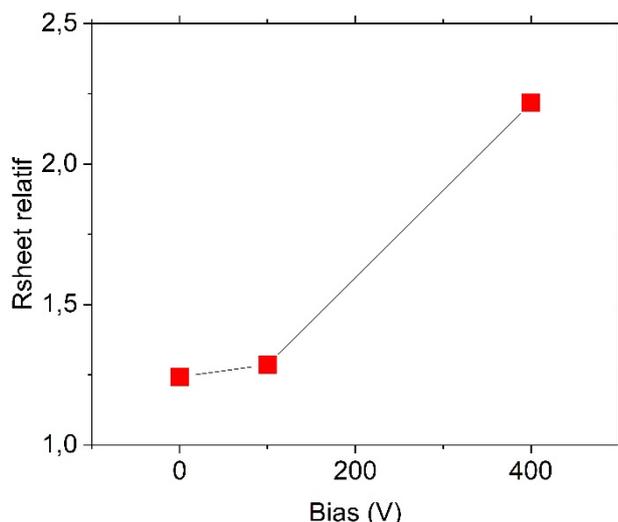


Figure 50 : Valeurs de R_{sheet} d'échantillons AlGaIn/AlN/GaN après gravure de la passivation SiN par CF_4 en fonction du biais du plasma. La valeur de R_{sheet} est relative à la valeur de la référence.

Pour comprendre comment l'énergie des ions influe sur la résistance du 2DEG, nous avons caractérisé les échantillons afin de déterminer les mécanismes de dégradation qui ont lieu durant la gravure.

I.B.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS

Pour comprendre les modifications induites par l'augmentation de l'énergie des ions durant la gravure plasma, la stoechiométrie des échantillons a été caractérisée par XPS ex-situ avec une source Mg.

Les spectres présentés par la Figure 51 ont été déconvolués suivant la même méthode présentée dans la partie I.A.2 de ce chapitre. Sur l'ensemble des spectres, les échantillons 0V et 100V présentent des spectres similaires en position et en forme d'enveloppe. Les spectres de l'échantillon 400V diffèrent : pour les spectres Ga3d et Al2p, les composantes assignées aux liaisons Ga-F et Al-F sont plus importantes que pour les autres échantillons, modifiant l'enveloppe des spectres. Le spectre O1s présente un décalage en énergie de 0,32eV vers les hautes énergies, caractéristique d'une oxydation plus importante de l'aluminium. Le spectre F1s présente un décalage en énergie de 0,19eV par rapport aux échantillons 0V et 100V. Cela est dû à la réaction du fluor à la surface, la fluoration, qui est plus importante avec l'aluminium. Pour les trois spectres N1s, aucun décalage de pics ni déformation des spectres montrant la présence d'un nouveau pic ne sont observés.

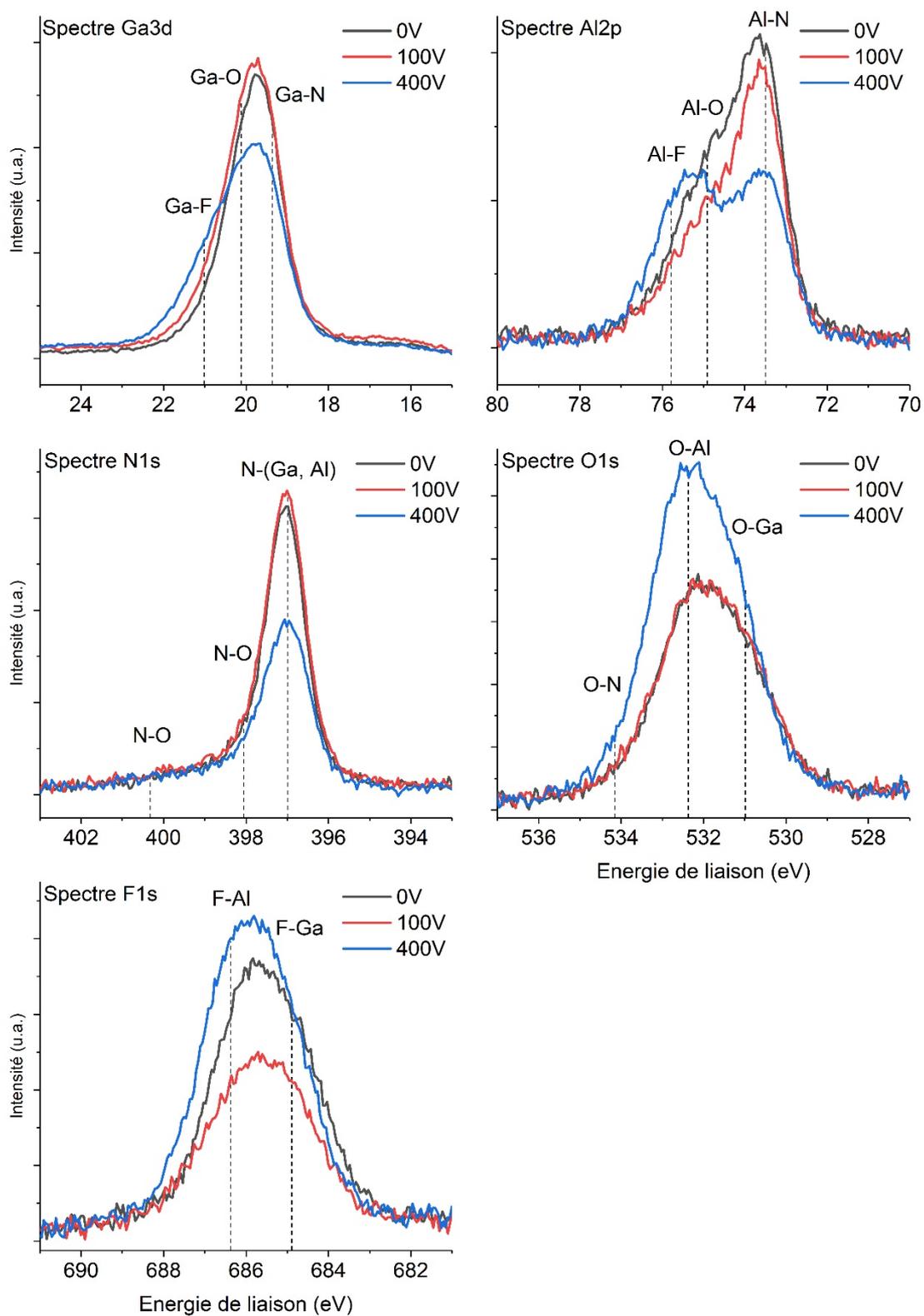


Figure 51 : Spectres Ga3d, Al2p, N1s, O1s et F1s d'échantillons AlGaIn après gravure de la passivation SiN en fonction des bias du plasma utilisé pour la gravure, mesurés par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

Ces observations montrent que les échantillons 0V et 100V sont semblables en termes de liaisons chimiques de surface mais que l'échantillon gravé à 400V présente une structure différente.

Les liaisons fluorées sont plus présentes après cette gravure et une oxydation de l'aluminium plus importante est observée.

Pour compléter cette étude des spectres, les échantillons ont été analysés par un second XPS ex-situ, présentant une source aluminium pour analyser les spectres du carbone sans interférence avec les pics Augers du gallium. Ce sont des pics parasites d'électrons émis par effet Auger. La Figure 52 présente les spectres C1s des échantillons après gravure à 0V, 100V et 400V. Les spectres ont été déconvolués en trois composantes, situées en $284,83 \pm 0,02\text{eV}$, $286,70 \pm 0,03\text{eV}$ et $289,24 \pm 0,1\text{eV}$ et assignées respectivement aux liaisons C-C, C-O et C=O [16], [17]. Aucune différence significative n'est observée entre les trois spectres. De plus, aucun pic de liaison fluorée n'est observé, indiquant l'absence de polymère fluorocarboné en surface des échantillons après gravure. Le fluor visible sur la Figure 51 est donc bien incorporé dans la couche AlGaN. Le carbone observé est donc majoritairement dû à une contamination atmosphérique.

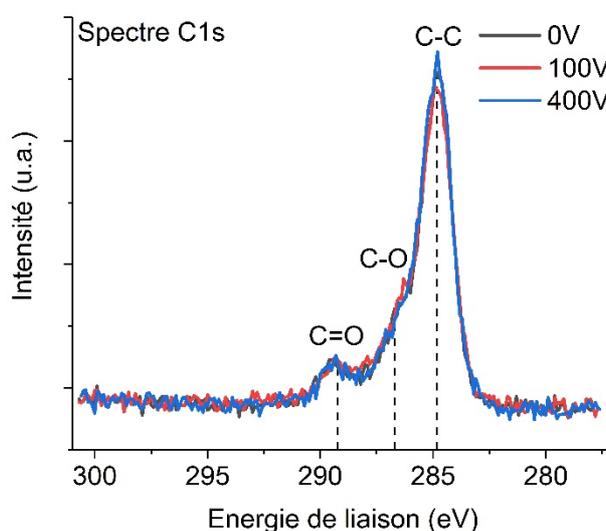


Figure 52 : Spectres C1s d'échantillons AlGaN après gravure de la passivation SiN en fonction des bias utilisés, mesurés par XPS ex-situ Impact X avec une source Al et un angle de sortie de 66° .

La Figure 53 présente les compositions chimiques des échantillons après gravure, calculées par intégration des aires des spectres présentés en Figure 51. Les concentrations de gallium et d'aluminium ne présentent pas de variation significative. La concentration de Ga varie légèrement autour 27,06% en fonction du bias utilisé, sans montrer de tendance. La concentration en Al diminue de 3,44% avec l'augmentation du bias, à partir de 16,06% pour l'échantillon 0V jusqu'à 12,62% pour l'échantillon 400V. De 0V à 100V, la concentration d'N reste semblable autour de 25,29%. Mais pour l'échantillon à 400V, la concentration diminue de 7,99% pour s'établir à 18,17%. De même, les échantillons 0V et 100V présentent une concentration en O similaire avec respectivement 18,30% et 19,99%. Mais pour l'échantillon 400V, la concentration augmente de 7,17% jusqu'à 27,16%. Finalement, les trois échantillons présentent une incorporation de fluor qui varie de 10,43 à 16,68%, sans présenter de tendance.

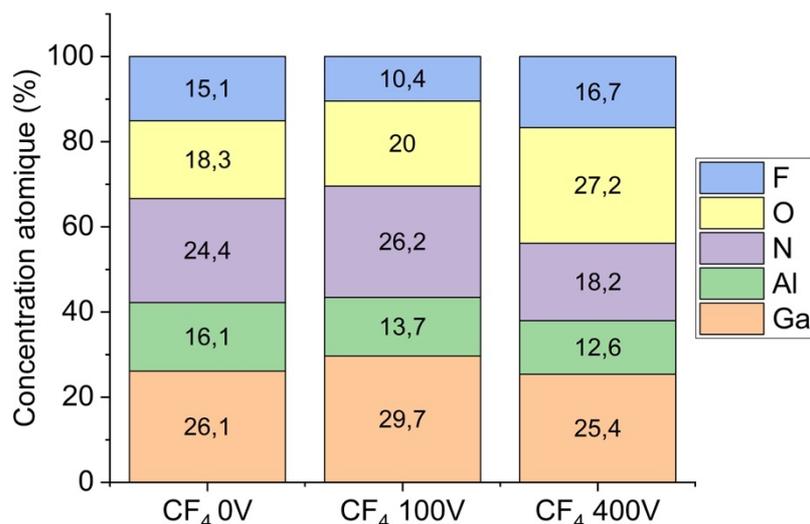


Figure 53 : Composition chimique de surface d'échantillons d'AlGaIn après gravure de la passivation SiN en fonction du bias du plasma utilisé pour la gravure, mesurée par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

Avec l'augmentation du bias pendant la gravure de la passivation SiN, la composition chimique en surface des échantillons se modifie. Une déplétion en azote est plus franche. De même, avec l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique, la surface s'oxyde fortement. Cette oxydation provient probablement de l'exposition à l'air après les gravures et peut être liée à la dégradation des états de surfaces. La déplétion d'azote peut participer à cette oxydation en laissant des liaisons pendantes de Ga et de Al qui réagissent facilement avec l'oxygène ambiant [9]. Néanmoins, la déplétion d'azote et l'oxydation de la surface d'AlGaIn n'augmentent pas linéairement avec le bias. Les échantillons 0V et 100V présentent des compositions similaires en comparaison avec à l'échantillon 400V. Les variations de fluor incorporé doivent être le résultat de différents mécanismes et notamment d'échanges avec les parois du réacteur.

Afin de mieux distinguer les tendances et les changements de proportion entre les différents éléments en surface des échantillons après gravure, il est intéressant d'examiner la concentration de chaque élément relativement aux concentrations de Ga et de Al pour chaque échantillon, comme le montre la Figure 54 qui présente les concentrations relatives des échantillons gravés à 0, 100 et 400V de bias. Pour le ratio d'aluminium, d'azote et d'oxygène, l'augmentation de bias de 0 à 100V ne présente pas de modification majeure des proportions. Les concentrations relatives d'azote et d'oxygène restent quasiment stables à des valeurs respectives de 59,05% et 44,7% et la concentration d'aluminium diminue légèrement de 6,5%. Néanmoins, au-delà de 100V, les proportions évoluent, montrant une déplétion d'azote et une oxydation de la surface qui augmente avec le bias. La concentration d'azote diminue de 13% et la proportion d'oxygène augmente fortement de quasiment 27% de 100V à 400V. L'aluminium, quant à lui, a atteint un palier de stabilité autour de 32,4% et ne s'évolue plus au-delà de 100V. Finalement, le fluor ne présente pas les mêmes évolutions. De 0V à 100V, la proportion de fluor diminue de moins de 12% puis augmente jusqu'à 43,9% à 400V, soit une augmentation de 20% par rapport à l'échantillon 100V et de plus de 8% par rapport à l'échantillon 0V.

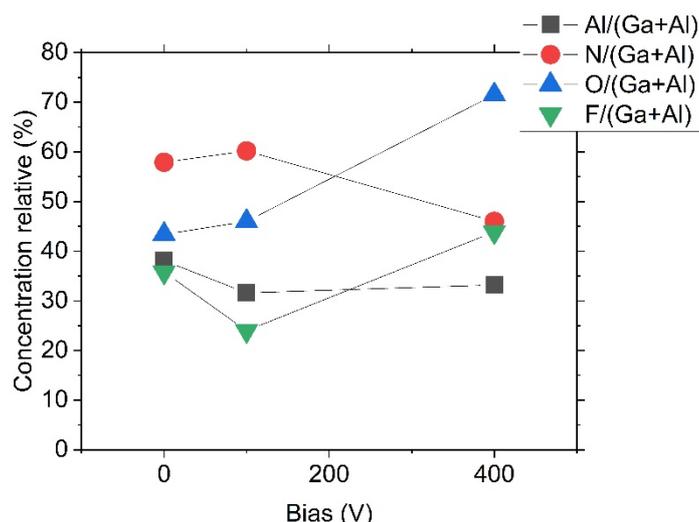


Figure 54 : Concentrations relatives d'échantillons d'AlGaIn après gravure de la passivation SiN par plasma CF₄ en fonction du biais, mesurées par XPS avec une source Mg sous un angle de sortie de 80°.

L'observation des concentrations relatives permet de mettre en valeur des tendances de variation de proportion d'élément en fonction de l'énergie des ions. En dessous du seuil de dégradation électrique situé au-delà de 100V, mis en évidence par la Figure 50, les proportions d'azote et d'oxygène évoluent peu. Au-dessus, la déplétion d'azote et l'oxydation de surface augmentent fortement. Ces modifications stœchiométriques peuvent donc être corrélées avec les variations de dégradation électrique observées en fonction du biais. L'incorporation de fluor, quant à elle, ne présente pas de relations claires avec l'augmentation du biais. Les variations de la concentration du fluor peuvent signifier que les mécanismes d'incorporation évoluent avec le biais. Les parois peuvent interagir avec le plasma en captant et en relarguant du fluor. Comme les analyses sont ex-situ, les concentrations de fluor sont probablement sous-estimées à cause de la désorption de cet élément.

Harafuji *et al.* [18] ont étudié la pulvérisation du GaN par des atomes d'argon. D'après leurs calculs, la pulvérisation de l'azote s'effectue à partir de la valeur seuil de 100eV. Dans nos conditions expérimentales, le seuil de dégradation mis en évidence est dans la même gamme d'énergie. L'utilisation d'ions différents dans nos travaux vont néanmoins modifier le mécanisme d'interaction et de distribution d'énergie lors de l'impact.

Différents mécanismes de gravure semblent intervenir en fonction de l'énergie de bombardement. Pour des plasmas chimiques présentant un biais sous le seuil de dégradation électrique, les mécanismes de gravure de l'aluminium et l'incorporation du fluor évoluent, sans gravure préférentielle de l'azote. Au-delà du seuil, avec des gravures plus physiques, la détérioration des états de surface augmente. La proportion Al/Ga se stabilise, montrant une gravure homogène de ces éléments, alors que la déplétion de l'azote augmente fortement. L'oxydation de surface évolue avec l'azote, confirmant un mécanisme entre les deux éléments.

I.B.3 Caractérisation de la composition chimique en extrême surface par XPS angulaire

Pour mieux comprendre la position des modifications chimiques observées, des mesures angulaires d'XPS ont été réalisées sur les échantillons 100V et 400V. Les résultats de ces manipulations, non présentés dans ce manuscrit, sont que la distribution des éléments Ga, Al et F sont globalement homogènes en surface. Le fluor s'incorpore donc assez profondément dans la couche d'AlGaIn, sur toute la zone sondée. L'oxygène et l'azote, quant à eux, présentent une forte

différence entre la surface (profondeur sondée évaluée entre 4 et 6,5nm) et l'extrême surface (évaluée au 2-3 premiers nanomètres). Il y a une forte déplétion d'azote en extrême surface qui s'accompagne d'une forte oxydation. La déplétion d'azote participe à cette oxydation en laissant des liaisons pendantes de Ga qui réagissent facilement avec l'oxygène ambiant [9].

Il faut néanmoins noter que ces variations stœchiométriques forment un gradient de modification en surface. L'oxydation est fortement développée en extrême surface mais est aussi présente plus en profondeur. Les mesures ne permettent pas de remonter à l'épaisseur modifiée totale.

Ces études XPS sur des échantillons d'AlGa_N après gravure à différents bias ont permis de montrer un lien entre le bombardement ionique et les dégradations électriques. Avec l'augmentation du bias, le bombardement ionique est plus énergétique, modifiant les états de surface. Cela favorise notamment une déplétion d'azote en surface de l'échantillon et l'oxydation lors de la remise à l'air à cause des liaisons restées pendantes. Cette modification de stœchiométrie participe à la dégradation électrique du 2DEG. Néanmoins, il existe un seuil d'énergie en dessous duquel les dégradations restent limitées. Un bias de 100V permet de rester sous ce seuil en énergie et de limiter l'augmentation du R_{sheet} .

L'impact de l'incorporation du fluor n'a pas été mis en évidence. Une incorporation uniforme de fluor est observée sur les premiers nanomètres de l'AlGa_N. La quantité de fluor incorporée évolue sans tendance claire et ne peut pas être directement corrélée à l'augmentation du R_{sheet} .

Les modifications chimiques résultant de la gravure ont été caractérisées, montrant une corrélation entre la modification de la stœchiométrie de surface et l'augmentation du R_{sheet} . Néanmoins, d'autres mécanismes de dégradation peuvent intervenir. La gravure plasma a des effets physiques pouvant impacter les propriétés électriques. Pour pleinement comprendre les mécanismes de dégradation présents dans nos conditions de gravures, nous allons maintenant nous intéresser aux changements physiques ayant lieu dans la couche d'AlGa_N durant la gravure du SiN.

I.B.4 Caractérisation de l'épaisseur de l'AlGa_N par XRR

Une chimie fluorocarbonée permet une sélectivité importante entre le SiN et l'AlGa_N, qui se grave en chimie chlorée. Pour un procédé similaire à base de CF₄ comme celui étudié ici, la sélectivité est de 1:37 pour un bias de 90V. Avec l'augmentation de l'énergie du bombardement, cette sélectivité peut être réduite à cause de la pulvérisation de l'AlGa_N rendue possible. Pour vérifier cela, les échantillons 100V et 400V ont été analysés par XRR pour mesurer l'épaisseur de la couche d'AlGa_N restante après gravure.

Le Tableau 10 présente les résultats des mesures XRR. Avant gravure, l'épaisseur de la couche d'AlGa_N est de 24,2nm. Après la gravure de la passivation SiN avec une sur-gravure de 20%, l'épaisseur de l'AlGa_N diminue de 1,5nm. Avec un bias de 400V, l'épaisseur après gravure a diminué de 3,5nm. Il est à noter que l'erreur de mesure est de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres.

Echantillons	Épaisseur AlGaN (nm)
Ref. pre-gravure	24,2
Ech. 100V	22,7
Ech. 400V	20,7

Tableau 10 : Épaisseur de la couche d'AlGaN avant et après gravure du SiN, à 100 et 400V de bias, mesuré par XRR.

Ces résultats montrent qu'il y a une légère pulvérisation de l'AlGaN qui est amplifiée par le bombardement ionique durant la sur-gravure. Théoriquement, une faible diminution de l'épaisseur de l'AlGaN n'a pas d'effet majeur sur les propriétés électriques du 2DEG. Smorchkova *et al.* [19] ont observé la formation du 2DEG pour une épaisseur de 6nm seulement. Ils ont aussi montré que la densité de porteur (N_s) augmente jusqu'à 25nm où N_s atteint une saturation. Pour une diminution d'épaisseur de 25nm jusqu'à 15nm, ils mesurent une diminution de la densité de porteur de seulement 11%. Donc, si la couche d'AlGaN est diminuée de quelques nanomètres, l'influence sur le 2DEG sera faible. Néanmoins, cela est vrai si le retrait laisse peu de modifications dans l'AlGaN. Il a été observé précédemment que la gravure à 400V a un impact conséquent sur les états de surface et la stœchiométrie de l'échantillon (Cf. I.B.2). La perte de 3,5nm d'épaisseur dans ces conditions peut donc participer à la dégradation électrique. Ce qui n'est pas le cas pour des énergies plus faible comme à 100V.

I.B.5 Caractérisation de la cristallinité de l'AlGaN par DRX

Nous avons vu que le bombardement énergétique durant le plasma diminuait l'épaisseur de l'AlGaN. Cette diminution d'épaisseur peut participer à la dégradation électrique si le plasma laisse des modifications trop importantes en surface. Pour évaluer la cristallinité des échantillons avant et après gravure, l'échantillon de référence et ceux gravés à 100V et 400V ont été caractérisés par diffraction de rayons-X (DRX).

La Figure 55 présente les intensités diffractées par la maille de l'AlGaN mesurées en fonction de l'angle d'incidence du rayon X. Pour ce type d'analyse, plus l'intensité est forte, plus le matériau est cristallin. Pour les trois courbes, le maximum d'intensité est observé pour un angle d'incidence de $0,1^\circ$. A cet angle, la diffraction par le plan (002) de l'AlGaN est optimum. Avec l'augmentation du bias pendant la gravure, l'intensité diffractée est diminuée. Entre la référence avant gravure et l'échantillon après gravure 400V, l'intensité est divisée par deux.

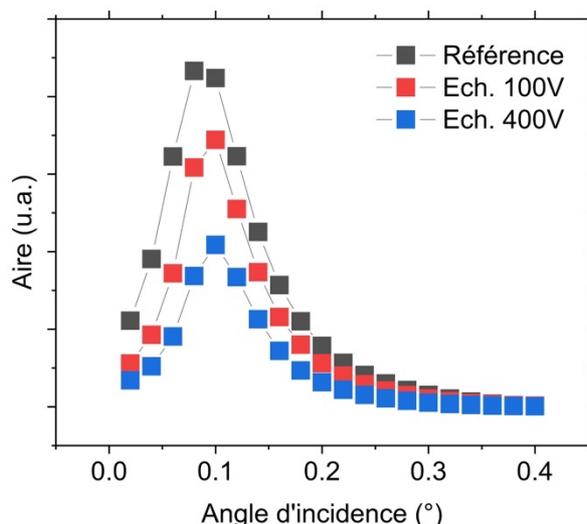


Figure 55 : Intensité de la mesure de diffraction en fonction de l'angle d'incidence des rayons X, pour des échantillons SiN amorphe/AlGaN, AlGaN post gravure SiN par un plasma CF₄ à 100V et AlGaN post gravure SiN par un plasma CF₄ à 400V.

Cette perte d'intensité, observée après les deux gravures, peut être provoquée par une perte de qualité cristalline ou par une perte d'épaisseur de la couche d'AlGaN mesurée. Néanmoins, la perte en épaisseur après gravure à 400V est de moins de 15% alors que l'intensité cristalline baisse de plus de 50%. La diminution de la qualité cristalline semble donc être le facteur majeur responsable de la diminution en intensité observée. Cette perte de cristallinité peut être due à une amorphisation de la surface, à la formation de défauts cristallins ponctuels ou encore à l'implantation d'éléments étrangers. Ces résultats confirment que l'accroissement de l'énergie ionique durant la gravure accroît les modifications cristallines, dégradant la couche d'AlGaN et participant ainsi à la diminution des performances électriques de l'hétérostructure.

Dans les travaux de Harafuji *et al.* [18], il est proposé un mécanisme de restructuration pendant le bombardement ionique. Dans leurs simulations, les atomes d'argon qui bombardent la surface de GaN avec une énergie de 150eV à 500eV provoquent la pulvérisation d'atomes d'azote. S'en suit des collisions en cascade tout autour du point d'impact de l'argon menant à un désordre cristallin, dépendant de l'énergie cinétique de l'argon. L'atome incident, quant à lui, est expulsé de la surface. Le désordre cristallin créé est particulièrement développé à la verticale du point d'impact. Néanmoins, une recristallisation prend place et permet le réarrangement de la maille. La structure cristalline est ainsi quasiment restaurée.

Nos résultats montrent que la maille, après bombardement, conserve une trace de ce désordre cristallin que le phénomène de réarrangement permet d'atténuer. Plus l'énergie incidente est élevée, plus les marques restent présentes.

I.B.6 Mesure de la couche amorphe surfacique par TEM

Pour aller plus loin dans la détermination des dégradations physiques induites par le plasma, les trois échantillons avant gravure et après gravure 100V et 400V ont été observés par microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). La Figure 56 présente les images TEM et les résultats des mesures. La calibration de l'échelle de mesure est effectuée via la représentation de l'espace réciproque du GaN par une transformée de fourrier en appliquant le paramètre de maille du GaN. Avant gravure, une couche d'environ 1,2nm d'AlGaN est amorphe. Après gravure, que ce soit à 100V ou à 400V, cette couche reste d'une épaisseur semblable de

1,3nm et 1nm respectivement. Il n'y a pas de différence significative entre les échantillons, même avec l'augmentation de l'énergie ionique.

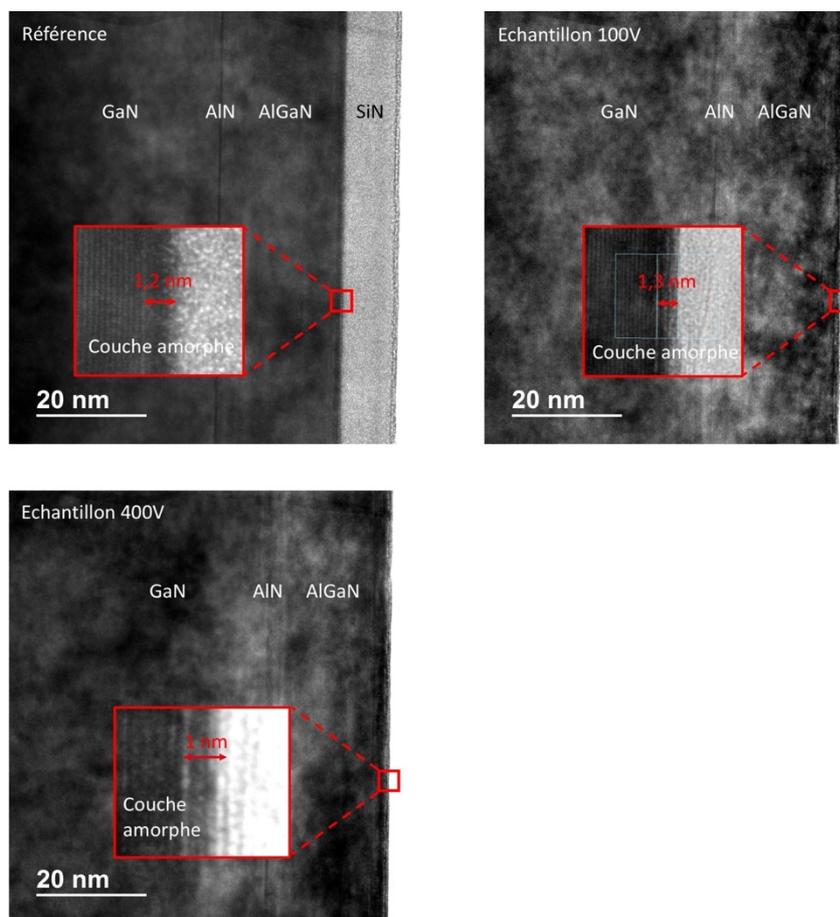


Figure 56 : Images TEM et mesure de la zone amorphe en surface de l'AlGaN avant et après gravure SiN, à 100V et 400V de bias.

Dans les conditions de gravure utilisées, aucune influence de l'énergie du bombardement ionique sur l'épaisseur de la zone amorphe n'est observée. Cette absence d'amorphisation a aussi été observée par Pearton *et al.* [20] qui ont appliqué un bombardement d'ions Ar^+ ayant une énergie en 500eV sur des échantillons de GaN. Après 35 minutes, la surface ne présentait pas d'augmentation significative de l'armorphisation, ni de rugosité de surface. L'absence d'évolution de l'épaisseur armorphisée peut être due au fait que, à haute énergie, le plasma pulvérise cette couche durant la gravure et limite donc son épaisseur. Cela peut participer à la dégradation électrique par la diminution de l'épaisseur totale tout en conservant une couche endommagée constante. L'influence de cette couche sera de plus en plus grande (Cf. Figure 57).

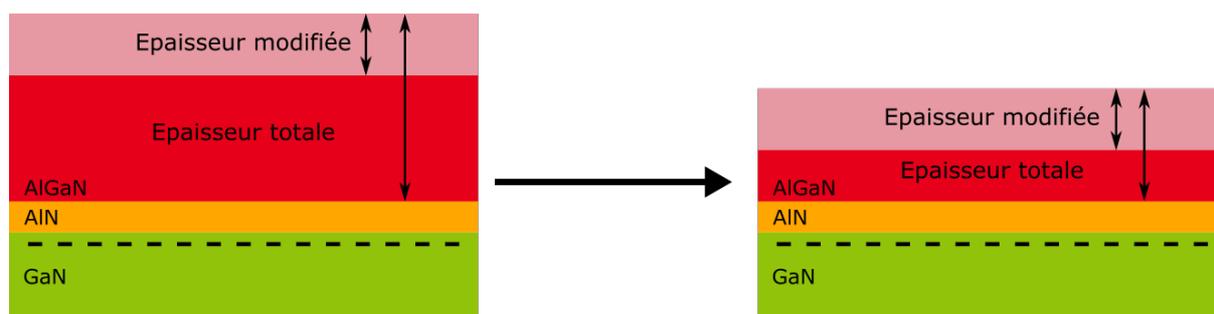


Figure 57 : Schématisation du transfert de la couche modifiée durant la pulvérisation de l'AlGaIn.

La perte de cristallinité observée lors des mesures DRX est alors due à d'autres défauts de cristallinité que l'amorphisation, telle que l'implantation d'éléments, observée par XPS, ou encore la formation de défauts ponctuels lors du bombardement ionique.

I.B.7 Mesure de rugosité de l'AlGaIn par AFM

La rugosité de surface est un critère pouvant influencer la dégradation électrique du canal électronique [21], [22]. Lors du fonctionnement du MOS-HEMT, le 2DEG est recréé sous la grille et suit la surface de fond de grille. Si cette surface présente une rugosité excessive, la mobilité des électrons dans le canal sera modifiée. Pour vérifier si ce mécanisme intervient durant nos gravures fluorocarbonées, des échantillons après retrait ont été mesurés après gravure de la passivation SiN par des plasma CF_4 à 100V et 400V, par référence à une plaque ayant 2,5nm de SiN sur l'AlGaIn. Pour une telle épaisseur de couche de passivation, réalisée dans le bâti d'épitaxie directement après l'épitaxie de l'AlGaIn, le SiN est transparent pour l'AFM [7]. Une fine couche de passivation est assez conforme et amorphe pour que l'on retrouve la morphologie des couches inférieures. Le SiN fige la surface de l'AlGaIn et la préserve pendant le refroidissement. C'est pourquoi l'aspect d'un AlGaIn sans passivation n'est pas comparable à un AlGaIn avec passivation.

La Figure 58 présente les images AFM de l'AlGaIn de référence et de l'AlGaIn après le retrait du SiN par des plasmas à 0V, 100V et 400V. La surface de la référence présente une morphologie en paliers de couches atomiques ainsi que de nombreuses dislocations débouchantes (points noirs). La rugosité est de 0,33nm. Après le retrait du SiN par un plasma CF_4 0V, la morphologie n'a pas évolué. Les dislocations ne sont pas plus ouvertes et l'on observe encore les paliers. La rugosité est du même ordre de grandeur que l'échantillon de référence avec une rugosité de 0,30nm. Avec l'augmentation du bias jusqu'à 100V puis 400V, aucune modification significative n'est observée. La morphologie de surface est similaire et la rugosité est du même ordre de grandeur avec, respectivement, 0,29nm et 0,39nm.

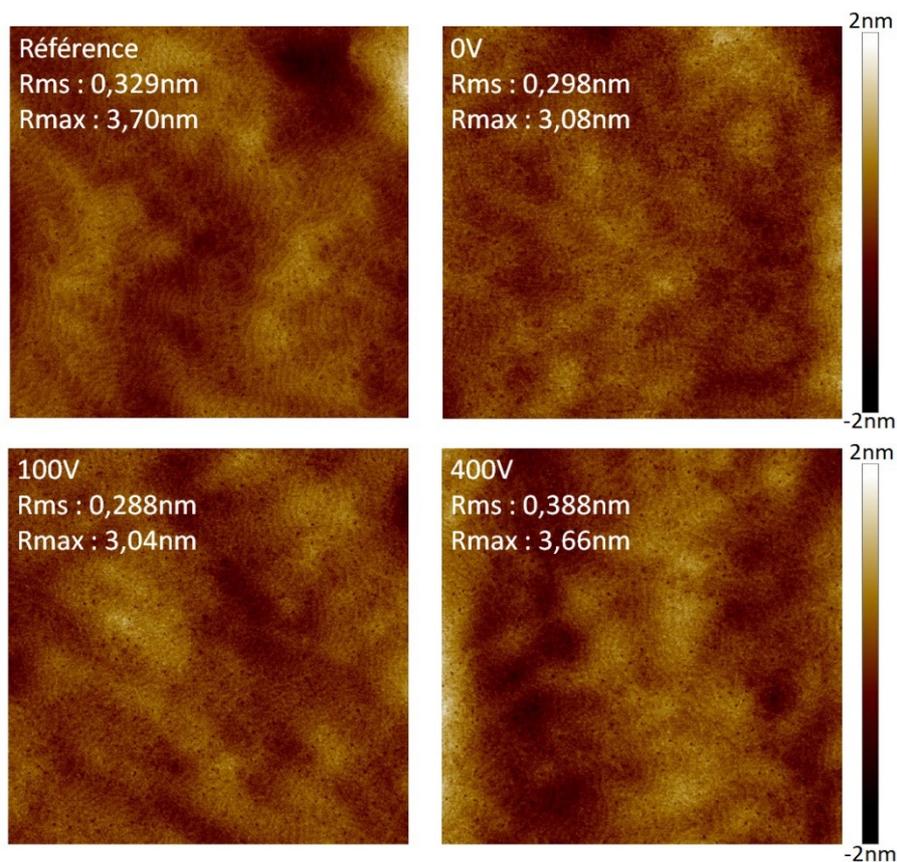


Figure 58 : Mesures AFM 5x5µm avant et après gravure CF₄.

L'augmentation de l'énergie de bombardement ionique n'a donc pas d'effet significatif sur la rugosité de surface et ne modifie pas la morphologie. Dans nos conditions expérimentales, la rugosité ne rentre donc pas en compte dans le mécanisme de dégradation des propriétés électriques.

I.B.8 Approfondissement de la compréhension par simulations d'implantations

L'énergie de bombardement a aussi des effets sur la profondeur d'incorporation des ions incidents. La Figure 59 présente les simulations de profils d'implantations d'atomes F dans une couche d'AlGaIn amorphe à 15eV, 100eV et 400eV. Ces énergies sont similaires à celles que peuvent avoir les ions dans un plasma sans bias, à 100V et 400V, respectivement. Pour le profil des atomes implantés à 15eV, l'épaisseur maximale d'implantation est de 10Å et le maximum de la dose implantée est situé à 4Å. A 100eV, l'épaisseur maximale implantée est de 19Å et la dose implantée atteint son maximum à 8Å. Pour les atomes à 400eV, l'épaisseur maximale est de 36Å et le maximum du profil est atteint à 12Å

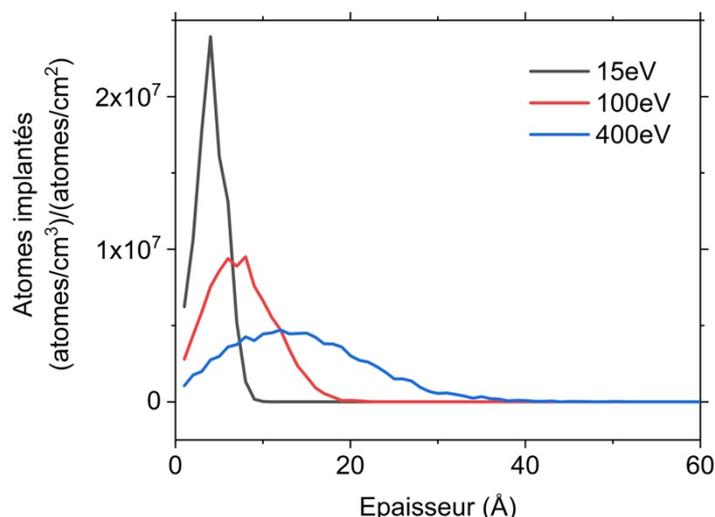


Figure 59 : Simulation du profil d'implantation d'atomes F dans une couche d'AlGaN amorphe en fonction de l'énergie d'implantation. Simulations réalisées sur SRIM, pour 10000 atomes incidents avec des énergies de 15eV, 100eV et 400eV.

Ces simulations montrent que plus l'énergie d'implantation est élevée, plus l'atome incident pénètre profondément dans le matériau. Durant la gravure, avec l'augmentation de l'énergie de bombardement, la couche implantée sera donc de plus en plus épaisse. Les dégradations cristallines comme les défauts ponctuels causés par les collisions des ions incidents avec les atomes de la maille seront donc présentes plus profondément. Cette fragilisation de la couche favorise aussi une modification chimique plus en profondeur. Les altérations de la stœchiométrie seront présentes sur une épaisseur plus importante. Il est à noter que la profondeur d'implantation dépend aussi de la taille de l'ion incident (Cf. I.A.4).

L'importance des dégradations physiques dépend de l'énergie des ions mais aussi de leur masse. La Figure 60 présente la simulation des profils de déplacement d'atomes aluminium, gallium et azote d'une couche AlGaN par un atome incident en fonction de la nature de l'atome incident. Quatre éléments ont été utilisés, ayant quatre masses atomiques différentes [23]:

$$m_H = 1,01u < m_{He} = 4u < m_F = 19u < m_{Ar} = 39,95u$$

Durant l'implantation d'hydrogène, l'élément le plus léger, aucun atome constituant l'AlGaN n'est déplacé. Pour l'hélium, le nombre de déplacement total est de $2,7 \cdot 10^7$. Il est respectivement de $1,06 \cdot 10^8$ et de $1,31 \cdot 10^8$ pour le fluor et l'argon.

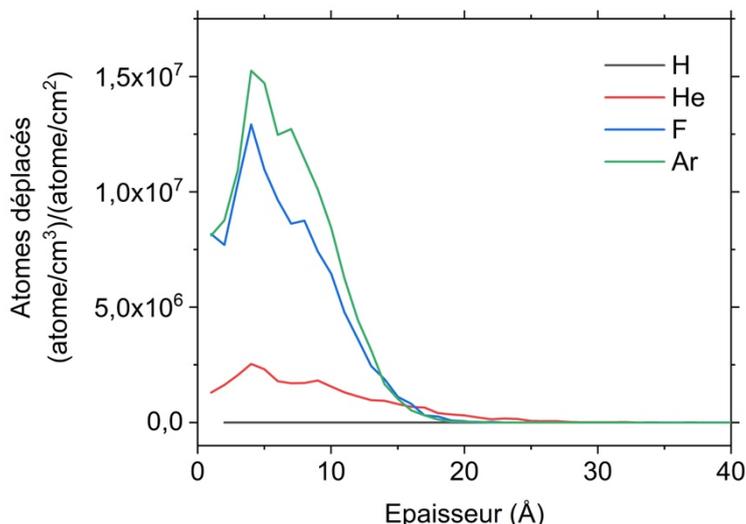


Figure 60 : Simulation du profil d'atomes déplacés de la couche d'AlGaIn amorphe par l'implantation d'un atome incident en fonction de la nature de l'atome incident. Simulations réalisées sur SRIM, pour 10000 atomes incidents avec une énergie de 100eV.

La configuration durant une gravure d'un AlGaIn cristallin est différente, mais la tendance sera la même. Plus l'atome incident est lourd, plus la transmission d'énergie cinétique est efficace. Ainsi, pour des ions lourds comme le fluor ou du CF_x , la collision aura une plus grande probabilité de fournir suffisamment d'énergie pour, par exemple, permettre à l'atome de la maille de sortir de son site cristallin. Pour des ions légers, comme l'hydrogène ou l'hélium, l'implantation provoque moins de défauts cristallins car lors d'une collision l'énergie transférée est plus faible. L'ion incident continuera son chemin en changeant de direction.

En conclusion, l'augmentation de l'énergie du bombardement ionique en surface de l'AlGaIn mène à l'augmentation de l'épaisseur modifiée et à l'augmentation des modifications des états de surface. Tout d'abord, la stœchiométrie est perturbée avec la déplétion d'azote et l'oxydation de surface. Rappelons que l'oxydation doit être due à la remise à l'air et dépend de l'altération des états de surface. Cette déplétion en azote et l'oxydation peuvent modifier les états de charge surfacique, influençant la formation du gaz bi-dimensionnel et dégradant sa densité et sa mobilité d'électrons. Néanmoins, un seuil en énergie existe, en dessous duquel les dégradations sont limitées. La stœchiométrie est aussi perturbée par l'incorporation d'ions fluor. D'après la littérature, le fluor peut se changer en charges négatives immobiles en captant des électrons. Dans nos conditions de plasma, il n'a pas montré un rôle principal dans la dégradation électrique. L'implantation d'ions peut néanmoins favoriser la formation de défauts ponctuels sur le chemin de l'implantation.

De plus, l'augmentation de l'énergie provoque une pulvérisation plus importante de la zone active et elle est accompagnée d'une augmentation de la profondeur implantée. L'augmentation du rapport épaisseur endommagée sur épaisseur totale participe à la dégradation électrique. Enfin, l'augmentation de l'énergie jusqu'à 400V diminue la qualité cristalline de la couche surfacique de l'AlGaIn, sans être accompagnée d'un accroissement de la rugosité ni de l'amorphisation. Cette absence de couche amorphisée plus épaisse peut être due au fait que le plasma la pulvérise, limitant son épaisseur. L'implantation d'ions peut participer à cette dégradation cristalline en favorisant la formation de défauts et en permettant l'incorporation de contaminant dans la maille de l'AlGaIn.

Avec l'énergie de bombardement, un autre paramètre important lorsqu'on parle de dégradation est la dose. Que se passe-t-il lorsque la durée du plasma est augmentée ? Pour répondre à cette question, nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de la sur-gravure.

I.C Etude de la dégradation électrique en fonction de la sur-gravure

La sur-gravure est un paramètre important pendant une étape de gravure. Une sur-gravure est le temps pendant lequel le plasma est allumé après que la gravure du matériau soit terminée. Cela permet de s'assurer de l'uniformité du retrait du matériau à graver. Néanmoins, pendant ce laps de temps, la couche d'arrêt subit directement le plasma.

Les caractérisations précédentes ont permis de mettre en évidence que durant la gravure et la sur-gravure, une pulvérisation et des modifications stœchiométriques de l'AlGaIn avaient lieu. Pour évaluer l'impact de cette sur-gravure, une couche de passivation SiN est gravée par un procédé CF₄ présenté dans le Tableau 11 avec des sur-gravures allant de 20% à 150% du temps de gravure.

Gaz	Puissance source	Bias	Pression	Sur-gravure
CF ₄	400W	100 ou 400V	32mT	20, 50 ou 150%

Tableau 11 : Recette du procédé de gravure SiN par CF₄ pour l'étude de la sur-gravure.

I.C.1 Evaluation des dégradations électriques en fonction de la sur-gravure

La Figure 61 représente la valeur de R_{sheet} relatif pour des échantillons gravés à 100V et 400V avec des sur-gravure de 20%, 50% et 150%. A 100V, les trois échantillons présentent une dégradation électrique limitée et stable aux alentours de 30%. A 400V, le R_{sheet} augmente avec la sur-gravure. A 20% du temps de gravure, la dégradation est de plus de 110% par rapport à la référence alors qu'avec une sur-gravure de 150% la dégradation augmente de plus de 300%.

Ces résultats montrent que sous le seuil en bias de dégradation, observé précédemment, la sur-gravure n'a pas d'effet sur la dégradation électrique. Alors qu'au-dessus du seuil de dégradation, la dégradation électrique augmente linéairement avec la sur-gravure.

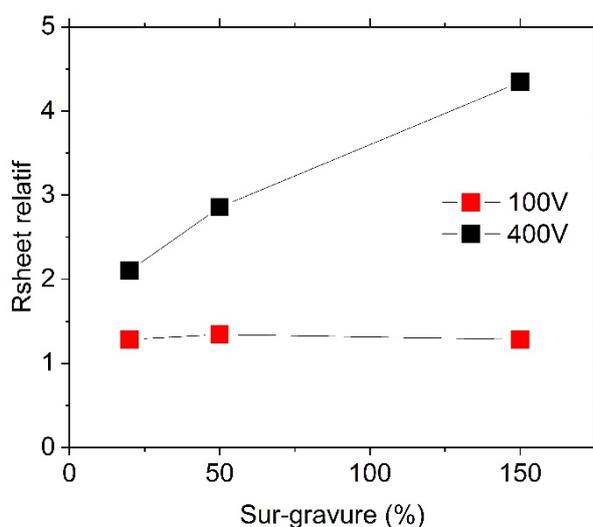


Figure 61 : Valeurs de R_{sheet} d'échantillons AlGaIn/AlN/GaN après gravure de la passivation SiN par CF₄ à 100 et 400V en fonction du temps de sur-gravure. La valeur de R_{sheet} est relative à la valeur de la référence.

Pour comprendre comment la sur-gravure influe sur la résistance du 2DEG, les échantillons sont caractérisés afin de comprendre les mécanismes de dégradation qui ont lieu.

I.C.2 Caractérisation de la composition chimique par XPS

L'étude de l'impact de la sur-gravure sur la composition chimique de surface des échantillons se fera en deux temps. Tout d'abord les échantillons gravés avec un plasma 100V seront caractérisés, puis ceux gravés à 400V.

Gravure plasma à 100V de bias

Pour comprendre les modifications induites par l'augmentation de la sur-gravure durant l'étape de gravure plasma, la stœchiométrie des échantillons a été caractérisée par XPS ex-situ avec une source Mg.

Les spectres Ga3d, Al2p, N1s, O1s et F1s sont similaires à ceux présentés précédemment (Cf. Figure 51) et leur déconvolution suit la même méthode que celle de la partie I.A.2 de ce chapitre. Ils ne seront donc pas présentés ici. Il est tout de même à noter qu'avec l'augmentation de la sur-gravure, les spectres Al2p ne présentent pas de décalage en énergie mais la composante Al-F augmente significativement pour les échantillons 50% et 150% (Cf. Figure 62).

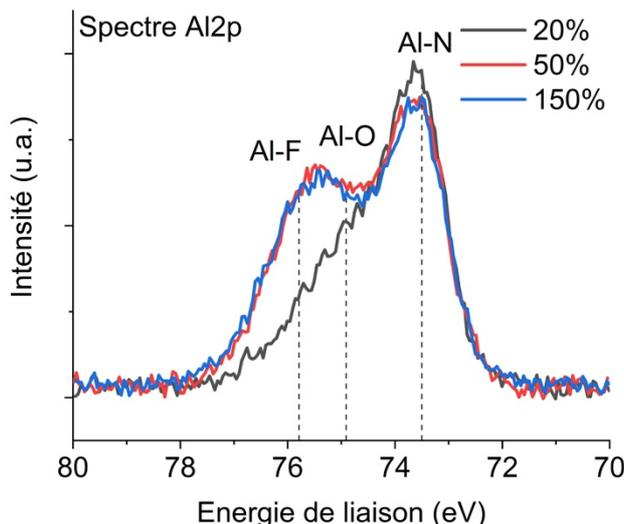


Figure 62 : Spectres Al2p d'échantillons AlGaIn après gravure de la passivation SiN par un plasma CF4 à 100V en fonction de la sur-gravure appliquée, mesurés par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

La Figure 63 présente les compositions chimiques des échantillons après gravure, calculées par intégration des aires des spectres analysés. De 20% à 50%, le pourcentage d'aluminium et d'oxygène restent similaires avec des valeurs respectives autour de 13,86% et 19,57%. Les concentrations de gallium et d'azote diminuent sur la même gamme de sur-gravure. Le gallium diminue de 5,81% pour s'établir à 23,87% et l'azote diminue de 6,17% pour s'établir à 19,99%. Le fluor, quant à lui, voit sa concentration fortement augmenter de 12,58%. Entre les échantillons 50% et 150%, la stœchiométrie varie très peu pour tous les échantillons et les différentes concentrations sont très similaires avec des variations de moins de 1%.

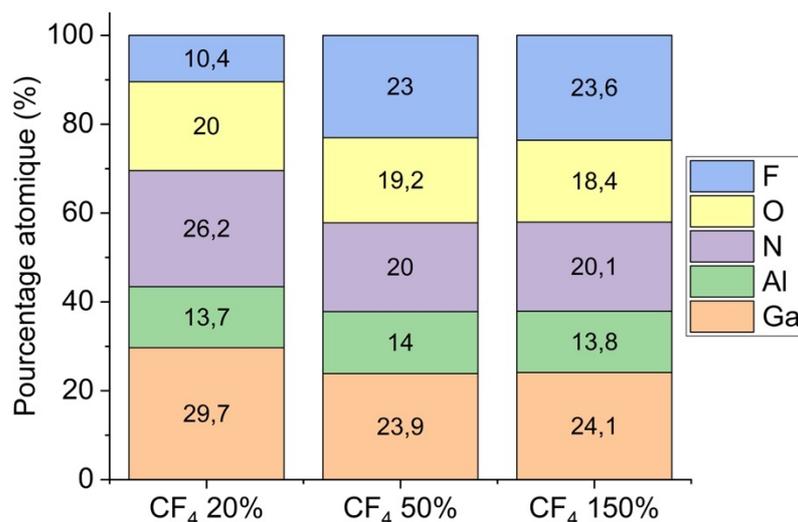


Figure 63 : Composition chimique de surface d'échantillons d'AlGaIn après gravure de la passivation SiN par un plasma CF₄ à 100V en fonction de la sur-gravure appliquée, mesurée par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

Ces résultats montrent que, pour une gravure réalisée à 100V, la stœchiométrie de surface se stabilise avec l'augmentation de la sur-gravure. De 20% à 50%, la composition chimique évolue avec une déplétion de l'azote et du gallium ainsi qu'une forte incorporation de fluor. Au-delà de 50%, le plasma n'a plus d'effet sur la stœchiométrie. La surface est saturée en fluor et en oxygène.

Les observations XPS réalisées sur les échantillons gravés par plasma 100V pour différentes sur-gravures ont mis en évidence un effet de saturation de la couche où l'incorporation de fluor, la déplétion d'azote et de gallium ainsi que l'oxydation de surface se stabilisent. Cette stabilité peut être due à la saturation de la couche d'AlGaIn en fluor. Cette incorporation de fluor crée des liaisons principalement avec les éléments aluminium. Néanmoins, cette tendance ne concorde pas avec les résultats électriques obtenus par les mesures R_{sheet} (Cf. Figure 61) : les dégradations électriques observées pour cette gravure n'évoluaient pas avec la sur-gravure. Cela signifie que les modifications stœchiométriques observées, et notamment les modifications entre 20% et 50% de sur-gravure, n'aggravent pas les dégradations électriques. A 20%, les premières modifications sont observées, accompagnées de dégradation limitées. A 150%, les modifications ne sont pas assez importantes pour aggraver les dégradations électriques. La forte augmentation de fluor incorporé ne joue donc pas un rôle principal car la résistance du 2DEG n'augmentent pas en même temps.

Dans certains cas, l'influence de la stœchiométrie est donc limitée et ne peut expliquer seule la présence de dégradations électriques.

Gravure plasma à 400V de bias

Des échantillons d'AlGaIn gravés à 400V pour différents temps de sur-gravure ont été analysés par XPS ex-situ. Les spectres ont été déconvolués suivant la même méthode que celle de la partie I.A.2 de ce chapitre et sont similaires à ceux présentés précédemment (Cf. Figure 51). Avec l'augmentation de la sur-gravure les spectres observés ne présentent pas de différence importante. Ils ne seront donc pas présentés ici.

La Figure 64 présente les compositions chimiques des échantillons post-gravure 400V avec différents temps de sur-gravure, calculées par intégration des aires des spectres Ga3d, Al2p, N1s, O1s et F1s analysés. Les trois échantillons présentent des stœchiométries similaires. Les pourcentages de fluor et d'aluminium ne présentent pas d'évolution significative. Leurs valeurs

respectives sont de 16,58% et 12,19% en moyenne sur les trois échantillons et ne présentent pas de variations supérieures à 0,8%. La présence d'oxygène et de gallium en surface des échantillons augmentent légèrement entre la gravure à 20% et celle à 150%. Le pourcentage d'oxygène augmente de 1,27% pour s'établir à 28,43% et celle de gallium augmente de 1,74% jusqu'à 27,11%. Finalement, la concentration d'azote diminue avec l'augmentation de la sur-gravure, de 18,17% à 16,31% soit une diminution de 1,86% entre l'échantillons 20% et celui à 150%.

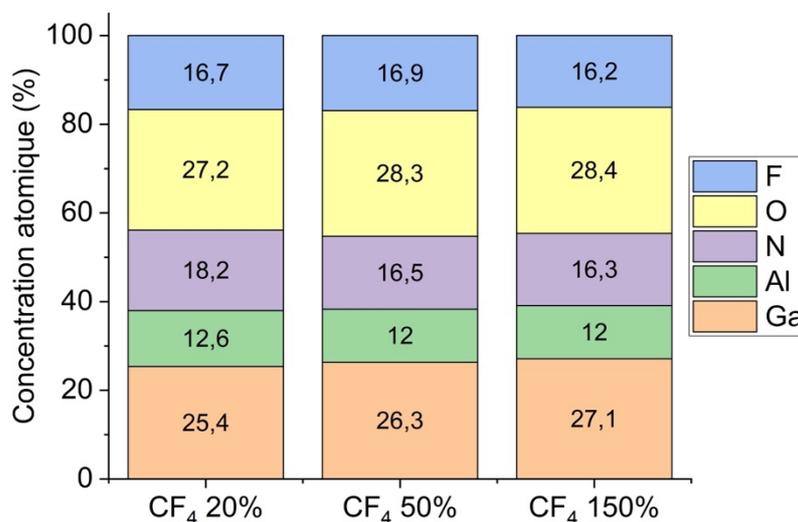


Figure 64 : Composition chimique de surface d'échantillons d'AlGaIn après gravure de la passivation SiN par un plasma CF₄ à 400V en fonction de la sur-gravure appliquée, mesurée par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 80°.

La composition chimique n'évolue pas de façon significative avec l'augmentation de la sur-gravure. L'augmentation de la présence d'oxygène et de gallium ainsi que la déplétion d'azote est faible, ne permettant pas de s'assurer d'une réelle tendance.

L'étude XPS de ces échantillons post-gravure 400V a montré qu'il n'y avait pas de variations de stœchiométrie avec l'augmentation de la sur-gravure. Or, les résultats électriques montrent bien une augmentation de la résistance du 2DEG. La stœchiométrie peut donc être ici écartée des sources principales de ces dégradations.

En résumé, dans le cas des échantillons 100V, les mesures XPS montrent un effet de saturation dans la modification chimique. La zone modifiée, à une épaisseur et une dose de dégradation données, contribue à une dégradation du 2DEG. Si la dose de dégradation augmente sans augmenter l'épaisseur de la zone modifiée, la contribution reste la même. Néanmoins, il a été observé dans la partie I.B.4 de ce chapitre une légère gravure de l'AlGaIn pour 20% de sur-gravure du procédé CF₄ 100V. L'hypothèse est que le plasma mène à la saturation de la surface en fluor formant une couche d'arrêt composée d'AlF₃ et que l'énergie du bombardement ionique n'est pas suffisante pour la retirer. Ainsi, l'AlGaIn n'est pas gravé et son épaisseur reste stable. Une mesure d'épaisseur de l'AlGaIn après gravure doit être effectuée pour valider cette hypothèse. De plus, à 100V, les détériorations physiques sont moins importantes du fait de l'énergie limitée des ions. La combinaison de ces deux facteurs fait que la dégradation électrique reste stable.

Dans le cas des échantillons 400V, il n'y a pas de modification stœchiométrique significative et linéaire accompagnant la dégradation électrique. Un autre mécanisme doit donc entrer en jeu. L'hypothèse mise en avant est qu'une pulvérisation de la couche d'AlGaIn a lieu durant la sur-

gravure, comme observé durant l'étude de l'influence du bias. Cette pulvérisation entraîne le déplacement de la couche modifiée et la diminution de l'épaisseur d'AlGaN. Le plasma modifie la surface d'AlGaN tout en la pulvérisant. L'épaisseur modifiée et l'importance des modifications stœchiométriques n'augmente donc pas mais l'épaisseur de la couche diminue (Cf. Figure 57). La proportion de l'épaisseur modifiée sur l'épaisseur totale augmente donc, pouvant expliquer les dégradations électriques. Une mesure de l'épaisseur de l'AlGaN après gravure doit être effectuée pour valider cette hypothèse.

Les paramètres plasmas ne sont pas les seuls facteurs pouvant influencer la gravure plasma. Les matériaux en présence peuvent modifier la composition du plasma en y incorporant les produits de gravure. Intéressons-nous donc à l'influence de la nature du masque sur les dégradations électriques.

I.D Etude de la dégradation électrique en fonction du masque de gravure

Durant l'enchaînement des étapes de fabrication d'un transistor HEMT, décrit dans le Chapitre I -III.B, nous avons vu que l'ouverture du SiN s'effectuait grâce à un masque en résine photosensible. Cette résine est constituée d'un polymère donc principalement de carbone et d'hydrogène le long de chaîne carbonée avec divers groupements. Lors de la seconde étape de gravure, la gravure de l'AlGaN et du GaN, aucun stripping n'est réalisé entre les deux étapes. C'est-à-dire que la gravure de l'AlGaN s'effectue en présence de masque résine. Le but de l'étude présentée ici est de savoir si l'utilisation de résine pendant la gravure a un impact sur la dégradation électrique.

I.D.1 Mesure R_{sheet}

La Figure 65 présente les R_{sheet} relatifs après traitement plasma de 10s d'une hétérostructure $Al_{0,22}Ga_{0,78}N$ 24nm/AlN <1nm/GaN 1,8 μ m/buffer/Si (1-1-1) sans couche de passivation en fonction du procédé de plasma et des matériaux de masquage. Les plasmas diffèrent dans leurs chimies. Le choix des gaz s'est tout d'abord porté sur le CF_4 comme chimie de référence. Le SF_6 et l' O_2 ont été choisis afin de simuler les dégradations stœchiométriques observées jusqu'ici, c'est-à-dire, une incorporation de fluor dans l'AlGaN et une oxydation de surface. Chaque procédé a été réalisé en présence de SiN (en rouge) et la présence de résine (en noir) en tant que masquage.

Les plasmas effectués en présence de SiN présentent tous une valeur de résistance relative similaire autour de 1,16 en moyenne. Pour les mêmes procédés mais en présence de résine, les dégradations électriques évoluent. Pour le plasma CF_4 , les valeurs mesurées en présence des deux masques sont similaires. Pour le plasma SF_6 la résistance augmente légèrement 14% par rapport à la valeur avec SiN alors que pour un plasma d' O_2 , la résistance augmente fortement de plus de 240%.

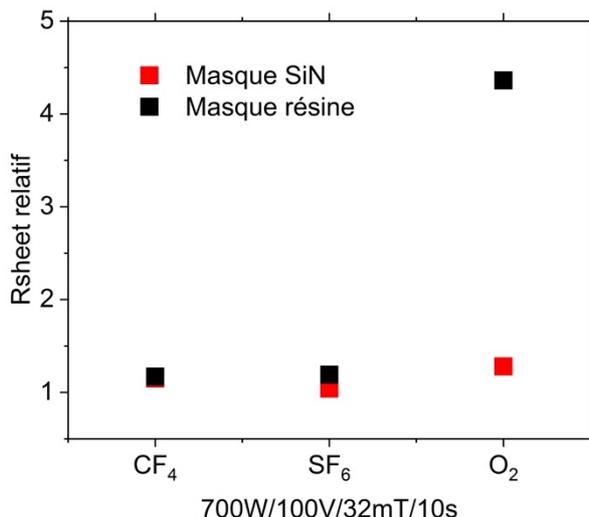


Figure 65 : Valeurs de R_{sheet} d'échantillons AlGaIn/GaN après traitement par différents plasmas en fonction du matériau utilisé comme masque. La valeur de R_{sheet} est relative à la valeur de la référence.

Les valeurs R_{sheet} présentées montrent que pour les plasmas effectués en présence de résine, la résistance est supérieure ou égale à celle obtenue après un plasma en présence de SiN pour des procédés identiques. La présence de résine durant la gravure a donc une influence négative sur les propriétés électriques de l'hétérostructure.

Il est à noter que la comparaison des gravures CF_4 et SF_6 en présence de SiN nous confirme que le fluor ne présente pas, dans nos conditions expérimentales, de rôle majeur. De plus, l'application d'un plasma d' O_2 n'a pas d'influence électrique en présence de SiN et reste similaire au niveau de dégradation atteint par le plasma CF_4 . Cela peut signifier que l'oxydation de surface observée jusqu'ici n'est pas électriquement dégradante mais que ce sont les dégradations des états de surfaces qui mènent à une oxydation qui le sont. Les mécanismes de formation et la nature de l'oxyde semblent donc jouer un rôle.

1.D.2 Mesure par ellipsométrie de la consommation du masque

Pour comprendre comment le matériau du masque influence la dégradation électrique du 2DEG, l'interaction des plasmas avec ces matériaux est étudiée.

Le Tableau 12 présente les vitesses de gravure du SiN et de la résine en fonction des plasmas utilisés. La première observation est que les deux matériaux sont consommés par tous les types de plasma. Ensuite, les vitesses de gravure sont équivalentes pour les deux matériaux sauf pour le procédé O_2 pour lequel la consommation en résine est plus importante. Par comparaison avec les dégradations électriques réalisées dans les mêmes conditions, ce procédé présente l'augmentation de R_{sheet} la plus importante.

L'hypothèse avancée est que pendant la consommation de résine, les atomes d'hydrogène contenus dans le polymère sont libérés et incorporés dans la phase plasma. Ils sont ensuite implantés par le plasma dans l'AlGaIn.

	Vitesse de gravure du masque (nm/s)	
	SiN	Résine
CF ₄ /700w/100V/32mT	1,5	1,5
SF ₆ /700w/100V/32mT	3,1	3,1
O ₂ /700w/100V/32mT	0,03	10,3

Tableau 12 : Vitesses de gravure du SiN et de la résine en fonction du plasma utilisé, mesurées par ellipsométrie.

I.D.3 Mise en évidence par mesure FTIR de la perte d'hydrogène durant le plasma

Pour vérifier cette hypothèse, quatre plaques de SiN et de résine ont été gravées partiellement par le procédé pour lequel la différence de dégradation électrique observée en Figure 65 est la plus importante : le procédé de plasma O₂/700W/100V/32mT. Les plaques ont ensuite été caractérisées par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR, pour *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) afin d'évaluer les éventuelles pertes d'hydrogène durant le plasma. La Figure 66 présente les spectres normalisés par l'épaisseur des couches analysées. Les épaisseurs ont été mesurées par ellipsométrie.

Dans la partie basse du graphique, les spectres avant et après gravure des échantillons de SiN montrent la présence de liaisons Si-N aux alentours de 1000cm⁻¹ et des liaisons N-H et Si-H aux alentours de 3300cm⁻¹ et 2200cm⁻¹. La comparaison des spectres d'absorption ne montre pas de différence significative en intensité, ni l'ajout ou retrait d'un pic. Il n'y a donc pas de modification du matériau. Dans la partie haute du graphique, les spectres des échantillons de résine montrent la présence de liaisons carbonées et de liaisons relatives au substrat silicium dans la gamme de 400 à 1600cm⁻¹. Les liaisons hydrogènes sont présentes aux alentours de 3300cm⁻¹. La comparaison des signaux d'absorption ne montre pas de différence significative pour les liaisons carbonées. Les pics relatifs au substrat silicium en dessous de 1100cm⁻¹ correspondent aux atomes d'oxygène et de carbone en sites interstitiels dans le substrat et voient leur intensité augmenter après gravure car les épaisseurs de SiN et de résine les recouvrant ont diminué, ne les masquant plus. Ils ne doivent pas être pris en compte. Dans la zone spécifique des liaisons hydrogènes, une différence est observable sur tous les pics présents. Après gravure, l'intensité de ces pics est diminuée. Le matériau est donc modifié et présente une perte d'hydrogène post-plasma.

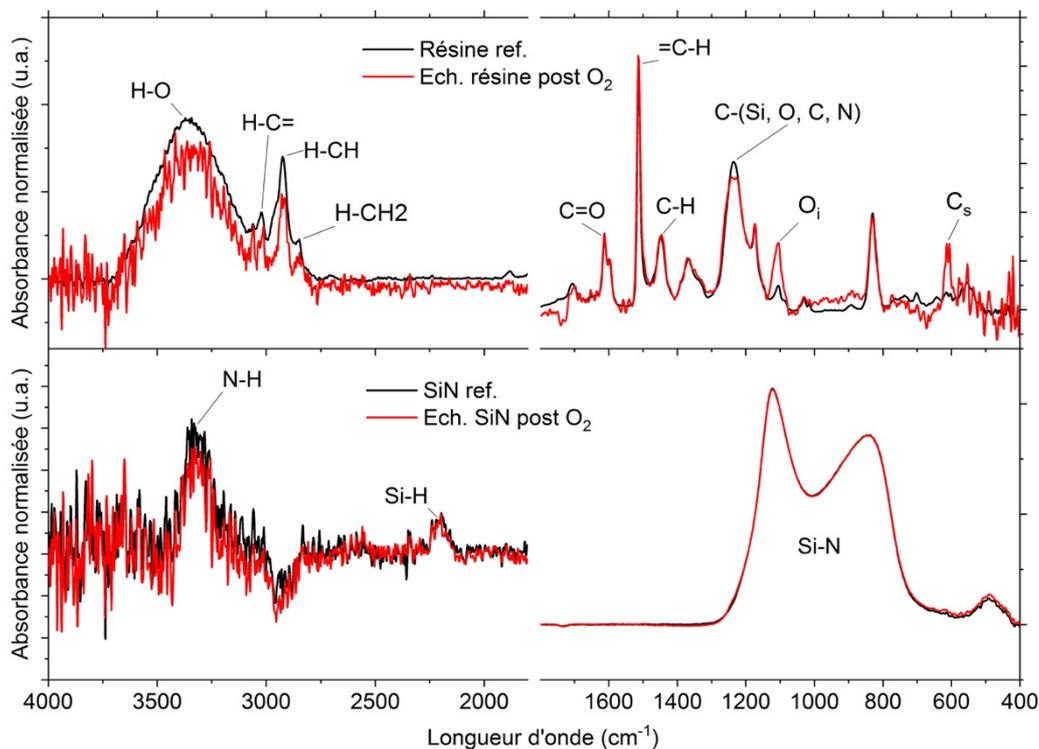


Figure 66 : Spectres FTIR des échantillons avant et après gravure partielle, normalisés par l'épaisseur des couches analysées.

Lors de la gravure du GaN, le masque SiN ne présente pas de perte préférentielle d'éléments alors que le masque résine présente une perte accrue d'éléments hydrogène. Ces éléments passent dans le plasma et peuvent servir durant la gravure du GaN. En particulier, ils peuvent être ionisés puis accélérés vers la surface du GaN à graver.

I.D.4 Simulation d'implantation d'éléments dans de l'AlGaN

Pour comprendre l'influence d'un bombardement d'hydrogène durant le plasma, une simulation d'implantation a été réalisée. La Figure 49, déjà présentée dans la partie I.A.4 de ce chapitre, présente une simulation de l'épaisseur d'implantation maximale d'atomes à 100eV dans une couche d'AlGaN amorphe (22% d'aluminium). Comme il a été observé, les atomes d'hydrogène s'implantent plus profondément que les autres atomes présents, jusqu'à 94 Å.

L'hydrogène, grâce à sa petite taille et sa faible masse, pénètre plus profondément dans la couche d'AlGaN. Il augmente ainsi l'épaisseur de la couche modifiée. Cette implantation peut être favorisée par l'orientation cristalline de la couche d'AlGaN qui mène à des phénomènes de canalisation. A cause de leur faible masse, les dégradations physiques formées par collision seront peu nombreuses (Cf. I.D.4). Les dégradations électriques proviennent du fait que l'hydrogène peut former des pièges en s'implantant et compenser des états donneurs natifs de l'AlGaN, diminuant la concentration de porteurs [11]–[13].

Le choix du matériau utilisé pour la réalisation de masque est donc important. Après l'ouverture du SiN, un masque de résine résiduel peut être encore présent. Il est préconisé d'effectuer un stripping pour retirer cette résine avant de commencer la gravure du GaN et de l'AlGaN. En effet, il a été montré que les dégradations électriques sont accrues en présence de résine : la résine se décompose sous le plasma, libérant de l'hydrogène dans le plasma. Cet hydrogène peut être

implanté profondément dans l'AlGaN pour former des pièges et compenser des états donneurs natifs de l'AlGaN.

Un effet de dose est néanmoins présent. Lors de l'étude de la sur-gravure, la résistance du canal n'évolue pas pour le procédé CF_4 100V alors qu'il est en présence de caches en résine durant la gravure (Cf. Figure 50). Avec l'augmentation de la sur-gravure, les caches sont gravés tout le long, relarguant de l'hydrogène dans le plasma. Cela montre que pour dégrader électriquement l'AlGaN, l'implantation d'hydrogène dépend d'une dose seuil qu'elle doit dépasser. Dans nos conditions expérimentales, le procédé CF_4 à une faible vitesse de gravure de la résine (Cf. Tableau 12) et une partie de l'hydrogène provenant de la résine gravée est pompée hors de la chambre de gravure. Malgré l'augmentation de la sur-gravure, la dose implantée reste insuffisante.

Pour résumer, les études de l'influence des paramètres plasma sur la dégradation électrique ont permis de mettre en évidence des fenêtres de procédés dans lesquelles la dégradation est limitée. Il est en effet préconisé de travailler avec un bias réduit, afin d'éviter un bombardement trop important. Sous 100V, la sur-gravure n'a pas d'influence, laissant plus de liberté d'action durant l'étape de gravure. Enfin, il a été mis en évidence que la présence de résine et d'hélium durant la gravure doit être évitée. Ces études ont permis de mettre en évidence certains mécanismes de dégradations qui entraînent la détérioration des capacités électriques.

II. Etude complémentaire sur l'impact électrique de la gravure chimique et de la gravure physique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation, des études complémentaires ont été menées. Lors d'une gravure plasma RIE, deux mécanismes complémentaires sont présents. D'une part, les espèces chimiques réactives présentes dans le plasma réagissent de façon spontanée avec la surface à graver. D'autre part, le bombardement physique des ions permet de pulvériser la surface et de désorber les produits de gravure. Pour l'étude des dégradations électriques lors d'une gravure plasma, la dissociation de ces deux mécanismes permet d'évaluer l'impact de chacun. Pour cela, différents procédés de gravure ont été testés et la résistance du 2DEG (R_{sheet}) a été mesurée après chaque gravure. L'empilement utilisé est le suivant : SiN 10nm/AlGaN 24nm 23%/AlN <1nm/GaN 1,8 μm /buffer/Si (1-1-1), sans motif.

II.A Evaluation de l'impact d'une gravure physique

Pour évaluer l'impact physique de la gravure, le procédé de gravure par faisceau d'ion (*Ion Beam Etching*, IBE) a été testé. Il permet la gravure par pulvérisation grâce à un faisceau d'argon énergétique. L'équipement utilisé est l'Ionfab 300 d'Oxford Instruments et la détection de fin d'attaque (DFA) s'effectue grâce à un spectromètre de masse. Comme le bombardement peut pulvériser l'AlGaN, la gravure du SiN est arrêtée dès qu'elle débouche sur la couche d'AlGaN, sans sur-gravure. Le faisceau incident a un angle de 70° par rapport à la surface et le porte substrat effectue une rotation afin d'uniformiser la gravure.

Le Tableau 13 regroupe les valeurs de R_{sheet} après pulvérisation de la couche de SiN par des faisceaux à hautes énergies, 500eV et 1000eV. Après la gravure à 500eV, la valeur de résistance a fortement augmenté car elle a triplé, par rapport à la valeur avant gravure. Après la pulvérisation à 1keV, la résistance du canal électronique n'est plus mesurable. Cela peut être dû à la trop forte

dégradation de l'AlGaIn et du GaIn, entraînant des courants de fuites trop importants ou la formation d'une couche résistive empêchant la mesure.

Ion Beam Etching	R_{sheet} relatif
Pulvérisation par atomes d'Ar à 500eV	3,2
Pulvérisation par atome d'Ar à 1keV	Non mesurable

Tableau 13 : Valeurs de R_{sheet} après pulvérisation de la passivation SiN au-dessus d'une hétérostructure AlGaIn/GaIn, relativement à la valeur d'un empilement de référence.

Les dégradations électriques dues aux pulvérisations à haute énergie montrent que l'impact physique a une influence néfaste sur les propriétés électriques de l'hétérostructure : plus cette énergie est haute, plus la dégradation est importante.

II.B Evaluation de l'impact d'une gravure chimique

II.B.1 Par un plasma délocalisé

Pour évaluer l'impact chimique, un réacteur à plasma délocalisé (plasma *downstream*) a été testé. Le plasma délocalisé, permet la gravure uniquement par diffusion et réaction des radicaux libres, sans bombardement ionique. L'équipement utilisé est l'Allegro de Shibaura. Le plasma est composé de $CF_4/O_2/N_2$ à temps fixe, suivant un procédé standard de gravure SiN sur cet équipement.

Le Tableau 14 présente la valeur du R_{sheet} relatif après la gravure *downstream*. La dégradation est limitée. La résistance du canal n'augmente que de 30% par rapport à l'empilement avant gravure.

Procédé	R_{sheet} relatif
Downstream	1,3

Tableau 14 : Valeur de R_{sheet} après gravure par plasma délocalisé de la passivation SiN au-dessus d'une hétérostructure AlGaIn/GaIn, relativement à la valeur d'un empilement de référence.

II.B.2 Par une gravure humide

Un autre moyen d'évaluer l'impact de la composante chimique d'un plasma est d'effectuer une gravure humide. Le SiN peut être gravé par une solution acide à base de HF. Le SiN est alors gravé par les ions fluorures, sans apport d'énergie. Le retrait complet de la couche de SiN a été vérifié par spectroscopie photoélectronique par rayon-X (XPS).

Le Tableau 15 présente la valeur du R_{sheet} relatif après un temps de trempage de 1h30. La dégradation est très limitée. La résistance du canal n'augmente que de 20% par rapport à l'empilement avant gravure.

Procédé	R_{sheet} relatif
Bain HF 1%	1,2

Tableau 15 : Valeur de R_{sheet} après gravure humide dans un bain HF1% de la passivation SiN au-dessus d'une hétérostructure AlGaN/GaN, relativement à la valeur d'un empilement de référence.

Que ce soit par plasma délocalisé ou bien par bain d'HF, les Tableau 14 et Tableau 15 montrent donc que l'impact d'une gravure chimique reste très limité. Les réactions chimiques à l'origine de la gravure n'induisent pas de dégradation excessive. De plus, la présence et la diffusion de fluor dans l'AlGaN n'est pas dégradant, confirmant une nouvel fois les résultats observés dans les études précédentes. Néanmoins, ces gravures sont lentes et isotropes donc peu appropriées à la réalisation de brique grille ou contact dans un transistor.

En résumé, cette étude complémentaire permet de confirmer que l'influence de la gravure physique est importante sur la dégradation électrique dans une hétérostructure AlGaN/GaN, contrairement aux gravures chimiques. Le bombardement des atomes à fortes énergies, pulvérisant le SiN, provoque de fortes modifications dans le matériau contrairement aux gravures chimiques même si celles-ci se font en présence de fluor. La pulvérisation énergétique peut être responsable de détérioration cristalline, comme la création de défauts ponctuels. Elle peut aussi provoquer de la gravure préférentielle, modifiant les états de surfaces et les états de charges en surface [8], [12], [21].

III. Proposition de mécanisme de dégradation

L'ensemble des études menées précédemment a permis d'observer de nombreux phénomènes ayant des impacts sur les dégradations électriques mesurées. Grâce à ces résultats, un modèle des mécanismes de dégradations influentes peut être proposé. Il est illustré par la Figure 67.

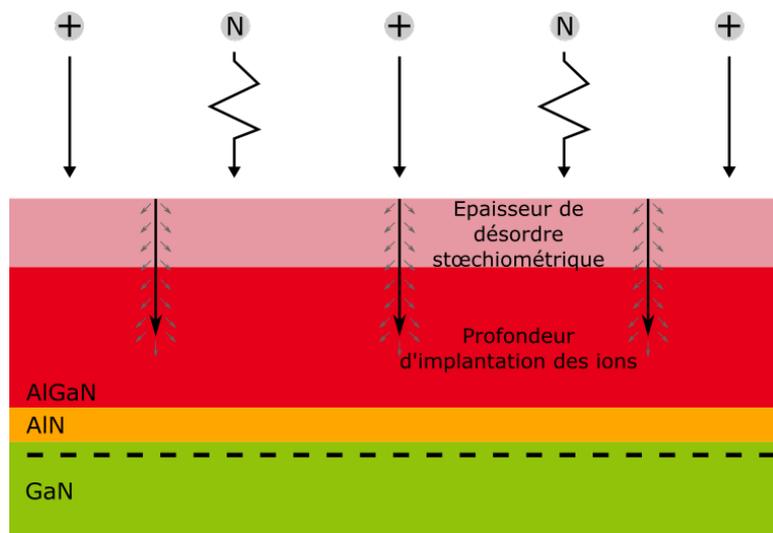


Figure 67 : Modèle des mécanismes de dégradation ayant lieu durant la gravure plasma

Dans nos conditions expérimentales, deux facteurs majeurs augmentent la dégradation électrique de l'hétérostructure AlGaN/GaN : le bombardement ionique et l'épaisseur de la couche modifiée. Le bombardement ionique énergétique impacte la qualité cristalline de l'AlGaN. Celle-ci est dégradée par les collisions en cascade menant à la formation de défauts ponctuels et à

l'implantation de contamination. La formation de sites vacants dans la maille de l'AlGaN peut introduire des niveaux accepteurs qui se comporteront comme des pièges en capturant un électron [2,3]. Les ions implantés peuvent aussi se stabiliser dans la maille sous forme de charge fixe, former un piège ou encore compenser les états donneurs natifs de l'AlGaN, diminuant la concentration de porteurs disponibles [11]–[13]. De plus, cette perte de cristallinité peut diminuer les effets piézoélectriques ayant lieu dans l'AlGaN. La formation du 2DEG est alors perturbée [3]. Le bombardement ionique impacte aussi les états et la stœchiométrie de surface. La pulvérisation préférentielle de l'azote puis la réoxydation qui la suit vont modifier les états de charges de surfaces et augmenter le potentiel de surface. Cela diminuera la densité et la mobilité électronique du canal [1,2,10,25]. Il existe néanmoins un seuil d'énergie aux alentours de 100eV sous lequel ces dégradations sont limitées et ont peu d'influence électrique.

Le deuxième facteur identifié est l'épaisseur modifiée. Plus l'épaisseur modifiée est importante, plus elle a une influence sur le canal électronique et ses propriétés. Elle peut être augmentée sous l'impact d'un bombardement énergétique. A forte énergie, les modifications et les incorporations ont l'énergie suffisante pour s'implanter profondément. Le bombardement augmente alors l'épaisseur de la couche modifiée et la dose des modifications présentes dans cette couche. L'implantation d'éléments légers, comme l'hélium ou l'hydrogène, dans la maille de l'AlGaN augmente aussi cette épaisseur modifiée du fait de leurs implantation plus profonde grâce à leurs petites tailles. Ce phénomène peut être accentué par des effets de canalisation, dû à la cristallographie hexagonale de l'AlGaN [14].

L'incorporation du fluor dans l'hétérostructure joue un rôle de second ordre pour nos conditions expérimentales. Le fluor peut s'accumuler en surface, menant à la formation d'une couche fluorée modifiant le potentiel de surface. Il peut aussi s'implanter dans la maille, créer des défauts cristallins et des sites vacants sur son passage avant de se stabiliser et former un piège [24]–[26].

Ce modèle est la synthèse des résultats obtenus. Il permet d'émettre des recommandations sur les fenêtres de procédé dans lesquelles nous devons travailler pour limiter les dégradations. Le bias du plasma doit être inférieur à 100V. Ainsi la dégradation électrique et l'influence de la sur-gravure sont limitées. Les chimies et les matériaux contenant des atomes légers, comme l'hélium et l'hydrogène, sont à proscrire pour éviter les implantations profondes de contaminant. Ces résultats serviront de base pour les études réalisées dans les chapitres suivants : les procédés développés s'appuieront sur ces recommandations pour être les moins dégradants possibles.

IV. Bibliographie

- [1] F. Gonzalez-Posada *et al.*, “Surface cleaning and preparation in AlGa_N/Ga_N-based HEMT processing as assessed by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6185–6190, May 2007.
- [2] F. L. M. Khir *et al.*, “Synchrotron-based XPS studies of AlGa_N and Ga_N surface chemistry and its relationship to ion sensor behaviour,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 850–857, Sep. 2014.
- [3] Y. Zhong *et al.*, “Self-terminated etching of Ga_N with a high selectivity over AlGa_N under inductively coupled Cl₂/N₂/O₂ plasma with a low-energy ion bombardment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 817–824, 2017.
- [4] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, “Comparative study of NH₄OH and HCl etching behaviours on AlGa_N surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 7, pp. 2210–2214, Jan. 2010.
- [5] S. E. Kim and Ch. Steinbrüchel, “Metal/fluorinated-dielectric interactions in microelectronic interconnections: Rapid diffusion of fluorine through aluminum,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 13, pp. 1902–1904, 1999.
- [6] A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, and D. H. Menz, “ESCA, XRD, and IR Characterization of Aluminum Oxide, Hydroxyfluoride, and Fluoride Surfaces in Correlation with Their Catalytic Activity in Heterogeneous Halogen Exchange Reactions,” *J. Catal.*, vol. 148, no. 1, pp. 270–280, Jul. 1994.
- [7] M. Charles, Y. Baines, R. Bouis, and A.-M. Papon, “The Characterization and Optimization of Ga_N Cap Layers and Si₃N₄ Cap Layers on AlGa_N/Ga_N HEMT Structures Grown on 200 mm Ga_N on Silicon,” *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 255, no. 5, 2018.
- [8] X. A. Cao *et al.*, “Electrical effects of plasma damage in p-Ga_N,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 17, pp. 2569–2571, Oct. 1999.
- [9] Q. Fan, S. Chevtchenko, X. Ni, S.-J. Cho, F. Yun, and H. Morkoç, “Reactive ion etch damage on Ga_N and its recovery,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 24, no. 3, pp. 1197–1201, Apr. 2006.
- [10] R. Kawakami *et al.*, “Effects of ultraviolet wavelength and intensity on AlGa_N thin film surfaces irradiated simultaneously with CF₄ plasma and ultraviolet,” *Vacuum*, vol. 159, pp. 45–50, 2019.
- [11] A. Y. Polyakov, M. Shin, S. J. Pearton, M. Skowronski, D. W. Greve, and J. A. Freitas, “The Influence of Hydrogen Plasma Passivation on Electrical and Optical Properties of AlGa_N Samples Grown on Sapphire,” *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 423, ed 1996.
- [12] S. J. Pearton, “Characterization of damage in electron cyclotron resonance plasma etched compound semiconductors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 117–118, pp. 597–604, 1997.
- [13] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, “Ga_N: Processing, defects, and devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 1–78, Jul. 1999.
- [14] E. D. Haberer *et al.*, “Channeling as a mechanism for dry etch damage in Ga_N,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 26, pp. 3941–3943, Jun. 2000.
- [15] N. Possémé and F. Le Roux, “Procédé de gravure d’une couche diélectrique,” FR1874062, 21-Dec-2018.
- [16] Ch. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau, “Analyse XPS des surfaces de Si

- et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆. Polymérisation et gravure,” *Rev. Phys. Appliquée*, vol. 24, no. 3, pp. 309–321, 1989.
- [17] G. Beamson and D. Briggs, “High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database,” *J. Chem. Educ.*, vol. 70, no. 1, p. A25, Jan. 1993.
- [18] K. Harafuji and K. Kawamura, “Sputtering yield as a function of incident ion energy and angle in wurtzite-type GaN crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3 PART 1, pp. 1536–1540, 2008.
- [19] I. P. Smorchkova *et al.*, “Polarization-induced charge and electron mobility in AlGa_xN/GaN heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4520–4526, Sep. 1999.
- [20] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, and J. R. Lothian, “Ar⁺ ion milling characteristics of III-V nitrides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 1210–1215, 1994.
- [21] T. Takimoto, K. Takeshita, S. Nakamura, and T. Okumura, “Effects of plasma-induced defects on electrical characteristics of AlGa_xN/GaN heterostructure before and after low-temperature annealing,” *Thin Solid Films*, vol. 557, pp. 212–215, Apr. 2014.
- [22] O. Ambacher *et al.*, “Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGa_xN/GaN heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 334–344, 2000.
- [23] W. M. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 2017.
- [24] K. J. Chen *et al.*, “Physics of fluorine plasma ion implantation for GaN normally-off HEMT technology,” presented at the Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM, 2011, pp. 19.4.1-19.4.4.
- [25] S. Huang, H. Chen, and K. J. Chen, “Surface properties of Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures treated by fluorine plasma: An XPS study,” *Phys. Status Solidi C Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 8, no. 7–8, pp. 2200–2203, 2011.
- [26] S. Linkohr *et al.*, “Influence of plasma treatments on the properties of GaN/AlGa_xN/GaN HEMT structures,” *Phys. Status Solidi C Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 9, no. 3–4, pp. 1096–1098, 2012.

Chapitre IV - Procédé cyclique pour la gravure du GaN

Dans le chapitre III, l'étude réalisée sur le nitrure de silicium conforte les hypothèses selon lesquelles la gravure RIE induit des dégradations dans le matériau. Nous avons montré que le premier facteur de dégradation du matériau par le plasma est l'énergie de bombardement des ions. Les dommages physique et chimique induits par le plasma détériorent la résistance du canal bi-dimensionnel.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étape de gravure GaN. L'objectif est de développer un procédé de gravure permettant de limiter les dégradations et permettant un bon contrôle de la profondeur gravée. En effet, dans l'enchaînement des étapes pour la fabrication de transistors de puissance, la gravure de la grille nécessite une gravure complète de l'AlGaN puis une gravure partielle du GaN canal. L'arrêt dans le GaN canal s'effectue sans couche d'arrêt. Afin d'obtenir l'architecture du dispositif la plus performante possible, la profondeur doit être maîtrisée. En outre, durant le fonctionnement d'un transistor, le fond de gravure est en contact direct avec le canal à l'état passant. La limitation de la dégradation du GaN pendant la gravure est donc primordiale pour conserver les propriétés du canal électronique.

Parmi les développements de procédés de gravures innovants, les procédés par Atomic Layer Etching (ALE) permettent de limiter les dégradations liées au bombardement énergétique et d'avoir une bonne maîtrise de la profondeur de gravure. Les procédés d'ALE sont cycliques et se font en deux étapes : la première étape consiste en une modification contrôlée du matériau et la seconde étape est le retrait de cette couche modifiée (Cf. Figure 68).

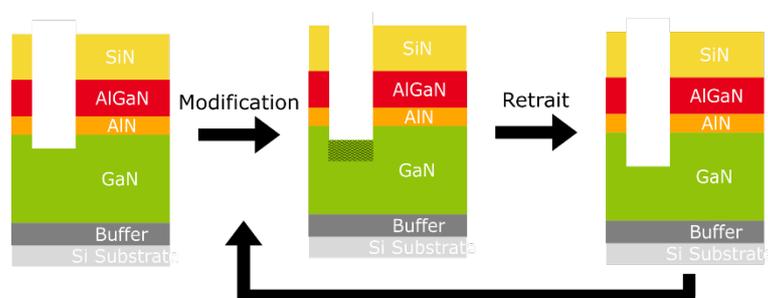


Figure 68 : Schéma explicatif d'un cycle modification-retrait.

Cette seconde étape n'impacte pas les matériaux sous-jacents. Le but est d'abaisser l'énergie d'activation nécessaire à la gravure de la couche modifiée. Ainsi, l'énergie apportée lors de l'étape de retrait sera suffisante pour graver la couche modifiée mais trop faible pour attaquer la couche sous-jacente. La répétition des cycles permet une gravure contrôlée en profondeur : elle limite la dégradation de la surface et est uniforme à l'échelle de la plaque.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au développement du procédé cyclique O_2 - BCl_3 appliqué à la gravure du GaN (Cf. Chapitre I -V.B.3).

La maîtrise de la profondeur de gravure et la diminution des dégradations sur le GaN sont des éléments clés pour le développement d'un dispositif de puissance. Ces éléments permettront d'optimiser les performances du futur dispositif et d'améliorer la répétabilité du procédé, en vue d'une industrialisation.

Dans un premier temps, nous présenterons le développement du procédé. L'objectif est de développer un procédé synergique, autolimitant et sélectif. Ce procédé sera testé sur motif afin d'évaluer les morphologies des flancs ainsi que la vitesse de gravure. Ensuite, il sera caractérisé par XPS afin de comprendre le mécanisme de gravure et un modèle de mécanisme de gravure innovant sera proposé. Pour clore cette étude, les performances du procédé cyclique seront comparées à celles du procédé de gravure conventionnelle.

I. Développements du procédé cyclique O_2-BCl_3

Pour être dans un régime d'ALE optimum, c'est-à-dire un régime qui permet une maîtrise fine de la profondeur de gravure et une dégradation induite minimale, les étapes du cycle doivent être synergiques et autolimitantes.

La synergie des étapes est le fait que, prises séparément, ces étapes ne permettent pas la gravure du matériau à graver. Combinées, leurs actions complémentaires le permettent. La gravure sera ainsi due uniquement à l'action du cycle.

L'autolimitation est le fait que les étapes du cycle se régulent d'elles-mêmes. Les étapes atteignent une saturation de leurs effets au bout d'un temps seuil. Lors de l'étape d'oxydation, cela se traduit par une saturation et une épaisseur maximum de la couche oxydée. Lors de l'étape de retrait, l'autolimitation induit une sélectivité de la gravure. Le retrait est alors efficace sur la couche oxydée mais ne gravera pas le GaN non-oxydé.

I.A Introduction au développement du procédé cyclique : détermination du flux, de la puissance source et de la pression

Pour développer un procédé cyclique d'oxydation-retrait, les paramètres plasma tels que la pression et la puissance source ont été fixés à 10mTorr et 1000W respectivement, de manière à favoriser la formation de radicaux et d'ions chimiquement réactifs dans le plasma. La réflexion qui sous-tend la détermination de ces paramètres était la suivante : le procédé cyclique O_2-BCl_3 est basé principalement sur des actions chimiques, c'est-à-dire sur les interactions entre les radicaux libres et les ions du plasma d'une part et la surface du GaN d'autre part. Pour maximiser l'efficacité du procédé il nous a paru nécessaire de favoriser la formation de ces espèces réactives dans le plasma. Ainsi, une haute puissance source favorise les réactions d'ionisation et de dissociation dans le plasma grâce à des chocs énergétiques. Cela a pour effet d'augmenter la proportion d'ions et de radicaux dans le plasma. Une faible pression permet, pour sa part, d'augmenter le libre parcours moyen des électrons, leur donnant le temps d'acquérir une énergie plus importante avant de rencontrer une autre espèce présente dans le plasma. Les chocs sont alors plus énergétiques, favorisant les réactions d'ionisation et de dissociation. Enfin, un flux important de gaz permet d'apporter plus d'éléments pour réaliser les réactions collisionnelles dans le plasma, augmentant ainsi le nombre d'espèces présentes (Cf. Annexe B : La gravure).

La recette du procédé cyclique, à ce stade de l'étude, se résume comme suit dans le Tableau 16 :

Gaz	Puissance source (W)	Bias (V)	Pression (mTorr)	Temps (s)
O ₂	1000	/	10	/
BCl ₃	1000	/	10	/

Tableau 16 : Recette du procédé cyclique avant développement.

Entre chaque étape, une purge de 10 secondes est appliquée pendant laquelle le plasma est coupé et le gaz nécessaire à l'étape suivant est introduit. Cela permet d'éviter les interactions et les mélanges de gaz dans le plasma mais aussi de stabiliser la pression du nouveau gaz.

I.B Étude de la synergie du procédé : détermination du Bias

La détermination de l'énergie des ions est un paramètre clé dans les procédés cycliques. L'enjeu de ce paramètre va être à la fois d'apporter l'énergie suffisante pour permettre la gravure du GaN oxydé, sans toutefois le dégrader par un bombardement d'ions trop important. L'énergie des ions est gérée par l'équipement de gravure au travers du paramètre de la tension d'accélération, aussi appelé bias. L'étude de l'influence du bias sur la gravure permettra de déterminer les valeurs optimales de celui-ci pour la réalisation du procédé. Un critère déterminant de la réussite de l'étude des énergies des ions est que, appliquées séparément, les deux étapes d'oxydation et de retrait ne doivent pas pulvériser le GaN.

Pour déterminer les tensions d'accélération des ions, des images MEB ont été réalisées sur des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si. Ces échantillons sont collés sur des substrats SiN. Ces échantillons ont subi des traitements plasma O₂ ou BCl₃, pendant 5 minutes, à différents bias. Les images MEB permettent d'observer l'épaisseur du GaN, et ainsi de déterminer en comparant la référence et les échantillons si le plasma provoque une pulvérisation. La Figure 69 présente un exemple de comparaison d'images MEB. Dans cet exemple, après un plasma de BCl₃ à 16V, une pulvérisation de 10 nm est observée à la surface de l'échantillon.

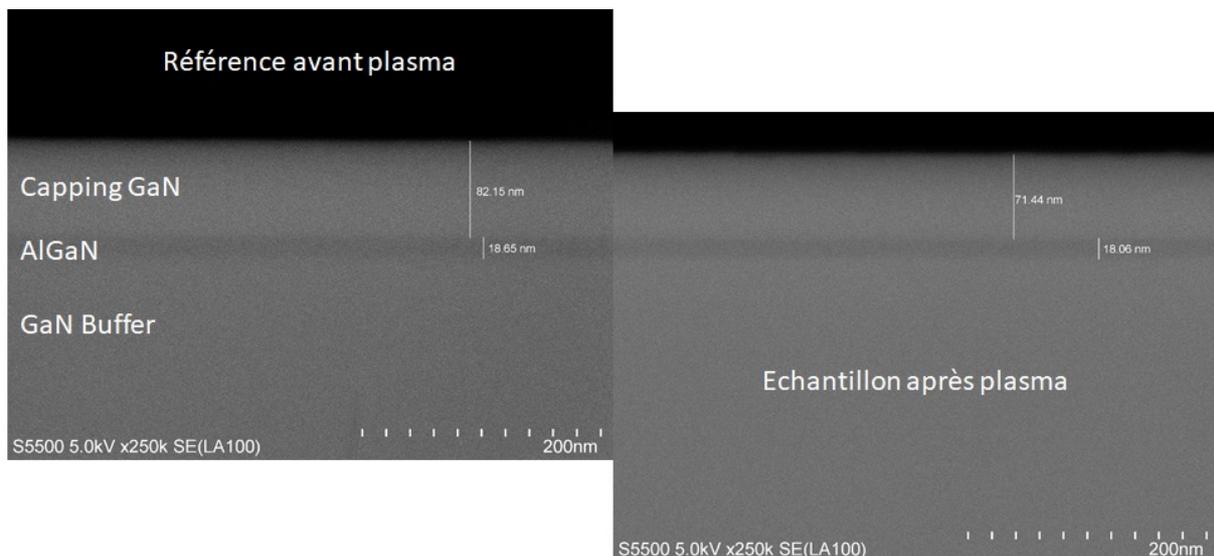


Figure 69: Images MEB de la référence avant plasma à gauche et d'un échantillon après plasma BCl₃ à 16V pendant 5 minutes.

Après analyse de chaque échantillon, les résultats des comparaisons ont été retranscrits et synthétisés comme suit dans le Tableau 17. Ce tableau regroupe les observations effectuées en fonction des gaz et des bias utilisés. Pour les plasmas d'O₂, avec des bias de 30 et 15V, aucune pulvérisation n'est observée. Pour un plasma BCl₃ à un bias de 16V, le GaN est pulvérisé de 10nm. Sous les seuils de 10V, le plasma de BCl₃ n'induit plus de pulvérisation. Un dépôt en surface est alors observé et celui-ci croît avec la durée du plasma.

Gaz	Temps	Bias	Observations
O ₂	5 minutes	30V	Ø sputtering
O ₂	5 minutes	15V	Ø sputtering
BCl ₃	5 minutes	16V	10nm de GaN gravé
BCl ₃	1 minutes	10V	12nm dépôt au-dessus du GaN
BCl ₃	3 minutes	10V	32nm de dépôt au-dessus du GaN
BCl ₃	5 minutes	10V	35nm de dépôt au-dessus du GaN
BCl ₃	5 minutes	0V	100nm de dépôt au-dessus du GaN

Tableau 17 : Tableau synthétisant les observations MEB effectuées sur des échantillons de GaN après différents plasma O₂ et BCl₃ à différentes valeurs de bias.

La Figure 70 présente une image MEB d'un échantillon de GaN après un plasma de BCl₃ pendant 5 minutes à 10v de Bias. Un dépôt de 35nm peut être observé à la surface.



Figure 70 : Image MEB d'un échantillon GaN après 5 minutes de plasma BCl₃ à 10V.

Basés sur ces résultats, les bias ont été fixés à 30V pour le plasma O₂ et à 10V pour le plasma BCl₃. Comme le plasma d'O₂ ne provoque pas de pulvérisations à 15V et 30V, il a été décidé de favoriser une oxydation plus importante en profondeur du GaN avec le plasma à 30V, afin de

retirer une épaisseur plus importante par cycle. Le Tableau 18 récapitule la recette de gravure à ce stade du développement.

Gaz	Puissance source (W)	Bias (V)	Pression (mTorr)	Temps (s)
O ₂	1000	30	10	/
BCl ₃	1000	10	10	/

Tableau 18 : Recette du procédé cyclique après détermination des valeurs de bias.

I.C Optimisation du temps de cycle

Du fait du caractère cyclique du procédé ainsi que de sa faible énergie de bombardement, la gravure du GaN est très lente. Dans l'optique d'une industrialisation du procédé, celui-ci doit avoir une vitesse de gravure optimale, tout en conservant les aspects positifs de la gravure cyclique.

Afin d'accélérer la vitesse de gravure, les temps des étapes d'oxydation et de retrait ont été optimisés. La variation des temps de chaque étape a une influence sur l'épaisseur du GaN gravé par cycle. L'étude de ces temps permet de déterminer les temps minimums nécessaires à une gravure complète.

I.C.1 L'optimisation du temps de l'étape d'oxydation

Afin de déterminer le temps minimum de plasma d'O₂ applicable, des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats SiN ont été gravés par 15 cycles O₂-BCl₃ et observés au MEB. Pour chaque échantillon, le temps de BCl₃ a été fixé à 60s et celui d'O₂ varie de 10 à 60s. La Figure 71 représente l'épaisseur de GaN gravée par cycle en fonction de la durée du step d'O₂ dans un cycle O₂-BCl₃. De 10 à 30s, la gravure par cycle augmente de 0,9 jusqu'à un palier à 1,2nm. Pour un temps plus long de 60s, la gravure par cycle n'augmente plus et confirme le palier à 1,2nm.

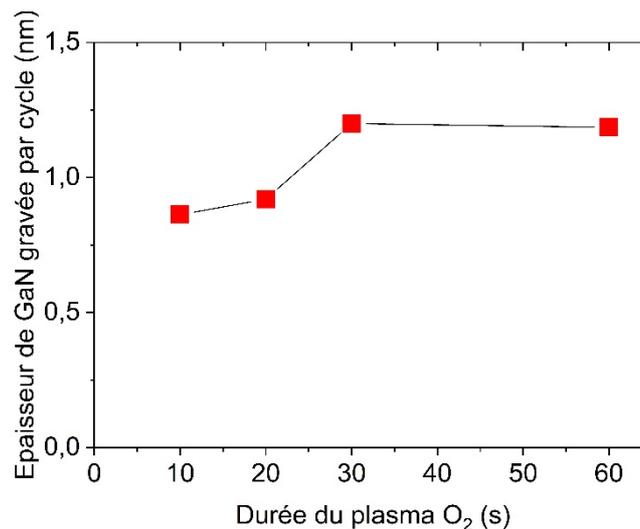


Figure 71 : Épaisseur de GaN gravé par cycle, mesurée par MEB, en fonction de la durée de l'étape d'oxydation dans un cycle O₂-BCl₃. Le temps de plasma BCl₃ est fixé à 60s. Chaque échantillon a subi 15 cycles O₂-BCl₃.

Ces résultats montrent que la gravure par cycle sature à partir de 30s et qu'un plasma plus long n'accélère pas la gravure. L'hypothèse est que le plasma forme une couche d'oxyde en surface, est autolimitant et sature au bout de 30s⁴.

A la suite de ces résultats, le temps de l'étape d'oxydation a été fixé à 30s.

I.C.2 L'optimisation du temps de l'étape de retrait

L'optimisation du temps pour l'étape de retrait a été effectuée dans les mêmes conditions que celle réalisée pour l'étape d'oxydation. Des échantillons sans motif de GaN (80nm) /AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si patché sur des substrats SiN ont été gravés par 15 cycles O₂-BCl₃ et observés au MEB. Pour chaque échantillon, le temps de O₂ a été fixé à 30s et celui de BCl₃ varie de 10 à 60s. La Figure 72 représente l'épaisseur de GaN gravé par cycle en fonction de la durée de l'étape de BCl₃ dans un cycle O₂-BCl₃. Dès 10s de plasma, et jusqu'à 60s, la gravure par cycle reste stable autour de 1,5nm.

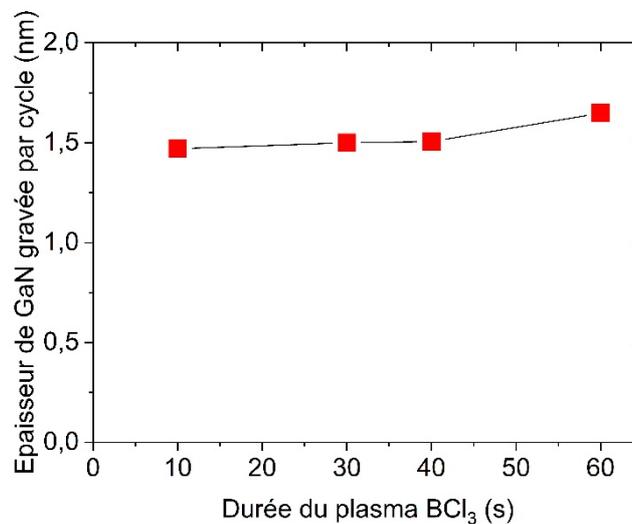


Figure 72 : Épaisseur du GaN gravé par cycle, mesurée par MEB, en fonction de la durée de l'étape de retrait dans un cycle O₂-BCl₃. Le temps de plasma O₂ est fixé à 30s. Chaque échantillon a subi 15 cycles O₂-BCl₃.

Ce résultat signifie que 10s de plasma BCl₃ sont suffisantes pour retirer la couche d'oxyde formée lors de la première étape du cycle et qu'un plasma de BCl₃ plus long ne permet pas d'accélérer la gravure. Comme il a été observé pendant l'étude préliminaire sur l'énergie de bombardement, une fois l'oxyde retiré, le plasma change de régime et commence à déposer. Toutefois aucun retard de gravure dû à ce dépôt n'est observé, étant donné que la gravure par cycle ne diminue pas avec l'augmentation de la durée du plasma BCl₃. Le plasma O₂ est donc suffisant pour retirer le film déposé. L'étape de retrait présente donc une sélectivité de gravure entre le GaN oxydé et le GaN non-oxydé élevée. Il grave ce premier et dépose sur le second⁵.

Basée sur ces résultats, la durée de plasma BCl₃ est fixée à 15s afin de s'assurer de la sélectivité de l'étape ainsi que du retrait complet de l'oxyde.

L'étude préliminaire sur la synergie du procédé cyclique a permis de fixer les bias pour les plasmas O₂ et BCl₃. Les optimisations de temps des étapes ont permis quant à elles de diminuer le

⁴ Cette hypothèse sera étudiée dans la partie Chapitre IV -III.A de ce chapitre.

⁵ L'étude de ce mécanisme de sélectivité sera traitée dans la partie Chapitre IV -III.B de ce chapitre.

temps d'un cycle de 2 minutes à 45s (hors purges). La recette ainsi développée est donnée dans le Tableau 19.

Gaz	Puissance source (W)	Bias (V)	Pression (mTorr)	Temps (s)
O ₂	1000	30	10	30
BCl ₃	1000	10	10	15

Tableau 19 : Recette du procédé cyclique après développement.

Ainsi développé, ce procédé répond à nos objectifs de synergie, d'autolimitation et de sélectivité. Testons maintenant ce procédé sur des structures avec motifs pour observer la morphologie qui en résulte.

II. Application du procédé cyclique sur plaque structurée

Dans une optique d'intégration du procédé cyclique parmi les étapes de fabrication des dispositifs de puissance, nous avons testé le procédé cyclique sur des plaques disposant de motifs afin d'observer les morphologies des profils de gravure et de déterminer sa vitesse de gravure. Un cas de formation de microtrenching observé pendant l'étude de l'optimisation du temps de plasma BCl₃ est présenté ainsi que ses causes et sa résolution.

II.A Formation de microtrenching par perte de sélectivité

Pour observer la morphologie des profils de gravure, des plaques disposant de motifs ont été utilisées. Les motifs servant de masque dur sont en SiN, épais de 90nm, sur un empilement GaN (80nm)/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si. L'ouverture du masque SiN s'est faite par gravure conventionnelle RIE, avec une détection de fin d'attaque par spectroscopie d'émissions optiques (OES pour *Optical Emission Spectroscopy*) pour s'assurer de découvrir le GaN. Un retrait de la résine résiduelle par plasma d'O₂ puis par nettoyage humide EKC265 ont été effectués afin de nettoyer les surfaces et de retirer les restes de résine.

La diminution du temps de plasma BCl₃ dans le cycle a comme autre utilité d'améliorer la morphologie post-gravure. En effet, avant optimisation, une perte de la sélectivité sur les flancs de gravure dans certains cas a été observée, se manifestant par la formation de microtrenching au pied des motifs. La Figure 73 présente une image MEB de ce phénomène après 15 cycles de gravure O₂-BCl₃, sans stripping post gravure. Les paramètres plasma utilisés étaient identiques à ceux donnés dans le Tableau 18 avec des temps de 30s pour l'étape de plasma O₂ et de 60s pour l'étape de plasma BCl₃. Pour cette gravure, 16nm de microtrenching viennent s'ajouter au pied du motif au 14nm de GaN gravé partout ailleurs.

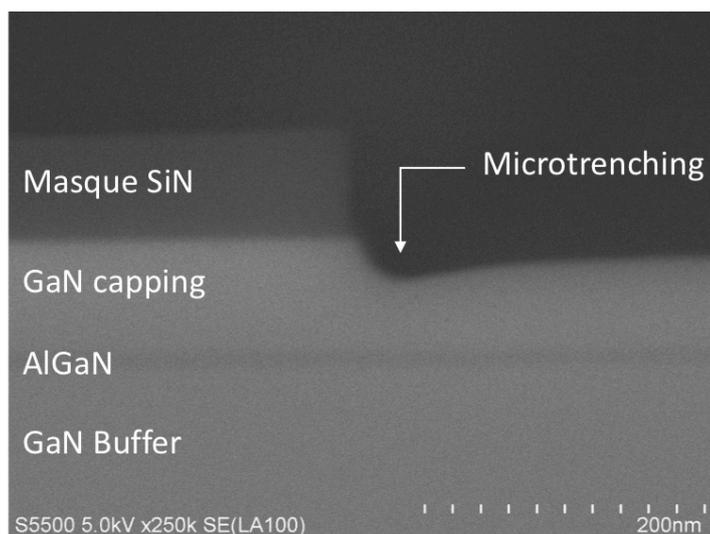


Figure 73 : Image MEB d'un échantillon avec motif en SiN gravé par le procédé O_2 - BCl_3 pendant 15 cycles (étape O_2 30s, étape BCl_3 60s) : microtrenching de 16nm observé pour 14nm gravé sur fond de gravure.

Une étude pour comprendre l'origine de ce défaut morphologique a été menée. Les différents paramètres plasma du procédé cyclique ont été testés pour connaître leurs impacts. Il n'y a pas eu d'amélioration en faisant varier la pression des étapes d'oxydation ou de retrait. Il n'y a pas eu non plus de diminution de ce phénomène en passant d'échantillon à une gravure pleine plaque. Enfin, il n'y a pas eu d'amélioration en faisant varier la puissance source du plasma d' O_2 . En diminuant la puissance source du plasma de BCl_3 ainsi qu'en augmentant le bias de l'étape d'oxydation ou de retrait, une légère diminution du microtrenching a été observée mais accompagnée de la perte de sélectivité du procédé. Finalement, le microtrenching a été supprimé en diminuant le temps du plasma BCl_3 . En passant de 60 à 15s, aucun microtrenching n'est plus observé (Cf. Figure 74). Après 20 cycles O_2 - BCl_3 avec les temps optimisés, le GaN gravé présente un profil de gravure quasiment droit avec un angle de $95,4^\circ$. Le pied du motif est arrondi, sans microtrenching et le fond de gravure ne présente pas de rugosité.



Figure 74 : Image MEB d'un échantillon gravé par le procédé O_2 - BCl_3 pendant 20 cycles (étape O_2 30s, étape BCl_3 15s) avec un masque SiN.

La formation du microtrenching au pied du motif est liée à une perte de sélectivité à cet endroit. L'hypothèse est que la concentration ionique y est plus forte, causant de la pulvérisation. La trajectoire des ions peut être modifiée par une déflexion de ceux-ci contre la paroi du motif ou bien par chargement du motif par des charges électrostatiques qui font dévier les ions.

La Figure 75 et la Figure 76 présentent le profil du motif après, respectivement, 2 minutes et 5 minutes de plasma BCl_3 . Dans le premier cas, aucune gravure ni dépôt sur la surface du GaN n'est visible. Au pied du motif, un léger arrondi commence à se former, prémice du microtrenching. Après 5 minutes, un dépôt est observé sur la surface du GaN et sur le flanc du motif. Un microtrenching est aussi observé, accompagné d'une absence de dépôt sur les zones les plus éloignées du motif. Ce microtrenching est à moitié comblé par le dépôt présent sur le flanc.

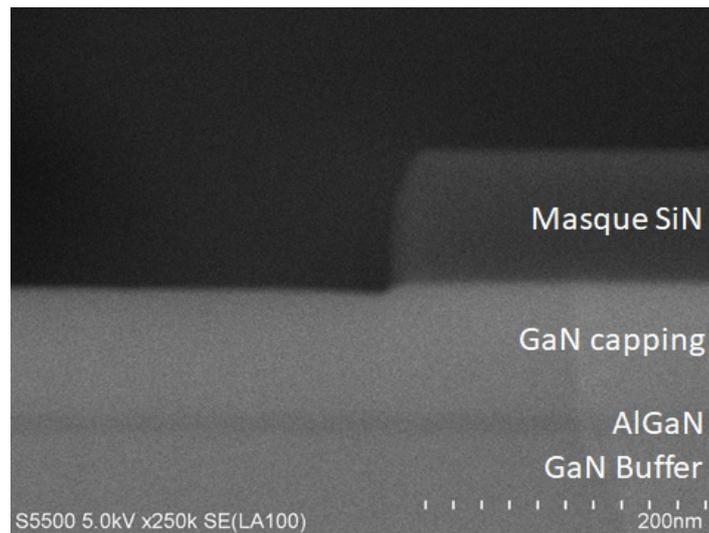


Figure 75 : Image MEB d'un échantillon avec motif en SiN après un traitement du plasma BCl_3 pendant 2 minutes : microtrenching observé de 8nm.

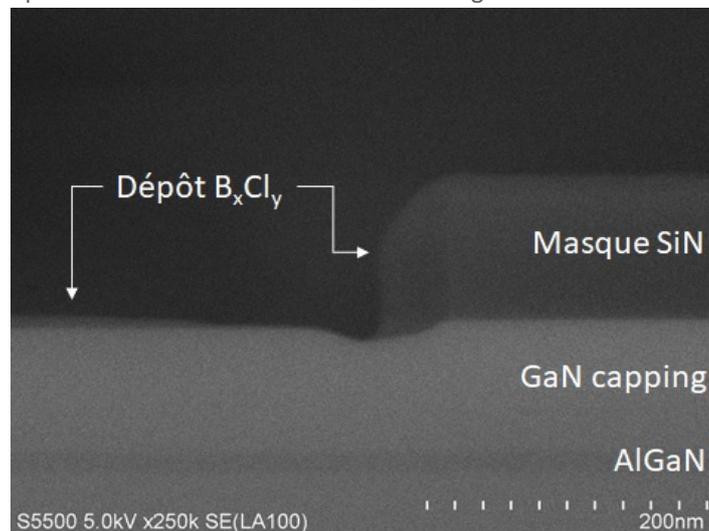


Figure 76 : Image MEB d'un échantillon avec motif en SiN après un traitement du plasma BCl_3 pendant 5 minutes : microtrenching observé de 15nm, dépôt sur le flanc de 47nm, dépôt sur le fond de 10nm.

La présence d'un dépôt épais de 47nm sur les flancs du motif atteste de l'absence de bombardement à cet endroit. Il peut croître librement alors que sur les surfaces planes du GaN, le dépôt a lieu en même temps que la pulvérisation, limitant la croissance à 10nm. Le fait que le

microtrenching soit à moitié rempli du dépôt des flancs témoigne que les deux phénomènes ont lieu simultanément. Le microtrenching se décale avec l'avancée du dépôt. Ce dépôt a donc une influence sur la trajectoire des ions et fait dévier ceux-ci vers le pied du motif.

Pour des temps de plasma BCl_3 trop longs, un dépôt se forme sur les flancs du motif à cause de l'absence de pulvérisation. Ce dépôt va dévier les ions de leurs trajectoires pour venir les concentrer au pied du motif. La sélectivité au pied du motif sera alors perdue et le GaN sera gravé malgré l'absence d'oxyde.

II.B Vitesse de gravure du procédé cyclique optimisé

La vitesse de gravure du procédé cyclique a été évaluée en mesurant par MEB l'épaisseur de GaN gravée au pied de motifs en SiN. Les échantillons étaient collés sur un substrats SiN. La Figure 77 présente l'épaisseur de GaN gravée en fonction du nombre de cycles appliqués. La ligne rouge correspond à la régression linéaire appliquée à ces points et son équation est donnée en bas à droite du graphique. Les points suivent une droite et l'épaisseur gravée augmente linéairement avec le nombre de cycles appliqués. La gravure est donc linéaire et chaque cycle est reproductible. La pente de la droite est de 1,6 ce qui correspond à la vitesse de gravure par cycle. Le procédé cyclique permet donc une gravure contrôlée de 1,6nm par cycle et un excellent contrôle de la profondeur de gravure.

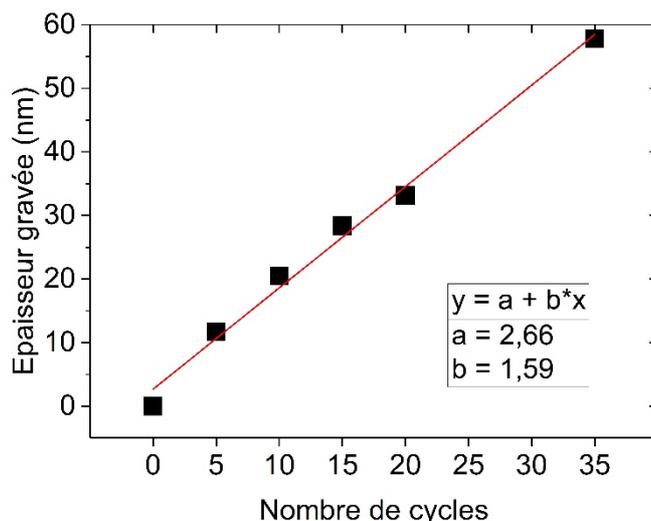


Figure 77 : Épaisseur de GaN gravée en fonction du nombre de cycle, mesurée par MEB.

Une gravure cyclique de 1,6nm par cycle correspond à une gravure de 2,1nm/minute. Pour comparer, la vitesse de gravure du procédé standard utilisant un plasma de $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ est de 174nm/min⁶. Le procédé cyclique est donc beaucoup plus lent, mais permet une profondeur de gravure mieux contrôlée grâce à la reproductibilité des cycles.

Étudions maintenant finement ce procédé pour comprendre les mécanismes qui entrent en jeu durant cette gravure.

⁶ La présentation du procédé standard et la comparaison plus complète avec le procédé cyclique seront effectuées dans la partie IV de ce chapitre.

III. Étude du mécanisme de gravure par XPS

L'étude des compositions chimiques des surfaces du GaN à chaque étape du cycle permet de comprendre les mécanismes de gravure. Cette étude des compositions chimiques a été réalisée par XPS ex-situ sur des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si. Durant les différents plasmas, les échantillons sont patchés sur des substrats SiN.

Dans notre étude, la déconvolution des pics a principalement été effectuée au regard des travaux de Gonzalez-Posada *et al.* [1] et de Kobelev *et al.* [2], tout en s'appuyant sur d'autres publications [3]–[7]. Les travaux de ces chercheurs portent sur l'analyse de surfaces, principalement du GaN et de l'AlGaN, en fonction de traitements chimiques (traitements humides, gazeux ou bien par plasma). Les caractérisations XPS effectuées apportent des renseignements sur la position et l'attribution des pics observés, permettant la déconvolution des spectres mesurés. Les spectres réalisés durant notre étude sont présentés en Figure 78, Figure 81 et Figure 84.

III.A Étude de l'autolimitation de l'étape d'oxydation

Afin d'étudier l'autolimitation de l'étape d'oxydation, des échantillons ont été exposés à un plasma O₂ identique à celui du procédé cyclique avec des durées de 10, 30 et 60s. Ces échantillons ont été analysés par XPS ex-situ avec une source Mg.

La Figure 78 représente les spectres Ga3d, N1s et O1s du GaN avant gravure et ceux après 10, 30 et 60s de plasma O₂. Les spectres Ga3d sont décomposés en 2 doublets à $19,36 \pm 0,03\text{eV}$ et $20,23 \pm 0,03\text{eV}$, assignés respectivement aux liaisons Ga-N et Ga-O. Pour les spectres N1s, les déconvolutions à $397,07 \pm 0,03\text{eV}$, à $398,01 \pm 0,01\text{eV}$ et à $399,79\text{eV} \pm 0,12\text{eV}$ peuvent être respectivement assignées aux liaisons N-Ga et N-O. La déconvolution du spectre O1s est plus difficile et diffère selon les états d'oxydations des éléments. Trois composantes peuvent être observées suivant les conditions plasmas : $530,9 \pm 0,26\text{eV}$, $531,97 \pm 0,18\text{eV}$ et $533,18 \pm 0,15\text{eV}$, assignées aux liaisons O-Ga et O-N à différents états d'oxydation.

Après exposition aux plasma d'O₂, les spectres Ga3d se décalent de 0,42eV vers les hautes énergies. Cela est caractéristique d'une augmentation des proportions de la liaisons Ga-O et à la diminution de celle de la liaisons Ga-N. Sur les spectres N1s, après un traitement O₂, les pics assignés aux liaisons N-O disparaissent et l'importance du pic N-Ga diminue fortement. Sur les spectres O1s, les liaisons O-Ga montrent une augmentation importante après un plasma d'O₂. Ces observations montrent qu'après les traitements plasma, la surface du GaN présente une forte oxydation. Le calcul des compositions permettra d'évaluer les proportions d'oxygène en fonction de la durée du plasma.

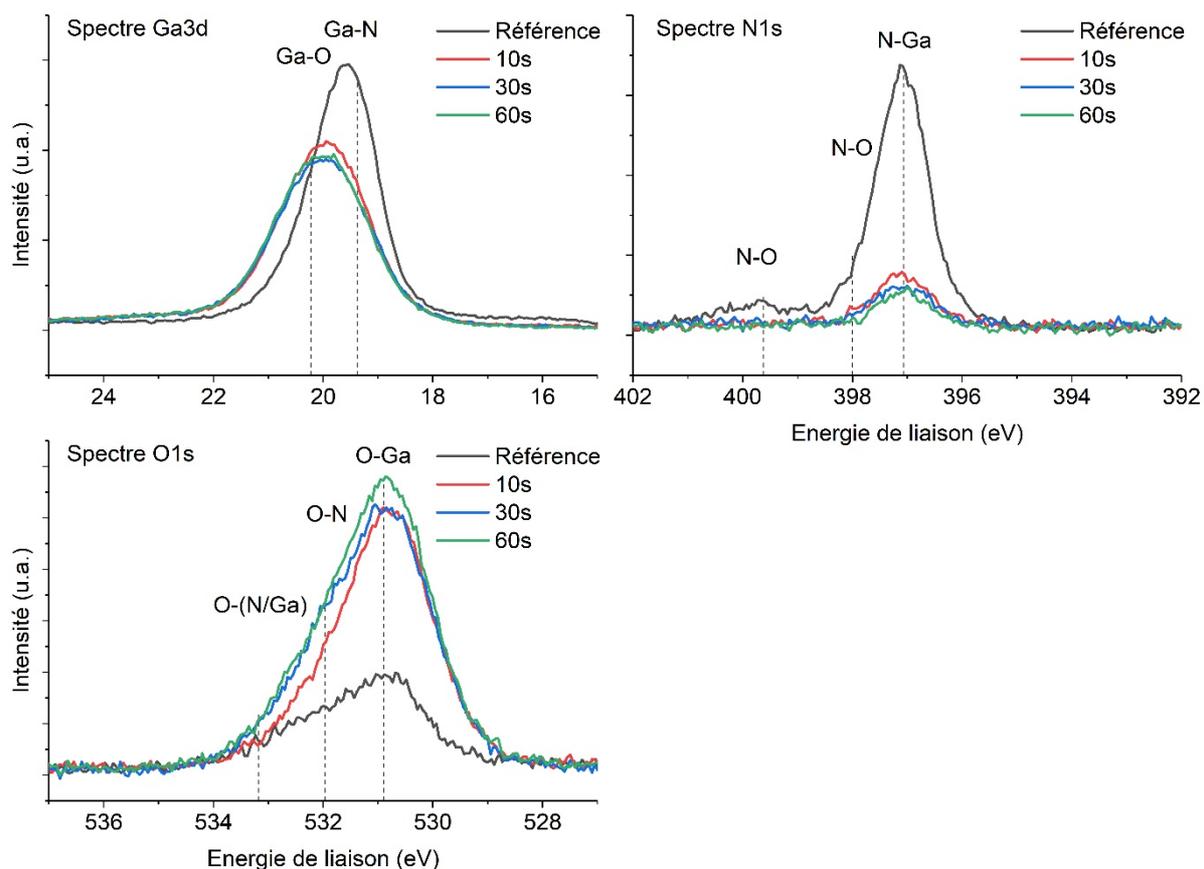


Figure 78 : Spectres Ga3d, N1s et O1s d'échantillons de GaN exposés à des plasmas d'O₂ durant 10, 30 et 60s, mesurés par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 30°.

La Figure 79 présente les concentrations atomiques, calculées par intégration des spectres présentés ci-dessus (Cf. Figure 78). Cette figure montre que les concentrations en oxygène atteignent une saturation à partir de 30s de traitement plasma O₂ en restant stable en 30 et 60s de plasma avec une valeur d'environ 45%. Durant ces 30 secondes, la concentration en azote est divisée par quatre entre la référence et un plasma d'O₂ de 30s, puis reste stable aux alentours de 9,5% pour des plasmas plus longs. Enfin, la concentration de gallium reste stable tout au long de l'expérience à une valeur d'environ 45%.

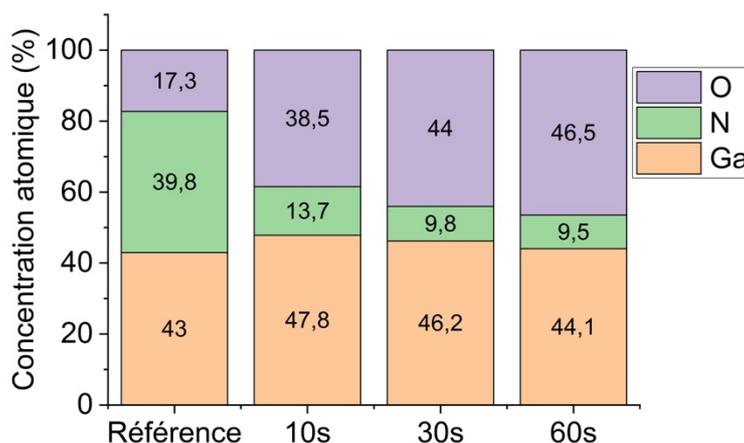


Figure 79 : Compositions chimiques de surfaces d'échantillons de GaN exposées à un plasma d'O₂ en fonction de la durée du plasma, mesurées par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 30°.

Ces observations confirment qu'une oxydation de la surface du GaN a lieu avec les plasmas d'O₂ et atteint une saturation au bout de 30s de traitement. La couche oxydée ne va pas augmenter avec des temps de plasmas plus longs. L'étape d'oxydation est donc autolimitante. Ce résultat confirme les observations MEB présentées en Figure 71 qui montraient une saturation de la gravure par cycle à partir de 30s.

La Figure 80 représente la concentration en oxygène des échantillons présentés précédemment. Cette figure met en évidence que la concentration atteint un palier de saturation à partir de 30s. La figure présente aussi la concentration relative de l'azote à la surface des échantillons. Pour la référence, la concentration relative est de 48% : il y a quasiment autant de gallium que d'azote en surface. Après les traitements plasma d'O₂, cette concentration relative décroît et se stabilise autour de 17%.

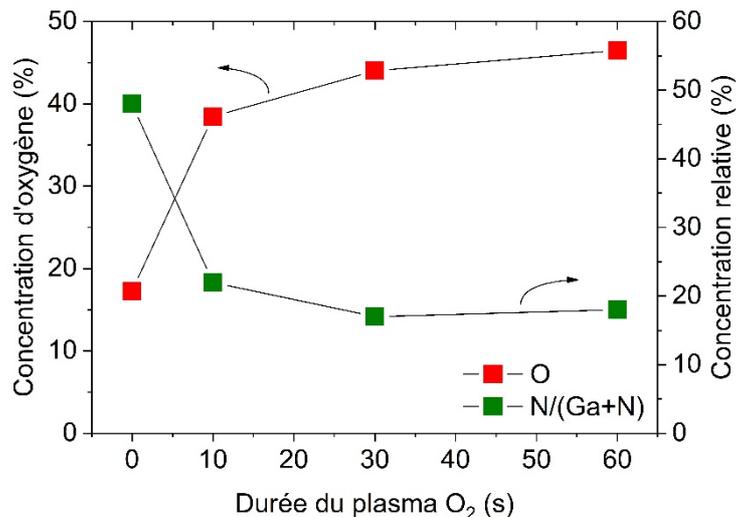


Figure 80 : Concentration en oxygène et concentration relative d'azote pour des échantillons de GaN exposés à un plasma d'O₂ en fonction du temps d'exposition au plasma, mesurées par XPS avec une source Mg et un angle de sortie de 30°.

Il y donc une forte déplétion en azote qui se produit en extrême surface pendant les traitements plasma O₂, caractéristique d'une gravure préférentielle. L'oxygène réagit avec le gallium et se substitue à l'azote. Ceci est cohérent avec l'augmentation des intensités des pics assignés aux liaisons Ga-O et O-Ga et à la décroissance d'intensité des spectres N1s observé après les plasmas O₂ sur la Figure 78. Lors de la détermination des bias pour avoir un procédé synergique, les plasmas d'O₂ ont été testé sur une longue durée et aucune gravure n'a été observée pour un bias de 30V (Cf. partie I.B de ce chapitre). La gravure préférentielle de l'azote qui a lieu durant ce plasma est donc limitée. Une fois que l'oxydation sature la surface, la déplétion d'azote est stoppée.

III.B Étude de la sélectivité de gravure de l'étape de retrait

Dans le but d'étudier le mécanisme de sélectivité de l'étape de retrait dans le procédé cyclique par plasma BCl₃, des échantillons ont été exposés à un plasma BCl₃ identique à celui du procédé cyclique avec des durées de 10, 30 et 60s. Ces échantillons ont été analysés par XPS ex-situ avec une source Al. L'échantillon exposé pendant 300s présentant un dépôt de 35nm présenté dans la partie I.B de ce chapitre est aussi analysé pour comparaison.

La Figure 81 présente les spectres Ga3d, N1s, O1s, Cl2p et B1s de GaN avant et après traitement plasma BCl₃ pendant 10, 30, 60 et 300s. La déconvolution est réalisée suivant la méthode

décrite précédemment (Cf. III.A). Pour les spectres N1s, une composante supplémentaire est observée à $401,16 \pm 0,08\text{eV}$ assignée à N-(Cl/B). Avec une source Al, les pics Auger du gallium se superposent aux spectres N1s et sont situés à $395,55 \pm 0,04\text{eV}$ et $392,47 \pm 0,16\text{eV}$. Les spectres Cl2p sont décomposés en deux doublets, à $198,7 \pm 0,09\text{eV}$ et $201,02 \pm 0,26\text{eV}$, assignés aux liaisons Cl-B et Cl-O respectivement. Les spectres B1s peuvent, quant à eux, être décomposés en deux composantes à $189,18 \pm 0,05\text{eV}$ et $191,33 \pm 0,12\text{eV}$, assignées aux liaisons B-N et B-Cl respectivement. Cette déconvolution n'est pas valide pour l'échantillon à 300s qui présente des décalages trop importants pour être traités de la sorte.

Nous pouvons observer que, sur les spectres Cl2p et B1s, de nouveaux pics apparaissent après les traitements BCl₃. Après 10s à 60s de plasma, ces nouveaux pics sont positionnés aux alentours de 198,7eV pour les spectres Cl2p et aux alentours 189,18eV sur les spectres B1s. Après un plasma de 300s, ces spectres sont modifiés. Les spectres Cl2p et B1s se décalent d'environ 0,9eV vers les hautes énergies, attestant la modification de la nature de la couche sondée. Sur les spectres N1s, après 30s de plasma, un nouveau pic assigné à la liaisons N-(Cl/B) apparaît à 401,16eV. Nous observons une absence nette de pic sur les spectres N1s à 300s. Les spectres Ga3d ne présente pas de décalage en énergie ni de modification de leur enveloppe avec l'application de plasma jusqu'à 60s. A 300s, aucun pic relatif au Ga3d n'est plus détecté. Avec l'augmentation du temps de plasma BCl₃ jusqu'à 60s, l'enveloppe des spectres O1s change et le pic se décale de 0,84eV vers les hautes énergies, caractéristique de liaisons avec des élément plus électronégatifs comme le chlore. A 300s, le pic se décale de 0,68eV supplémentaire vers les hautes énergies. La couche oxydée n'est plus composée de GaN mais est composée de bore et de chlore.

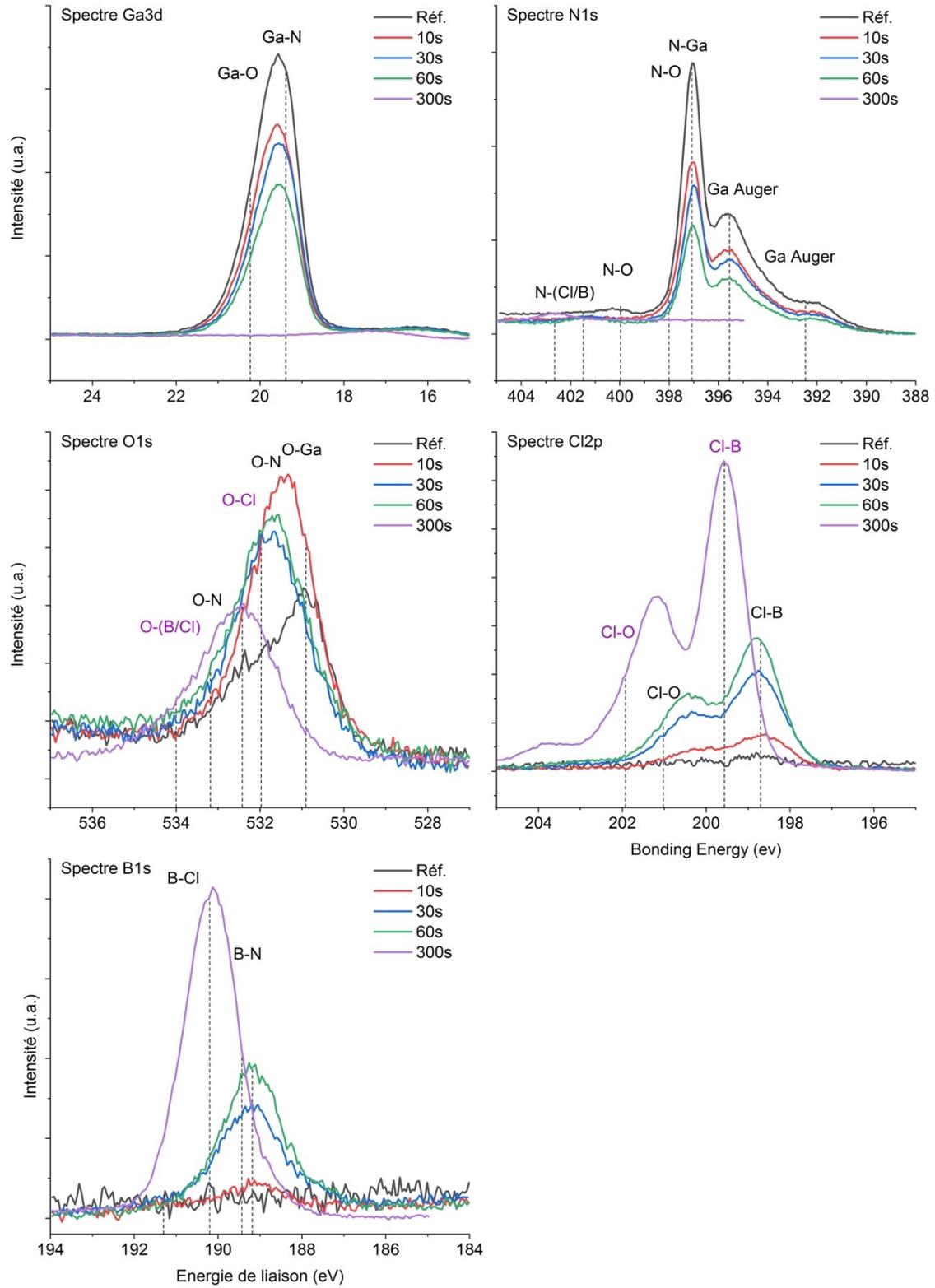


Figure 81 : Spectres Ga3d, N1s, O1s, Cl2p et B1s d'échantillons GaN exposés à des plasmas BCl_3 durant 10s, 30s, 60s et 300s, mesurés par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80° .

Durant les traitements plasmas, un dépôt de bore et de chlore au-dessus du GaN a lieu. L'absence de pics sur les spectres N1s et Ga3d à 300s montre que l'épaisseur est suffisante pour ne plus sonder le GaN et que ce dépôt ne réagit pas avec le GaN lors de sa formation.

La Figure 82 présente les concentrations atomiques des éléments calculées à partir des déconvolutions des spectres présentés en Figure 81. La figure révèle la présence de carbone sur les échantillons résultant de la contamination à l'air libre des échantillons (XPS ex-situ) ainsi que de la contamination provenant des parois de l'équipement de gravure (absence de revêtements protecteurs ou de gestion des parois). De 10 à 30s, les pourcentages atomiques de chlore et de bore augmentent sans se stabiliser. Pendant ce temps, les concentrations d'azote et de gallium diminuent progressivement de 37% (pour l'azote) et 43% (pour le gallium) pour atteindre les valeurs de 13 et 21%, respectivement. L'oxygène reste quant à lui constant, autour de 9%. Pour l'échantillon à 300s, la couche analysée est principalement formée de bore et de chlore.

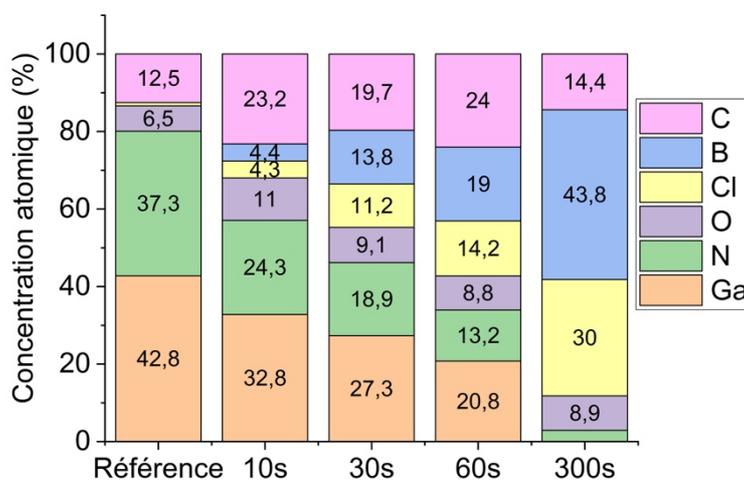


Figure 82 : Compositions chimiques de surfaces d'échantillons de GaN exposés à un plasma d' BCl_3 en fonction de la durée du plasma, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80° .

Ces observations sont cohérentes avec celles effectuées grâce à la Figure 81. Dans ces conditions de plasma BCl_3 , un dépôt de composé B_xCl_y a lieu sur la surface du GaN non-oxydé. Cette couche déposée augmente avec le temps de plasma. Cette étape de retrait est donc sélective car elle est efficace pour retirer les couches oxydées mais passe à un régime de dépôt lorsqu'elle est sur un GaN non modifié.

Aucune gravure n'a été observée lors de l'étude de la synergie du procédé : la décroissance des concentrations de Ga et de N sur les analyses XPS est donc due à l'écrantage de la surface par le dépôt plutôt qu'à un retrait de matière. La Figure 83 représente la concentration en chlore et en bore présentée ci-dessus sur la Figure 82. Cela permet de bien visualiser l'accumulation du bore et du chlore en surface du GaN. Comme les analyses sont ex-situ, les concentrations de chlore et de bore incorporés sont probablement sous-estimées à cause de la désorption de ces éléments. Cette figure représente aussi la concentration relative de l'azote en surface de l'échantillon pour des plasmas BCl_3 de 10 à 60s afin de mieux visualiser la variation du taux d'azote en surface de l'échantillon. Cette concentration relative est stable avec une valeur de 46% et équivalente à l'échantillon de référence avant plasma. Cela signifie que la stoechiométrie est respectée et conservée, sans qu'il n'y ait de gravure préférentielle.

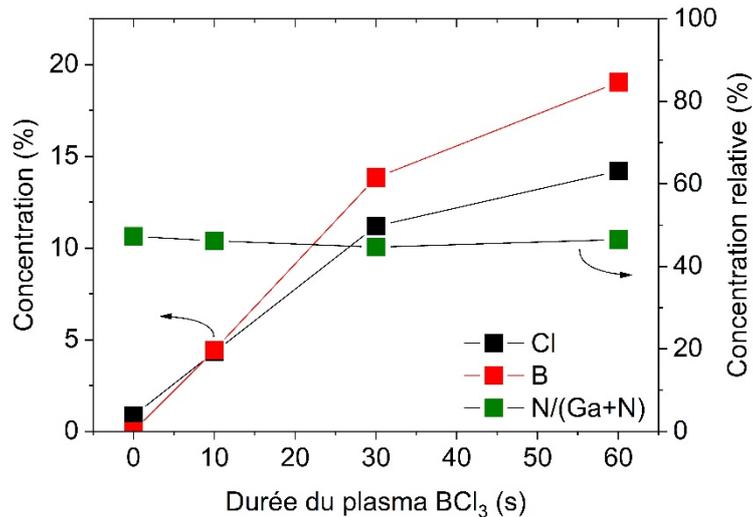


Figure 83 : Concentration en chlore et bore et concentration relative d'azote pour des échantillons de GaN exposés à un plasma d' BCl_3 en fonction du temps d'exposition au plasma, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80° .

Dans les travaux de Burnham *et al.* [8], le procédé cyclique $\text{O}_2\text{-BCl}_3$ présenté n'est pas complètement autolimitant. Cela est peut-être dû au manque de sélectivité de l'étape de retrait par plasma BCl_3 , causé par un bombardement énergétique trop important. Dans notre étude, l'accumulation de chlore et de bore en surface de GaN non-oxydé après un plasma BCl_3 est liée au dépôt d'un composé B_xCl_y . Ce dépôt a déjà été observé dans des études antérieures [2]. A cause du faible bombardement énergétique des ions, le retrait des sous-produits de gravure est inefficace et les radicaux BCl_x , présents dans le plasma, peuvent se déposer et mener à la formation de composés B_xCl_y . C'est pourquoi, sur du GaN non oxydé, le plasma BCl_3 est en régime de dépôt ce qui confirme la sélectivité du procédé. La stœchiométrie du composé B_xCl_y évolue avec le temps de plasma BCl_3 vers un enrichissement en bore.

Grâce aux analyses XPS réalisées sur des échantillons de GaN après différents temps de plasma de BCl_3 , le mécanisme de dépôt permettant à l'étape de retrait d'être sélectif a été mis en évidence. Sur un GaN non-oxydé, le plasma de BCl_3 passe en régime de dépôt par accumulation et réaction de radicaux libres en surface, formant un composé B_xCl_y . Ce dépôt n'influe pas sur la stœchiométrie du GaN sous-jacent.

III.C Etude d'un cycle complet

Pour étudier l'efficacité de retrait de la couche oxydée ainsi que les évolutions de stœchiométrie induites par le procédé cyclique, deux échantillons ont été exposés à un plasma O_2 identique à celui du procédé cyclique et gravé par 5 cycles. Ces échantillons ont été analysés par XPS ex-situ avec une source Al.

La Figure 84 représente les spectres $\text{Ga}3d$, $\text{N}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Cl}2p$ et $\text{B}1s$ de GaN avant gravure, après une étape d'oxydation et après 5 cycles de gravure $\text{O}_2\text{-BCl}_3$. La déconvolution est effectuée suivant la méthode présentée précédemment (Cf. III.B). Après le plasma d' O_2 , l'enveloppe du spectre $\text{Ga}3d$ se déforme pour laisser la composante Ga-O se développer. De même, le spectre $\text{N}1s$ ne présente pas de décalage en énergie mais la composante N-O est plus importante, modifiant la forme du spectre. Le spectre $\text{O}1s$ se modifie avec l'accroissement des composantes O-Ga et O-N, correspondant à l'oxydation de surface. La composante O-(N/Ga) représente un degré d'oxydation

différent pour ces liaisons. Après 5 cycles d'oxydation-retrait, le spectre Ga3d se décale de 0,23eV vers les basses énergies jusqu'à 19,34eV. Ce décalage est caractéristique d'une diminution de l'oxydation du gallium. La composante N-O présente post-oxydation diminue fortement du spectre N1s qui retrouve une enveloppe similaire à la référence. Néanmoins, un pic à 401,16eV assigné aux liaisons N-(Cl/B) apparaît après les cycles. L'enveloppe du spectre O1s se modifie car le pic associé aux liaisons O-(N/Ga) disparaît et les composantes O-Ga et O-N sont largement diminuées. L'oxyde créé en surface est retiré. La différence de formes entre les spectres O1s de référence et post-cycle montre qu'il reste un oxyde en surface mais les liaisons qui le composent sont différentes de l'oxyde natif observé sur la référence. De plus, post cycle, les spectres Cl2p et B1s présentent de nouveaux pics aux alentours de 198,7eV et 189,18eV, signifiant le dépôt de produit B_xCl_y.

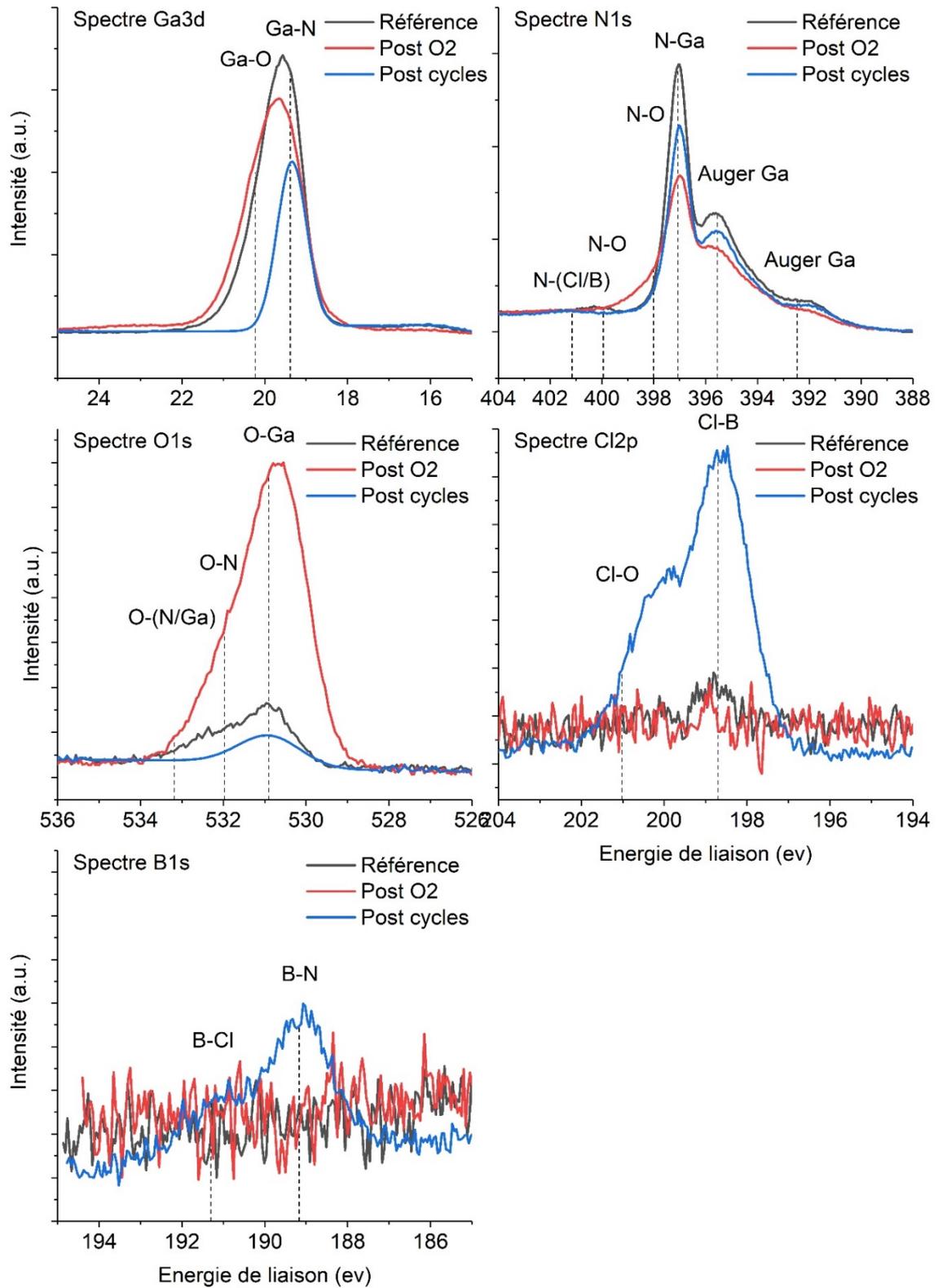


Figure 84 : Spectres Ga3d, N1s, O1s, Cl2p et B1s d'échantillons GaN avant gravure, après une étape d'oxydation puis après 5cycles O₂-BCl₃, mesurés par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80°.

La Figure 85 présente les concentrations atomiques des éléments, calculées à partir des déconvolutions des spectres présentés en Figure 84. Il est à noter la présence de carbone et de fluor

sur ces échantillons. Comme expliqué précédemment, l'hypothèse retenue pour la présence de ces éléments est qu'ils proviennent de la contamination due à la remise à l'air libre ainsi qu'aux parois des réacteurs de gravure. Après l'étape d'oxydation la concentration en oxygène augmente de 6,5 à 26% à la surface de l'échantillon. Les concentrations d'azote et de gallium, quant à elles, diminuent de 37% et de 43% à 23% et 33%, respectivement. Après les cycles de gravures, la concentration d'oxygène remonte à un niveau similaire que le GaN avant gravure. Les concentrations d'azote et de gallium remontent légèrement à 27,48% et 34,99%. La présence de bore et de chlore à 9,5 et 7,5% témoigne d'une accumulation de ces éléments en surface de l'échantillon, lié au dépôt de B_xCl_y . La présence de ce dépôt en surface témoigne de l'efficacité de l'étape de retrait à retirer l'oxyde. L'oxygène qui est observé en surface est donc dû à une réoxydation lors de la remise à l'air, et non à un défaut de retrait.

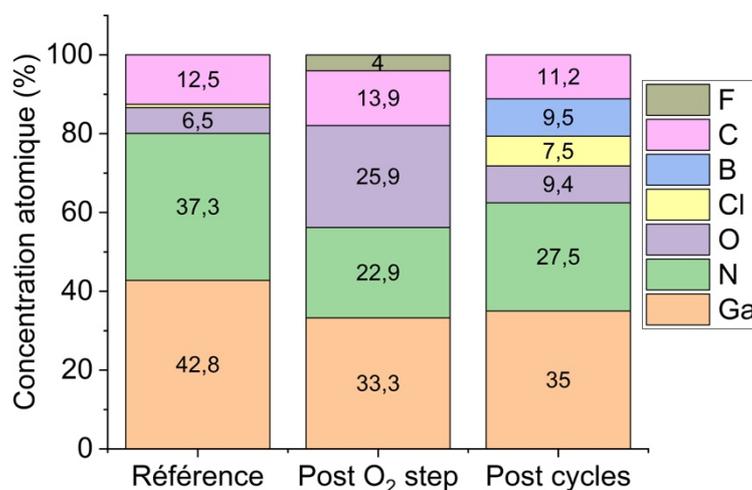


Figure 85 : Compositions chimiques de surfaces d'échantillons de GaN avant gravure, après une étape d'oxydation puis après 5 cycles O₂-BCl₃, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80°.

Les concentrations relatives de l'oxygène et de l'azote données par la Figure 86 permettent de mieux se rendre compte des évolutions des stœchiométries. Le taux d'oxygène augmente de 10% à 50% après une étape d'oxydation puis redescend à 15% après 5 cycles O₂-BCl₃ complets. L'étape de retrait est donc efficace pour retirer l'oxyde formé pendant l'étape de d'oxydation. Le taux d'azote varie peu au cours des différentes étapes et reste similaire au taux du GaN référence vers 45%. Il subit une légère baisse lors de l'étape d'oxydation, comme cela a déjà été observé dans la partie III.A de ce chapitre. Au bout de cycles complets, la stœchiométrie est conservée.

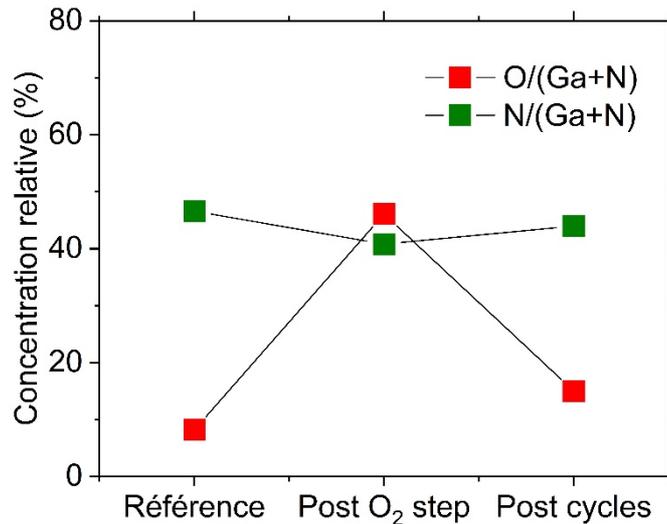


Figure 86 : Concentrations relatives d'azote et d'oxygène pour des échantillons de GaN avant gravure, après une étape d'oxydation puis après 5 cycles O₂-BCl₃, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sorti de 80°.

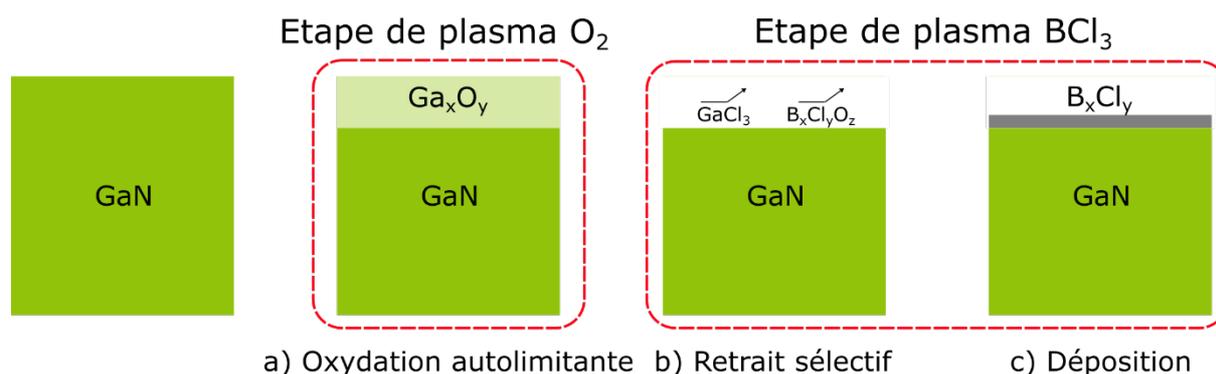
Shah *et al.* [9] ont proposé un mécanisme de gravure de l'oxyde de gallium par un plasma BCl₃ en se basant sur les travaux de Banjo *et al.* [10] et de McNevin *et al.* [11]. Selon eux, le BCl₃ a une affinité forte avec l'oxygène. Les ions BCl₂⁺ vont réagir avec l'oxygène de l'oxyde de gallium pour former un composé B₃Cl₃O₃. Ce composé est un gaz inerte qui sera pompé hors de l'équipement. Le gallium réagit avec les radicaux Cl[•] pour former du GaCl₃ volatil. Les ions chlorés apportent aussi l'énergie suffisante pour pulvériser le GaCl₃ de la surface. L'azote qui reste réagit pour former les composés volatils N₂ et NCl₃.

Ces observations montrent que les cycles sont efficaces pour retirer l'oxyde formé par l'étape d'oxydation. Un léger dépôt de B_xCl_y se forme en surface mais qui peut être enlevé par stripping lors de la réalisation du transistor complet. De plus, ce procédé cyclique permet de conserver la stœchiométrie du GaN, diminuant ainsi les dégradations électriques potentielles.

III.D Proposition d'un mécanisme de gravure

Grâce à la compréhension des mécanismes d'autolimitation et de sélectivité du procédé cyclique que nous venons de voir, un mécanisme de gravure peut être proposé.

La Figure 87 représente le mécanisme de gravure GaN durant un cycle O₂-BCl₃. Durant la première étape une couche oxydée est formée grâce au plasma O₂ (Cf. Figure 87 a). Cette étape est autolimitante et l'épaisseur de la couche modifiée est contrôlée par l'énergie des ions. L'azote est substitué par l'oxygène pour créer des liaisons avec le gallium. Si l'énergie de bombardement est trop forte, la pulvérisation du GaN a lieu et le procédé n'est plus dans un régime d'autolimitation. La seconde étape est l'application du plasma BCl₃ qui permet le retrait de la couche oxydée précédemment formée par formation de composé B_xCl_yO_z et GaCl₃ (Cf. Figure 87 b). L'énergie des ions doit être bien contrôlée afin d'être sélective. Lorsque l'oxyde est complètement retiré, le plasma de BCl₃ n'a pas l'énergie suffisante pour graver le GaN non modifié et entre dans un régime de dépôt. Les radicaux présents dans le plasma réagissent à la surface du GaN et forment un dépôt de B_xCl_y (Cf. Figure 87 c). Lors du cycle suivant, commençant par l'étape d'oxydation, ce dépôt est complètement retiré par le plasma d'O₂, sans impliquer de retard d'oxydation du GaN.


 Figure 87 : Modèle proposé de mécanisme de gravure pendant un cycle O_2 - BCl_3 .

Dans l'étude que nous venons de mener, nous avons étudié finement le mécanisme de gravure du GaN par le procédé cyclique développé précédemment. Nous proposons maintenant une caractérisation de la gravure par ce procédé, dans le but d'évaluer la performance de celui-ci.

IV. Caractérisation du procédé cyclique et comparaison au procédé de gravure standard

Dans cette partie, le procédé cyclique va être caractérisé en termes de rugosité, d'uniformité et de dégradation électrique. Pour chaque caractérisation, le procédé cyclique sera comparé au procédé standard par plasma RIE afin de déterminer les avantages et inconvénients de chaque technique de gravure.

IV.A Présentation du procédé standard

Le procédé standard aujourd'hui utilisé pour graver le GaN est un plasma RIE continu à base de chimie chlorée. La recette est synthétisée dans le Tableau 20, ci-dessous :

Gaz	Puissance source (W)	Bias (V)	Pression (mTorr)	Ratio Cl_2/BCl_3
$Cl_2/BCl_3/Ar$	400	158	6	4

Tableau 20 : Recette du procédé de gravure GaN standard.

Une des limites du procédé standard de gravure du GaN est sa difficulté à maîtriser la profondeur gravée (en l'absence de couche d'arrêt). Pour la réalisation de transistors qui présentent une gravure complète de l'AlGaN et un arrêt de la gravure dans le GaN, la profondeur d'arrêt dans le GaN doit être nécessairement maîtrisée. La gravure par le procédé standard s'effectue en appliquant un temps fixe, calculé à partir de la vitesse de gravure. Cette méthode ne permet pas un bon contrôle de la profondeur gravée.

Une autre limite est l'application d'un fort bias pour apporter de l'énergie aux ions durant la gravure. Le bombardement énergétique provoque alors des dégradations ayant des conséquences sur les propriétés électriques du dispositif.

IV.B Stœchiométrie de surface

Pour comparer les procédés cyclique et standard, des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats SiN ont été gravés par ces deux procédés pour une profondeur équivalente et analysés par XPS. La Figure 88 représente la composition atomique de la surface du GaN avant gravure, après une gravure cyclique et après une gravure RIE standard. Après la gravure cyclique, un résidu de B_xCl_y est observé en surface, ainsi qu'une oxydation due à la remise à l'air. Les concentrations de gallium et d'azote diminuent respectivement de 7,78% et 9,83%. Après une gravure standard, un faible pourcentage de bore et de chlore sont détectés en surface, provenant de la chimie de gravure. L'oxygène augmente d'un tiers par rapport à la référence GaN avant gravure et vient s'établir à 19,26%. Les concentrations de gallium et d'azote diminuent respectivement de 5,19% et 6,73%.

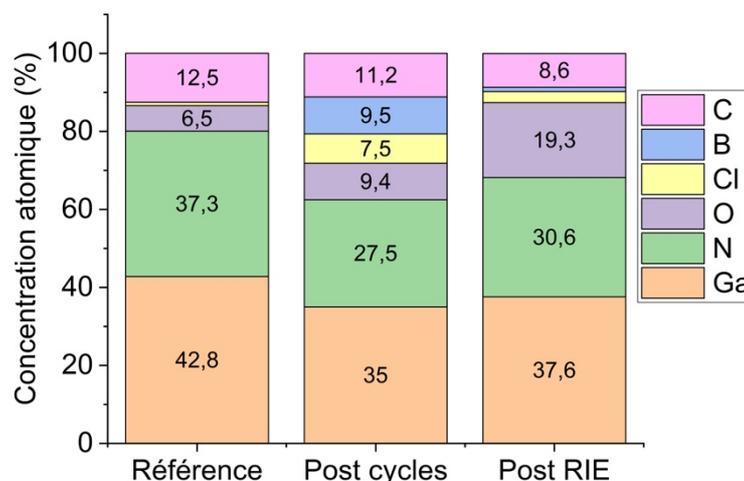


Figure 88 : Compositions chimiques de surfaces d'échantillons de GaN avant gravure, après gravure cyclique O_2 - BCl_3 et après gravure par plasma standard RIE, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sortie de 80° .

La Figure 89 représente les concentrations relatives d'azote et d'oxygène pour les échantillons, afin de mieux se rendre compte de l'évolution de la stœchiométrie de surface. Le procédé cyclique conserve la stœchiométrie de surface et ne provoque pas de déplétion d'azote car il reste au même niveau que le GaN de référence. Il en est de même pour le procédé standard. En effet, la concentration relative en azote après la gravure reste stable pour un ratio de 45%. Le taux d'oxygène après une gravure cyclique varie peu car il passe de 10% à 15%. Pour l'échantillon gravé par plasma standard, ce taux s'établit à 28%, signifiant une oxydation plus importante après ce procédé qu'après les cycles. Cette oxydation a lieu à la remise à l'air. Après les cycles, l'échantillon s'oxyde pour former un oxyde dans les mêmes proportions que l'oxyde natif sur le GaN de référence. Pour l'échantillon gravé par plasma continu, l'oxydation est plus importante. L'hypothèse est que le bombardement énergétique du plasma standard favorise l'oxydation lors de la remise à l'air en dégradant la surface du GaN.

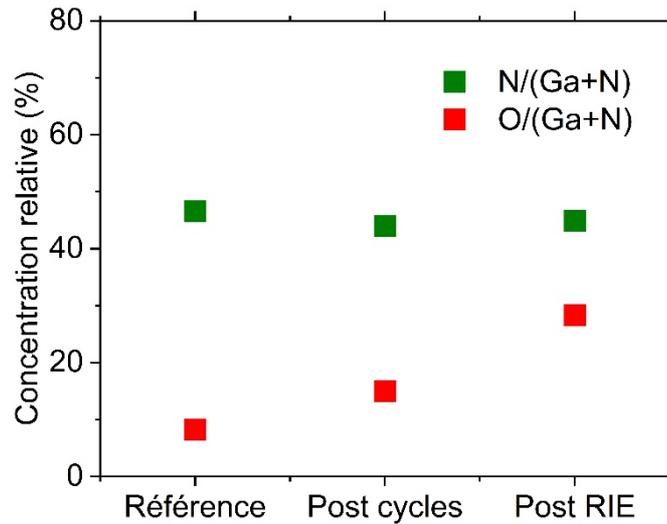


Figure 89 : Concentrations relatives d'oxygène et d'azote pour des échantillons de GaN avant gravure, après gravure cyclique O_2-BCl_3 et après gravure par plasma standard RIE, mesurées par XPS avec une source Al et un angle de sorti de 80° .

D'un point de vue stœchiométrique, les procédés cycliques et standards conservent les proportions de Ga/N et ne provoquent pas de déplétion d'azote par gravure préférentielle. Néanmoins, l'oxydation importante après le plasma standard peut être liée à un endommagement du matériau dû à un bombardement ionique trop énergétique.

IV.C Rugosité de surface

Pour étudier la rugosité induite par le procédé cyclique, des mesures AFM ont été réalisées sur des échantillons sans motifs de GaN (80nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si. Ces échantillons ont été collés sur des substrats SiN afin d'être gravés par 5, 10 et 15 cycles O_2-BCl_3 . La Figure 90 présente les images AFM de ces échantillons avec la valeur de la rugosité mesurée. Pour comparaison, l'image effectuée sur un GaN avant gravure est présentée. La morphologie de surface reste la même que ce soit avant ou après gravure cyclique. La croissance en quartiers d'orange est caractéristique du GaN. De plus, les points noirs présents sur toutes les images sont des dislocations qui débouchent en surface. Aucune évolution significative de la morphologie de surface n'est observée avec l'augmentation du nombre de cycle. La rugosité de surface reste identique sur tous les échantillons, avant et après gravure cyclique, et pour n'importe quel nombre de cycle. La rugosité reste faible avec une valeur de 0,22nm, qui est du même ordre de grandeur qu'une liaison Ga-N (environ 0,2nm [12]).

D'après Kanarik *et al.* [13], les procédés cycliques ALE permettent de diminuer la rugosité de surface grâce à la réactivité accrue des aspérités. En effet, les irrégularités qui pourraient dépasser de la surface offrent d'autant plus de sites d'absorption qu'ils ont de surface disponible. Ces aspérités sont donc plus favorables aux modifications puis aux retraits qu'une surface plane. Au fil des cycles, ces irrégularités sont donc atténuées. Dans notre expérience, la rugosité du GaN est initialement très faible (elle est du même ordre de grandeur qu'une couche atomique), il est donc difficile de diminuer la rugosité sur ce type d'échantillon.

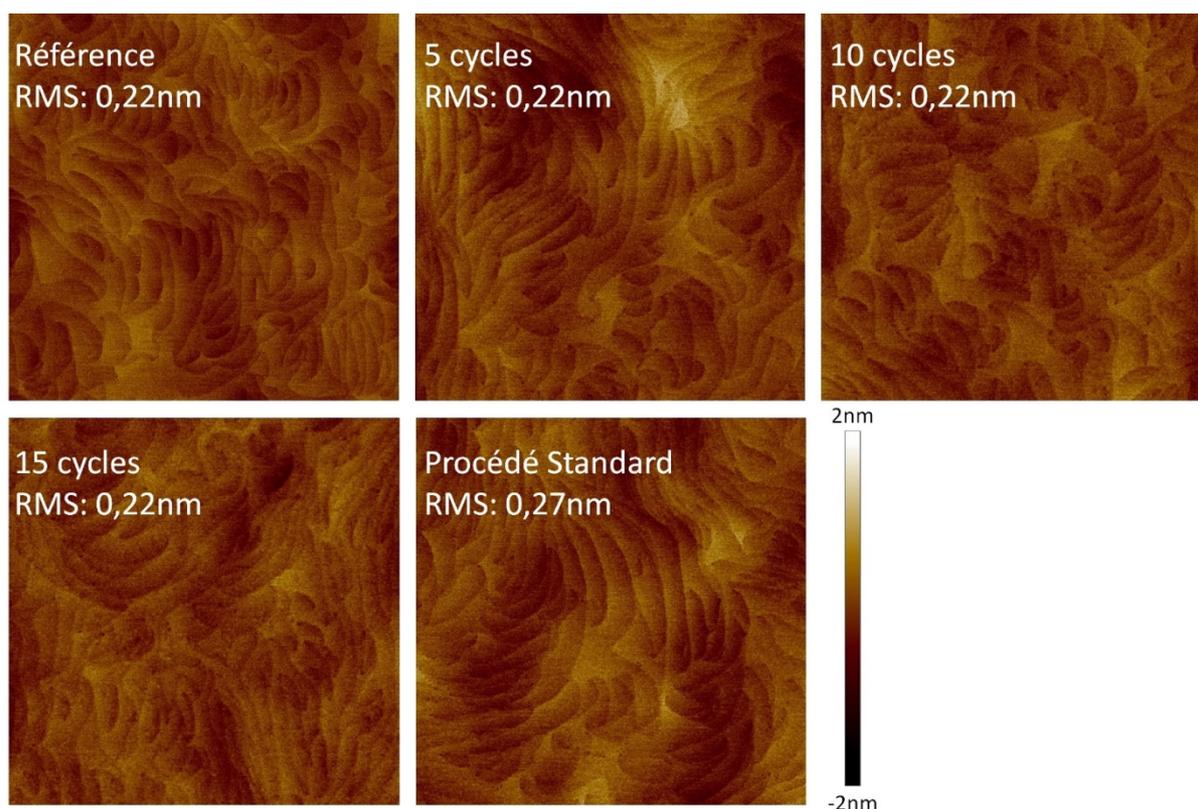


Figure 90 : Images AFM 5x5 micromètres² d'échantillons GaN avant gravure, après gravure cyclique pour différents nombres de cycle et après une gravure standard.

Pour comparer le procédé cyclique au procédé standard, la Figure 90 présente aussi une image AFM d'un échantillon de GaN gravé par procédé standard à une profondeur équivalente à 15 cycles du procédé cyclique. La morphologie de surface après gravure standard ne présente pas de différence significative aux morphologies avant gravure cyclique ou avant gravure. La rugosité, quant à elle, augmente légèrement : après la gravure standard elle est de 0,27nm alors qu'après 15 cycles de gravure O₂-BCl₃ elle est de 0,22nm. Mais dans les deux cas, la rugosité reste faible.

En termes de rugosité de surface et de morphologie, le procédé cyclique ne présente pas d'amélioration importante par rapport au procédé standard, malgré une rugosité légèrement plus faible. De plus, la faible rugosité des échantillons avant gravure ne permet pas d'évaluer l'effet aplanissant du procédé cyclique, qui est caractéristique des procédé ALE.

IV.D Morphologie des profils de gravure

Pour comparer les morphologies des profils de gravure, des plaques disposant de motifs ont été utilisées. Les motifs servant de masque dur sont en SiN, épais de 90nm, sur un empilement GaN (80nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si. L'ouverture du masque SiN s'est faite par gravure conventionnelle RIE, avec une détection de fin de gravure par spectroscopie d'émissions optiques (OES pour *Optical Emission Spectroscopy*) pour s'assurer de découvrir le GaN. Un stripping par plasma d'O₂ puis par nettoyage humide EKC265 a été effectué afin de nettoyer les surfaces et de retirer les restes de résine.

L'image MEB présentée en Figure 91 présente un motif de SiN servant de masque dur après une gravure standard du GaN. Le profil présente une légère inclinaison de 97,9° avec un pied de motif légèrement arrondi.

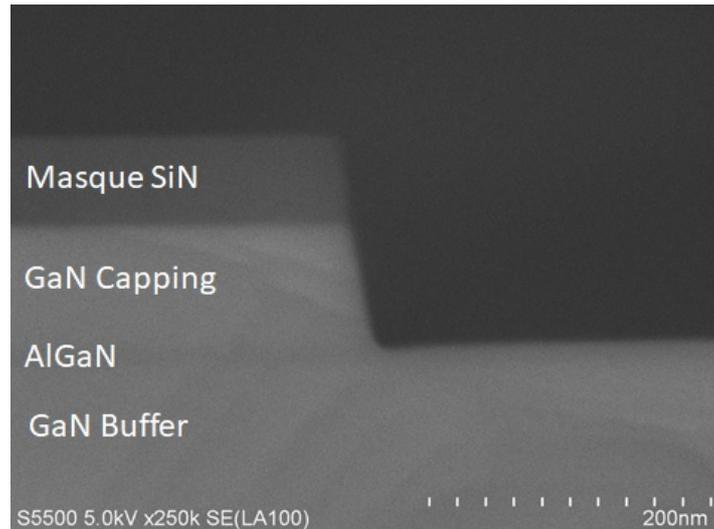


Figure 91 : Image MEB d'un échantillon gravé par le procédé de plasma standard avec un masque SiN.

L'image MEB présentée en Figure 92 présente un motif de SiN servant de masque dur après une gravure cyclique du GaN avec les temps optimisés. Après 20 cycles O_2 - BCl_3 , la passivation GaN est gravée et présente un profil de gravure quasiment droit avec un angle de $95,4^\circ$. Le pied du motif est arrondi et le fond de gravure ne présente pas de rugosité.

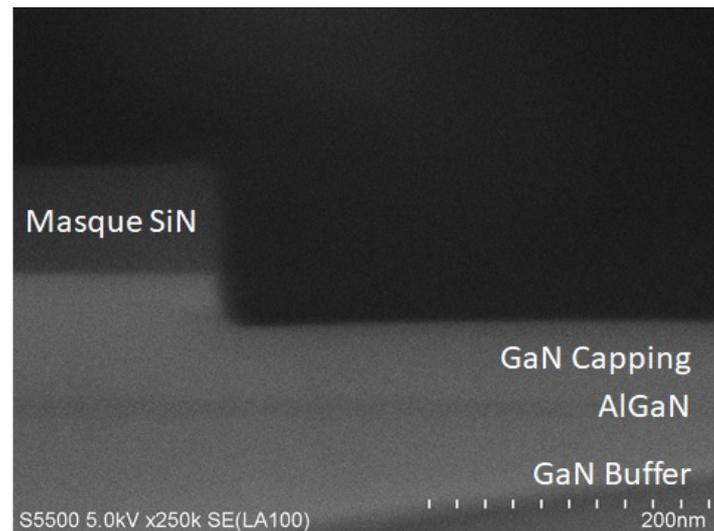


Figure 92 : réédition Figure 74 : Image MEB d'un échantillon gravé par le procédé O_2 - BCl_3 pendant 20 cycles (étape O_2 30s, étape BCl_3 15s) avec un masque SiN.

Lors de la fabrication de transistors HEMT, le cahier des charges préconise pour la grille des flancs de motifs légèrement pentus ainsi que des pieds de motifs arrondies, pour ne pas concentrer les lignes de champ électrique pendant le fonctionnement du dispositif (Cf. Chapitre I -III.B.2). Les deux procédés présentés ci-dessus répondent aux spécifications mais le procédé cyclique présente des pieds de motifs plus arrondi, ce qui est favorable.

IV.E Dégradation électrique

L'intérêt principal du développement un procédé de type ALE est la diminution des dégradations durant l'étape de gravure. Pour évaluer cet endommagement, une plaque avec

l'empilement suivant a été utilisée : GaN (20nm)/AlGa_N (24nm 24%)/AlN (< 1nm)/Ga_N buffer/Si. La plaque a été gravée quart de plaque par quart de plaque. Pendant la gravure d'un quart, les 3 autres sont masqués grâce à des morceaux de plaque en SiN sur silicium. Le procédé de gravure cyclique O₂-BCl₃ et le procédé de gravure standard ont été utilisés pour graver entièrement la couche de GaN de 20nm, afin de libérer l'AlGa_N. Des mesures électriques de R_{sheet} ont été effectuées pour mesurer la résistance du gaz bi-dimensionnel après gravure. Les dégradations induites par les gravures ont été évaluées grâce à une comparaison des valeurs de R_{sheet} après gravure à une valeur référence d'une hétérostructure identique.

Le Tableau 21 donne les R_{sheet} relatifs après les deux gravures. Les deux valeurs de résistances relatives sont très similaires, indiquant dans les deux cas une dégradation électrique limitée.

Procédé	R_{sheet} relatif
Echantillon de référence	1
Cycles O ₂ -BCl ₃	1,51
Procédé standard	1,55

Tableau 21 : Valeurs de la résistance du gaz bi-dimensionnel après gravure cyclique et standard, relativement à une valeur référence.

Le procédé cyclique réussit à légèrement diminuer les dégradations électriques par rapport au procédé standard. En l'absence de fort bombardement ionique durant la gravure cyclique, des mécanismes de dégradation différents doivent prendre place. Une étude complémentaire est nécessaire pour les identifier mais ne sera pas traitée dans ce manuscrit.

V. Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre a permis le développement d'un procédé cyclique de gravure du GaN par répétition de plasmas d'O₂ et de plasmas BCl₃. Les paramètres plasmas ont été déterminés afin de s'assurer d'avoir un procédé cyclique synergique et un temps de cycle optimisés. Les résultats XPS ont mis en évidence le mécanisme d'autolimitation du plasma d'O₂ ainsi que le mécanisme de sélectivité du plasma BCl₃. Grâce à ces informations, un mécanisme de gravure a été proposé. Le plasma d'O₂ permet une oxydation autolimitante du GaN par substitution de l'azote. Cette couche modifiée est ensuite retirée par le plasma BCl₃ par la formation de produits de gravures volatils B_xO_yCl_z et GaCl₃. Sur GaN non oxydé, le plasma BCl₃ change de régime et dépose un composé B_xCl_y, permettant ainsi d'obtenir une sélectivité dans le GaN modifié et non-modifié.

Ce procédé cyclique a été caractérisé et comparé au procédé de gravure standard. Les résultats XPS ont montré que même si les deux procédés permettaient de conserver la stœchiométrie de surface sans gravure préférentielle du gallium ou de l'azote, le procédé standard induisait une oxydation de surface plus importante. Cette oxydation a sûrement lieu lors de la remise à l'air des échantillons et peut être liée aux dégradations de surface induits par le bombardement ionique. Les mesures électriques de la résistance du 2DEG ont quant à elles révélé que les dégradations électriques induites par les deux gravures sont limitées et similaires. Malgré l'absence de bombardement énergétique, le procédé cyclique ne permet que de diminuer légèrement l'endommagement des matériaux. D'autres mécanismes de dégradation doivent prendre place nécessitant des études plus approfondies pour les identifier.

Le procédé cyclique a été testé sur des motifs dans une optique d'intégration du procédé dans la fabrication d'un dispositif. Les profils de gravure présentent de bonnes morphologies avec des flancs droits. La vitesse de gravure a été évaluée et a atteint 1,6nm par cycle. Le procédé est linéaire et répétable, permettant ainsi un contrôle fin de la profondeur gravée.

En définitive, cette étude a révélé que le procédé cyclique permet d'avoir des résultats aussi bons que le procédé standard avec un meilleur contrôle de la profondeur. Néanmoins le procédé cyclique induit légèrement moins de dégradations électriques que le procédé standard : il ne réussit donc pas à diminuer fortement l'endommagement induit par la gravure comme attendu.

VI. Bibliographie

- [1] F. Gonzalez-Posada *et al.*, “Surface cleaning and preparation in AlGa_N/Ga_N-based HEMT processing as assessed by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6185–6190, May 2007.
- [2] A. A. Kobelev, Y. V. Barsukov, N. A. Andrianov, and A. S. Smirnov, “Boron trichloride plasma treatment effect on ohmic contact resistance formed on Ga_N-based epitaxial structure,” presented at the Journal of Physics: Conference Series, 2015, vol. 586.
- [3] C. Guimon *et al.*, “XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 440–445, 1990.
- [4] V. Cholet, L. Vandenbulcke, J. P. Rouan, P. Baillif, and R. Erre, “Characterization of boron nitride films deposited from BCl₃-NH₃-H₂ mixtures in chemical vapour infiltration conditions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 1417–1435, Jan. 1994.
- [5] F. L. M. Khir *et al.*, “Synchrotron-based XPS studies of AlGa_N and Ga_N surface chemistry and its relationship to ion sensor behaviour,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 850–857, Sep. 2014.
- [6] Y. Zhong *et al.*, “Self-terminated etching of Ga_N with a high selectivity over AlGa_N under inductively coupled Cl₂/N₂/O₂ plasma with a low-energy ion bombardment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 817–824, 2017.
- [7] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, “Comparative study of NH₄OH and HCl etching behaviours on AlGa_N surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 7, pp. 2210–2214, Jan. 2010.
- [8] S. D. Burnham *et al.*, “Gate-recessed normally-off Ga_N-on- Si HEMT using a new O₂-BCl₃ digital etching technique,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 7–8, pp. 2010–2012, Jul. 2010.
- [9] A. P. Shah and A. Bhattacharya, “Inductively coupled plasma reactive-ion etching of β-Ga₂O₃: Comprehensive investigation of plasma chemistry and temperature,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 35, no. 4, 2017.
- [10] T. Banjo, M. Tsuchihashi, M. Hanazaki, M. Tuda, and K. Ono, “Effects of O₂ addition on BCl₃/Cl₂ plasma chemistry for Al etching,” *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 36, no. 7 SUPPL. B, pp. 4824–4828, 1997.
- [11] S. Mcnevin, “A Thermochemical Model for the Plasma-Etching of Aluminum in BCl₃/Cl₂ and BBr₃/Br₂,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 8, no. 6, pp. 1212–1222, Dec. 1990.
- [12] H. Morkoc, “Handbook of Nitride Semiconductors and Devices,” in *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 1–129.
- [13] K. J. Kanarik *et al.*, “Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry,” *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 33, no. 2, 2015.

Chapitre V - Procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He pour la gravure du GaN

Dans le chapitre IV, nous avons développé un procédé de gravure cyclique qui fonctionne par alternance de plasma O₂-BCl₃ pour la gravure de l'AlGaIn et du GaN. Les objectifs de ce développement étaient d'obtenir un contrôle optimal de la profondeur de gravure et de diminuer les dégradations électriques induites par le plasma. Le procédé éprouvé a montré que la diminution des dégradations était limitée.

Pour diminuer les dégradations induites durant l'étape de gravure, une solution plus efficace doit être développée. Les procédés cycliques de type *Atomic Layer Etching* (ALE) restent de bons candidats pour cela. En 2017, Ohba *et al.* [1] ont développé un procédé ALE pour la gravure du GaN par l'action de plasma Cl₂ et Ar qui semble prometteur (Cf. Chapitre I -V.B.3). Le plasma de chlore permet la chloration des premières couches atomiques du GaN. Le plasma d'argon permet le retrait de cette couche modifiée.

Ce chapitre présente l'évaluation des procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He appliqués à la gravure du GaN. Ce travail s'effectue dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise LAM, équipementier à la pointe dans le domaine des semi-conducteurs et pionnier pour les procédés de gravure ALE [1]–[3]. En 2019, LAM et le CEA Leti ont signé un partenariat pour tester le développement de gravure GaN sur un nouvel équipement. L'entreprise LAM a développé en amont deux recettes de procédé Cl₂-Ar et Cl₂-He et souhaite éprouver leurs performances.

Dans un premier temps, nous commençons notre étude par le procédé Cl₂-Ar qui est le procédé de base décrit dans la littérature. Nous procédons à un diagnostic de la recette Cl₂-Ar afin de déterminer si elle répond aux critères qui définissent un procédé ALE idéal. Ces critères sont au nombre de trois :

- Détermination du palier d'énergie propice à l'étape de retrait (*energy scan* ou scan en énergie) ;
- Mise en évidence de l'autolimitation des deux étapes formant le cycle ;
- Mise en évidence de la synergie des cycles.

Ce procédé ALE est ensuite testé sur pleine plaque pour évaluer sa linéarité et déterminer sa vitesse de gravure. De plus, des caractérisations XPS sont réalisées aux différentes étapes du cycle afin de comprendre les mécanismes de gravure et d'en proposer un modèle. Dans un second temps, le procédé Cl₂-He est étudié suivant ces trois critères afin de le comparer au procédé Ar et d'évaluer les effets de ce changement de chimie sur la vitesse et sur le mécanisme de gravure. Pour terminer l'étude de ces procédés ALE, les performances des procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He sont comparées à celles du procédé de gravure plasma standard, notamment avec des résultats issus de transistors complets.

I. Evaluation de procédé ALE Ar

Le développement du procédé de gravure ALE Ar s'effectue sur un nouvel équipement de gravure plasma disponible au Leti (LAM Versys équipé d'un réacteur Kiyoo45). Cet équipement est optimisé pour les procédés cycliques. Il permet notamment l'alternance rapide d'un gaz à l'autre, nécessaire pour une application ALE. La recette du procédé Cl₂-Ar est présentée dans le Tableau 16. Pour des raisons de confidentialité, les informations présentées ne sont que partielles.

Gaz	Bias (V)	Temps (s)
Cl ₂ /BCl ₃	0	5
Ar	50	5

Tableau 22 : Recette du procédé ALE Cl₂-Ar étudié.

Ce procédé ALE, présente une alternance d'étapes de plasma Cl₂/BCl₃ et de plasma Ar. La présence de BCl₃, lors de l'étape de chloration, permet de faciliter la gravure d'oxyde de surface et ainsi d'éviter d'augmenter la rugosité [1]. La proportion de Cl₂ par rapport au BCl₃ est de 19/1. C'est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, il sera fait référence aux plasmas Cl₂ bien qu'ils contiennent du BCl₃. Entre chaque étape, une purge de 10 secondes est appliquée pendant laquelle le plasma est coupé afin d'éviter les interactions et les mélanges des gaz.

Dans cette première partie, nous allons nous attacher à tester ce procédé afin d'évaluer son comportement et de déterminer s'il répond aux critères définissant un mode ALE idéal. Pour commencer, nous évaluerons l'impact de l'énergie des ions pour l'étape de retrait.

I.A Etude de l'énergie ionique propice à un ALE Ar optimum

I.A.1 Réalisation du scan en énergie

Le but de l'enchaînement des cycles est de modifier la surface sur une certaine profondeur puis de venir retirer cette couche modifiée sans impacter le matériau sous-jacent. Pour cela, l'énergie appliquée durant l'étape de retrait doit être choisie avec précaution. La Figure 93 présente un scan en énergie théorique, c'est-à-dire l'évolution de l'épaisseur de matériau gravé en fonction de l'énergie appliquée pendant l'étape de retrait.

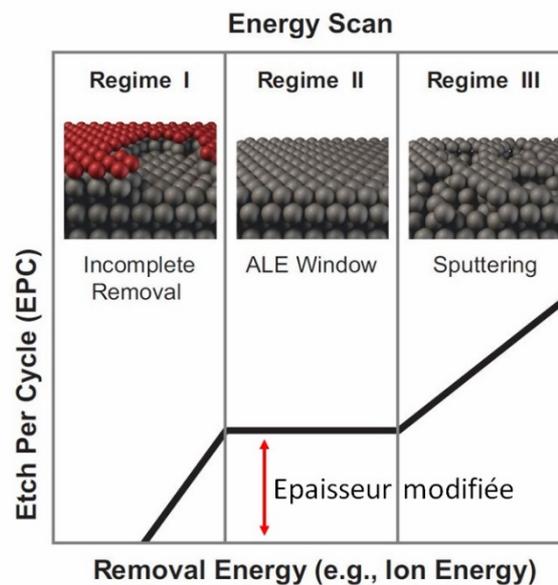


Figure 93 : Scan en énergie théorique pour l'étape de retrait (adaptée depuis [2]).

Trois régimes sont observés. Dans le régime I, l'énergie de bombardement est insuffisante pour retirer complètement la couche chlorée. Le retrait est donc partiel. L'énergie est aussi trop faible pour pulvériser le matériau non modifié sous-jacent et ne provoque donc pas de dégradation. Dans le régime II, l'énergie du bombardement est suffisante pour retirer l'ensemble de la couche

modifiée. Le retrait est donc complet et l'épaisseur retirée par cycle correspond à l'épaisseur modifiée pendant la première étape. L'énergie des ions est toujours trop faible pour pulvériser le matériau non modifié sous-jacent, l'étape de retrait est donc sélective et autolimitée. Le troisième régime correspond à la gamme d'énergie où le bombardement est suffisamment énergétique pour pulvériser le matériau non modifié. Dans cette gamme, le retrait de la couche modifiée est complet mais le matériau sous-jacent est lui aussi attaqué. L'étape de retrait n'est donc plus sélective. De plus, avec l'augmentation trop importante de l'énergie, les matériaux subissent de plus amples dégradations, ce qui modifie les propriétés électriques. Ce régime est donc à éviter.

Pour déterminer ces paliers énergétiques pour le procédé ALE Ar, des images MEB ont été réalisées sur des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si. Ces échantillons sont collés sur des substrats résine. Ces échantillons ont subi entre 40 et 60 cycles du procédé ALE Ar, présentés dans le Tableau 16, en faisant varier le bias appliqué durant l'étape de retrait. Les images MEB sont ensuite comparées à une image de l'empilement avant plasma pour déterminer l'épaisseur gravée. Les résultats sont synthétisés dans la Figure 94.

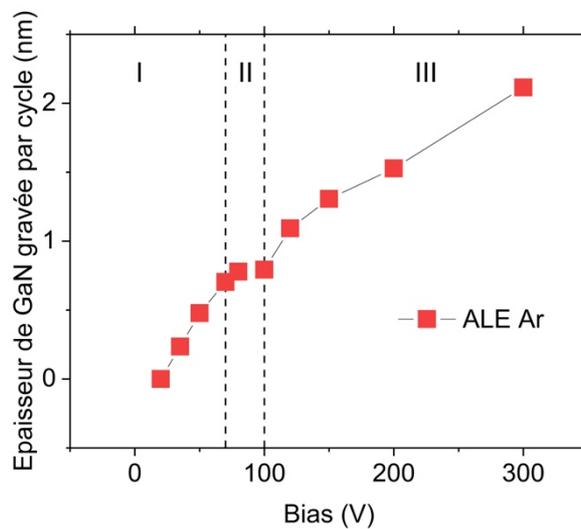


Figure 94 : Epaisseur de GaN gravée par le procédé ALE Ar en fonction du bias appliqué pendant l'étape de retrait. Mesure effectuée par MEB.

La première observation est que les trois régimes décrits dans la littérature sont observés [2]. Le palier en énergie, correspondant au régime II, s'étend de 70V à 100V. Il est légèrement plus étroit que celui observé par Ohba *et al.* [1] qui se trouve entre 50 V et 100V. La valeur seuil de 100V correspond à l'énergie nécessaire à l'argon pour pulvériser le GaN massif [4], [5].

Dans nos conditions expérimentales, la limite basse du palier Ar ne coïncide pas avec la littérature. Avec une énergie de 50V, le procédé étudié est donc dans un régime de retrait incomplet. Mais si l'on se place à plus haute énergie, quelle est l'influence du bombardement ionique sur les couches sous-jacentes ?

1.A.2 Mesures des dégradations électriques en fonction de l'énergie

Pour évaluer l'influence de l'énergie de bombardement durant l'ALE sur les dégradations électriques, des échantillons GaN (20nm)/ AlGaIn (24nm 23%)/ AlN (<1nm)/GaN buffer/Si, sans motifs ont subi 20 ou 30 cycles ALE Ar à différent bias. Les échantillons ont ensuite été caractérisés électriquement afin de mesurer leur résistance du 2DEG (R_{sheet}). L'épaisseur restante de GaN après gravure a été mesurée par TEM.

La Figure 95 présente l'épaisseur de l'empilement après gravure, combinée au R_{sheet} relatif. Les échantillons gravés à 20V et 35V présentent une épaisseur importante de GaN avec, respectivement, 15 et 11nm restants. Les échantillons gravés à plus haute énergie présentent des couches de GaN fines, avec des épaisseurs inférieures ou égales à 4nm. Pour l'échantillon gravé à 150V, la couche de GaN a été complètement retirée et l'AlGaIn commence à être consommé.

Les caractérisations électriques montrent que, pour les échantillons gravés à 20V, 35V et 50V, la dégradation électrique diminue avec l'augmentation du bias appliqué. Le R_{sheet} de l'échantillon 20V est de 66% supérieur au R_{sheet} de référence, avec une valeur de R_{sheet} relatif de 1,66, et cette dégradation diminue à seulement 25% pour l'échantillon gravé à 50V, avec une valeur de R_{sheet} relatif de 1,25. Au-delà de 50V, le R_{sheet} augmente avec l'augmentation du bias. L'échantillon 80V présente une légère augmentation de la dégradation jusqu'à 45%. Le R_{sheet} continue d'augmenter jusqu'à une valeur 180% supérieure à la référence pour l'échantillon gravé à 150V.

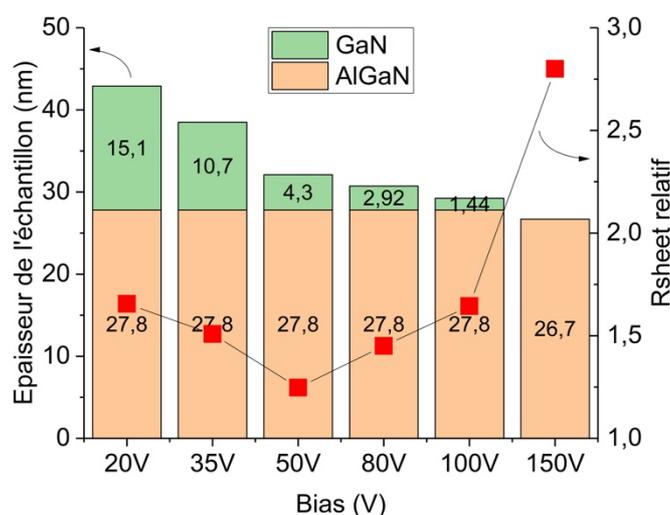


Figure 95 : Mesures d'épaisseur obtenues par TEM couplées aux mesures R_{sheet}

Les échantillons 20V et 35V présentent des couches de GaN résiduelles trop importantes pour permettre la mesure d'une valeur de R_{sheet} fiable. Ces couches résiduelles engendrent la déplétion du 2DEG et compromettent sa concentration électronique. Les dégradations de R_{sheet} observées sont donc majoritairement dues à la déplétion du 2DEG et non à la gravure [6] (Cf. Annexe C : Etude du R_{sheet} en fonction de l'épaisseur de la couche de GaN restante). Les mesures électriques réalisées entre 50V et 150V sont valides. Elles permettent de mettre en valeur la dégradation électrique induite par le bombardement d'ions argons, et ce même si une fine couche de GaN résiduelle reste présente.

L'échantillon gravé à 150V présente une augmentation importante du R_{sheet} . Cela est dû aux dégradations causées par le plasma qui présentent un bombardement ionique trop important.

Parmi les trois procédés situés sur le palier en énergie théorique de l'argon, le procédé à 50V présente la dégradation électrique la plus faible. Cette dégradation électrique étant provoquée par le bombardement énergétique, il est donc préférable de travailler à plus basse énergie, quitte à ne pas avoir un procédé de gravure optimum.

Pour conclure, le procédé Ar étudié propose un bias de 50V, qui correspond aux valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. Dans nos conditions expérimentales, le palier d'un ALE optimum se situe entre 70V et 100V. Néanmoins, l'étude des dégradations électriques montre que pour une dégradation minimum, il est préférable de travailler à 50V. Le retrait de la couche modifiée

ne sera donc pas parfait mais les dégradations induites par le bombardement ionique seront limitées.

Maintenant que l'énergie de l'étape de retrait Ar a été évaluée, intéressons-nous à la synergie des étapes de chloration et de retrait de ce procédé ALE.

I.B Etude de la synergie des étapes de chloration et de retrait Ar

Le procédé ALE est composé de cycles qui alternent un plasma de chlore et un plasma d'argon. Pour obtenir une maîtrise fine de la profondeur de gravure, les étapes du cycle doivent être synergiques. En effet, prises séparément, ces étapes ne permettent pas la gravure du matériau, alors que si elles sont combinées, leurs actions complémentaires la permettent. La gravure sera ainsi due uniquement à l'action du cycle.

Pour évaluer la synergie du procédé ALE Cl₂-Ar, des échantillons de GaN ont été soumis au plasma de chlore seul pendant 5 minutes, au plasma d'argon uniquement pendant 5 minutes et à 40 cycles Cl₂-Ar, avec les paramètres plasma présentés dans le Tableau 16. Les échantillons présentent l'empilement suivant : GaN (90nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si, sans motif. Ces échantillons sont collés sur des substrats résine. L'épaisseur des échantillons a été mesurée par MEB.

La Figure 96 présente les épaisseurs de GaN avant et après les différents plasmas. Après les plasmas Cl₂/BCl₃ et Ar, les épaisseurs ne présentent pas de variations significatives par rapport à la référence. Leur épaisseur moyenne est de 93,8nm. Après 40 cycles Cl₂-Ar, dont chaque étape plasma dure 5s, l'épaisseur de la couche de GaN n'est plus que de 78,3nm, soit une diminution de 16,6nm par rapport à la référence avant gravure.

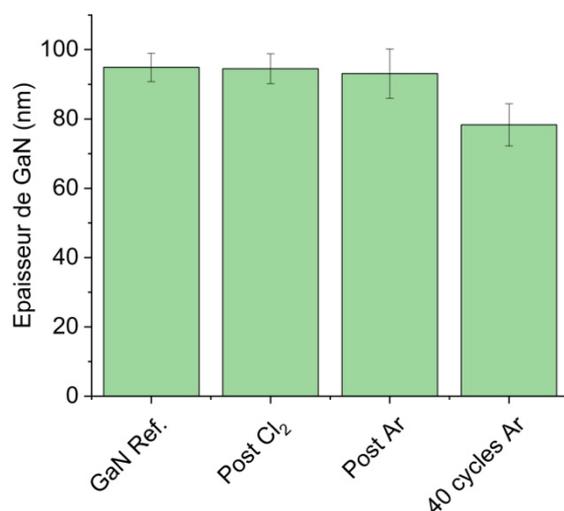


Figure 96 : Epaisseurs de GaN avant et après 5 minutes de plasma Cl₂/BCl₃, 5 minutes de plasma Ar ou 40 cycles Cl₂-Ar, mesurées par MEB.

Après 5 minutes de plasma chlore ou de plasma argon, aucun retrait significatif de GaN n'est observé. L'échantillon après 40 cycles Cl₂-Ar présente, quant à lui, une diminution de la couche de GaN respective de 16,6nm. Cela signifie que les plasmas, pris séparément, ne gravent pas le GaN. Or lorsqu'ils se succèdent il y a bien une synergie entre les étapes du cycle qui permet la gravure du GaN. Cela montre aussi que le plasma d'argon est sélectif. Lorsqu'il est appliqué sur un GaN massif, il ne le pulvérise pas. Mais quand il est appliqué sur un GaN modifié par un plasma chlore, il le retire. Cette sélectivité s'explique par le fait que l'énergie des ions est trop faible pour casser les

liaisons Ga-N du GaN massif. Lorsque la couche a déjà réagi avec le chlore, l'énergie de liaison est abaissée. Le bombardement permet alors de pulvériser cette couche modifiée jusqu'à retrouver un GaN non modifié.

En 2017, Kanarik *et al.* [3] ont proposé une formule afin d'évaluer le degré de synergie d'un procédé cyclique :

$$ALE\ Synergy\ \% = \frac{EPC - (\alpha + \beta)}{EPC} \cdot 100$$

Où EPC, l'*Etch rate Per Cycle* est l'épaisseur gravée par cycle, α est l'épaisseur gravée uniquement par l'étape de modification et β est l'épaisseur gravée uniquement par l'étape de retrait. Idéalement, la synergie doit être de 100% lorsque α et β sont nuls.

D'après les résultats présentés en Figure 96, la vitesse de gravure du procédé ALE Ar est d'environ 0,41nm/cycle, l'épaisseur gravée par le plasma de chlore est de 0nm/cycle et celle gravée par le plasma d'argon est de 0,03nm/cycle. La synergie est alors de 92,7%. Ce résultat est du même ordre de grandeur que ceux présentés dans la littérature. Le procédé développé par Ohba *et al.* [1] présente une synergie de 86,5% et Kanarik *et al.* [3] présentent des résultats de procédé ALE Ar avec une synergie de 91%.

Le procédé ALE étudié est bien synergique. Dans nos conditions, la complémentarité des étapes de modification-retrait du procédé Cl₂-Ar est supérieure à celles que l'on trouve dans la littérature. De plus, le plasma Ar est sélectif. Il ne pulvérise pas le GaN non-modifié.

Le troisième critère qui définit un ALE optimum est l'autolimitation de ces étapes. Nous allons donc maintenant nous attacher à évaluer ce critère pour le procédé ALE Ar.

I.C Évaluation des temps de cycle et étude de l'autolimitation du procédé ALE Ar

Les procédés ALE sont lents à cause du caractère cyclique de la technique ainsi que des faibles énergies utilisées. L'augmentation de la vitesse de gravure passe par l'optimisation des temps de cycle : un cycle optimisé est un cycle ayant, pour chaque étape, le temps minimum requis pour modifier complètement la surface ou retirer complètement la couche modifiée.

Pour évaluer les temps de cycle du procédé étudié, les temps des plasmas ont été modifiés. L'observation des épaisseurs de GaN gravées par cycle permet de situer le temps nécessaire pour réaliser une gravure complète.

I.C.1 Évaluation du temps optimum de l'étape de chloration

Afin de déterminer le temps minimum de plasma Cl₂/BCl₃ nécessaire pour chlorer la surface, des échantillons sans motif GaN (90nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats résine ont été gravés par le procédé ALE Ar. Pour chaque échantillon, le temps de l'étape de retrait est fixé à 5s et celui de l'étape de chloration varie de 3 à 15s. La Figure 97 présente les épaisseurs de GaN gravées par cycle, mesurée par MEB, en fonction du temps de plasma Cl₂/BCl₃ appliqué. De 3 à 5 secondes, la gravure par cycle augmente de 0,27nm à 0,38nm et atteint un palier. Au-delà de 5 secondes, la gravure par cycle n'augmente plus et reste aux alentours de 0,40nm.

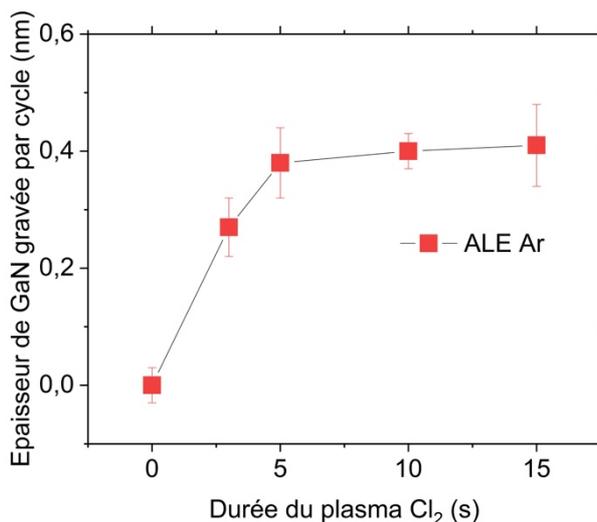


Figure 97 : Épaisseur de GaN gravée par cycle, mesurée par MEB, en fonction de la durée de l'étape de chloration dans un cycle Cl₂-Ar. Le temps du plasma Ar est fixé à 5s.

Ces résultats révèlent que la gravure par cycle sature au bout de 5s et qu'un plasma plus long n'augmente pas la vitesse de gravure. Le plasma de Cl₂/BCl₃ est donc autolimitant : il chlore la surface de GaN et sature à partir de 5s⁷. Le procédé Ar étudié présente ainsi un temps de cycle optimisé (Cf. Tableau 22, page 128).

I.C.2 Evaluation du temps optimum de l'étape de retrait

La détermination du temps minimum de l'étape de retrait a été effectuée dans les mêmes conditions que celle utilisée pour l'étape de chloration. Des échantillons sans motif GaN (90nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats résine ont été gravés par le procédé ALE Ar avec un bias de 50V. Pour chaque échantillon, le temps de l'étape de chloration est fixé à 5s et celui de l'étape de retrait varie de 3 à 15s. La Figure 98 présente les épaisseurs de GaN gravées par cycle, mesurées par MEB, en fonction du temps de plasma Ar appliqué. De 3 à 10s, l'épaisseur de GaN gravée par cycle augmente de 0,35nm à 0,65nm et atteint un palier. Au-delà de 10s, l'épaisseur gravée n'augmente pas et reste aux alentours de 0,67nm.

⁷ L'autolimitation du plasma de chlore sera étudiée par XPS dans la partie I.E.1 de ce chapitre.

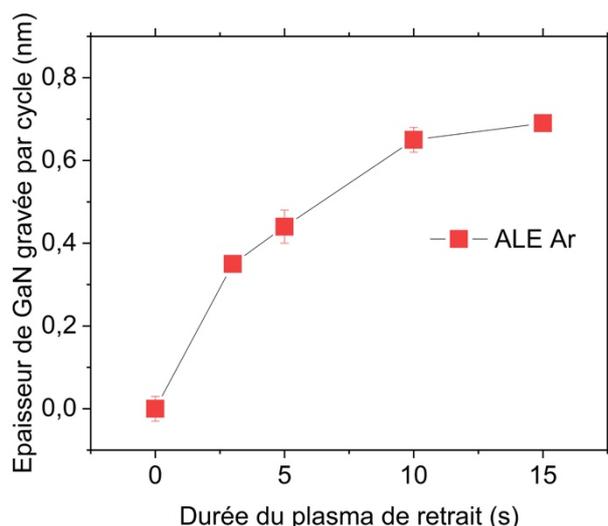


Figure 98 : Épaisseur de GaN gravée par cycle, mesurée par MEB, en fonction de la durée de l'étape de retrait dans un cycle Cl_2 -Ar à 50V. Le temps de plasma Cl_2/BCl_3 est fixé à 5s.

Ces résultats montrent que 10s de plasma d'Ar sont suffisantes pour retirer l'ensemble de la couche chlorée en surface. Un plasma d'Ar plus long ne permet pas d'accélérer la gravure. Cela confirme la sélectivité du plasma d'argon et montre que l'étape de retrait est autolimitante. Le temps de l'étape de retrait du procédé Ar étudié, qui est de 5s (Cf. Tableau 22, page 128), n'est donc pas optimum pour une gravure complète. Cela peut être lié au fait que, dans nos conditions expérimentales, l'ALE Ar n'est pas parfait avec un plasma d'argon de 50V. L'augmentation du temps de plasma argon aurait un impact négatif sur le temps de cycle. Dans une optique d'industrialisation, la vitesse de gravure est critique et un compromis doit donc être trouvé.

Le procédé Ar, tel qu'il est mis en place, est un premier procédé de base où des compromis ont été faits en termes de temps de cycles et de bias. Son optimisation pour se rapprocher d'un ALE « parfait » peut être envisagée en fonction des résultats électriques et morphologiques. Aujourd'hui, il permet la gravure du GaN de façon sélective et autolimitante, avec une synergie de cycle très favorable. La valeur du bias choisi est en limite du palier du scan en énergie mais elle permet de limiter les dégradations électriques au minimum.

Maintenant que le diagnostic de ce procédé a été effectué et a montré qu'il répondait à nos attentes, nous allons évaluer sa reproductibilité.

I.D Reproductibilité et vitesse de gravure du procédé ALE Cl_2 -Ar

Un des objectifs du développement d'un procédé ALE pour la gravure du GaN est un meilleur contrôle de la profondeur gravée. Lors de la réalisation de la grille d'un transistor MOS-HEMT, la gravure se fait sans couche d'arrêt. Pour répondre parfaitement aux spécifications et obtenir l'architecture la plus performante possible, la profondeur de gravure doit être maîtrisée et reproductible d'un transistor à l'autre.

Pour évaluer la reproductibilité du procédé Ar (Cf. Tableau 22, page 128), l'épaisseur gravée de GaN en fonction du nombre de cycle a été mesurée par MEB. Les échantillons utilisés étaient collés sur des substrat résine et présentaient comme empilement GaN (90nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si, sans motif. La Figure 99 présente les résultats obtenus. La droite rouge correspond à la régression linéaire appliquée aux points de mesure et son équation est donnée en bas à droite du graphique. L'épaisseur gravée par cycle augmente linéairement avec le nombre de cycles. La gravure est donc reproductible. La pente de la droite est de 0,41 ce qui correspond à la vitesse de gravure

par cycle. Le procédé Cl₂-Ar permet donc une gravure de 0,41nm par cycle et un excellent contrôle de la profondeur de gravure grâce à la reproductibilité du procédé.

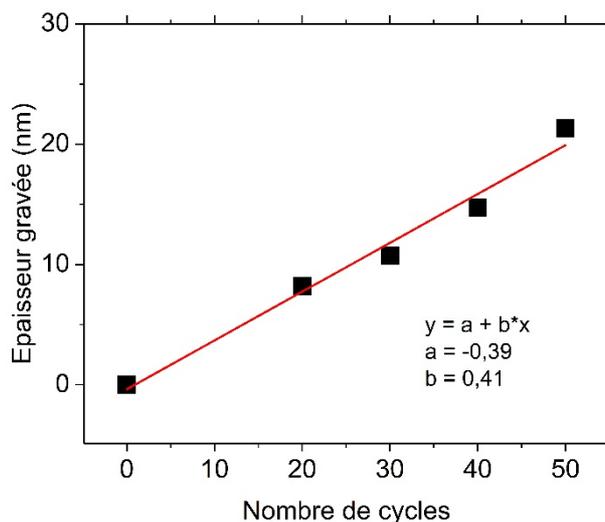


Figure 99 : Épaisseur de GaN gravée par l'ALE Ar en fonction du nombre de cycle, mesurée par MEB.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de gravure qui se mettent en place durant l'enchaînement des cycles Cl₂-Ar, des études XPS ont été menées.

I.E Étude du mécanisme de gravure du procédé ALE Cl₂-Ar par XPS

Pour comprendre les mécanismes de gravures qui ont lieu durant le procédé Cl₂-Ar, une étude XPS est menée à chaque étape du cycle. Cette étude des compositions chimiques est réalisée par XPS ex-situ sur des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si. Durant les différents plasmas, les échantillons sont collés sur des substrats résine.

Dans notre étude, la déconvolution des pics a principalement été effectuée sur la base des travaux de Gonzalez-Posada *et al.* [7], tout en nous appuyant sur les publications [8]–[12]. Les travaux de ces chercheurs portent sur l'analyse de surfaces, principalement du GaN et de l'AlGaIn, en fonction de traitements chimiques (traitements humides, gazeux ou bien par plasma). Les caractérisations XPS effectuées apportent des renseignements sur la position et l'attribution des pics observés, ce qui permet la déconvolution des spectres mesurés. Les spectres réalisés durant notre étude sont présentés en Figure 100 et Figure 103.

I.E.1 Étude de l'autolimitation de l'étape de chloration

Afin d'étudier l'autolimitation de l'étape de chloration, des échantillons ont été exposés à un plasma Cl₂/BCl₃ identique à celui du procédé ALE avec des durées de 3s, 5s et 15s. Ces échantillons ont été analysés par XPS ex-situ avec une source Al et un détecteur en angle rasant par rapport à la surface.

La Figure 100 représente les spectres Ga3d, N1s, Cl2p et O1s avant gravure et ceux après 3, 5 et 15s de plasma Cl₂/BCl₃. Les spectres Ga3d ne présentent pas de différence au niveau de la présence de pics et de décalage en énergie après l'application de plasma Cl₂/BCl₃. De même, les spectres N1s ne présentent pas de différences significatives après l'application de plasma chloré. Nous pouvons tout de même noter la présence sur le spectre de la référence d'un pic aux alentours de 400eV, qui n'est toutefois plus présent après les traitements. Ce pic est à un degré d'oxydation de l'azote différent dans l'oxyde natif. Les spectres Cl2p et O1s montrent des changements après

les traitements plasma. Sur les spectres Cl2p, la référence présente un pic situé dans la gamme d'énergie du chlore, à 198,6eV. Cela peut provenir d'une contamination causée par la désorption d'éléments chlorés d'autres échantillons. Après les traitements plasma, les pics se décalent en énergie de 0,44eV vers les basses énergies et les pics Cl-Ga et Cl-O se développent. Pour les spectres O1s, le spectre de référence présente la signature de l'oxyde natif avec un pic à 530,92eV. Après les traitements plasma, les spectres se décalent vers les hautes énergies de 1,06eV. Cela prouve la modification de la nature de l'oxyde surfacique dû notamment à l'incorporation d'éléments chlorés. Un nouveau pic apparaît aux alentours de 533,5eV. Il pourrait être attribué à l'oxydation de l'azote avec un degré plus important ou bien à l'oxydation d'un élément chloré.

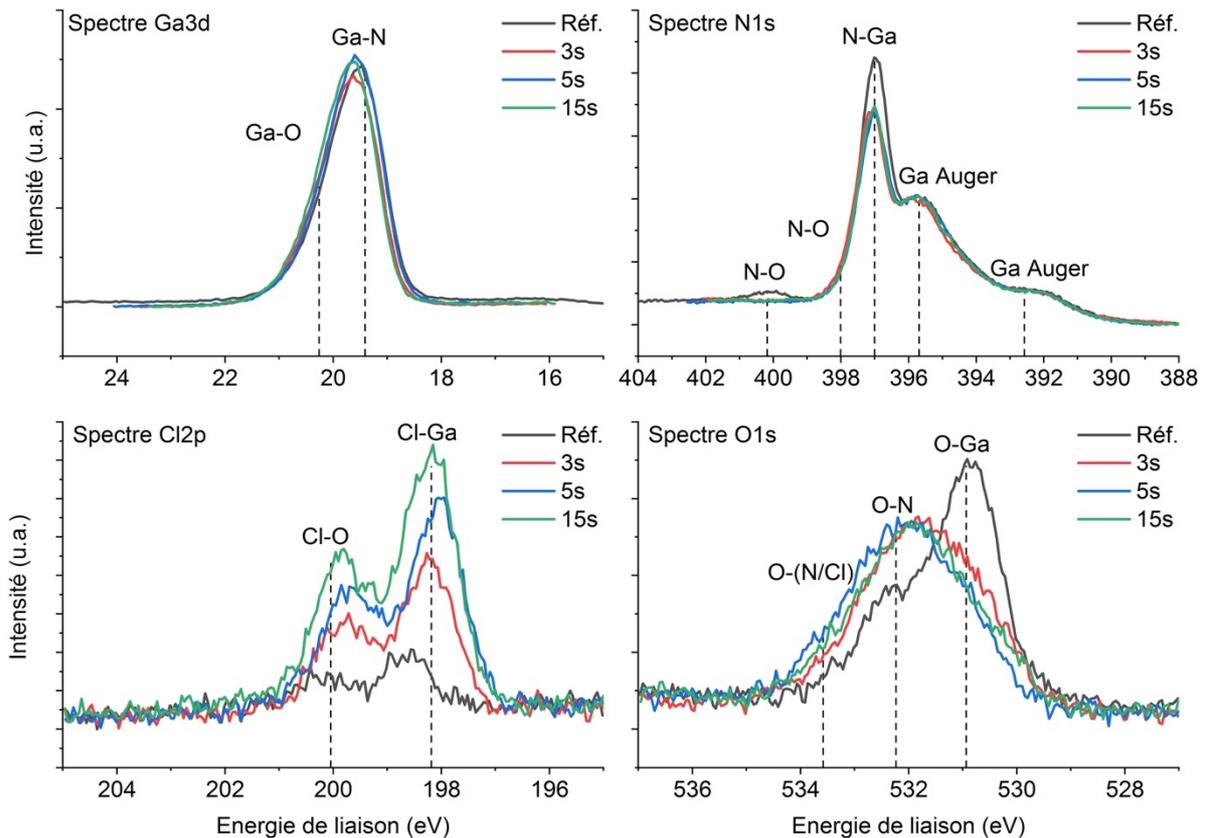


Figure 100 : Spectres Ga3d, N1s, O1s, Cl2p d'échantillons GaN exposés à des plasmas Cl2/BCl3 durant 3s, 5s et 15s, mesurés par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30°.

L'application de plasma chloré entraîne l'adsorption de chlore en surface du GaN. Le développement des pics Cl2p montre bien la réaction entre le chlore et le gallium. De plus, l'application de ces plasmas entraîne la modification de l'oxyde de surface. Le temps d'application de ce plasma ne semble pas avoir d'influence sur la nature des liaisons créées.

La Figure 101 présente les concentrations atomiques, calculées par intégration des spectres présentés ci-dessus. Cette figure révèle la présence de contamination carbone de l'ordre de 10% en surface du GaN de référence avant gravure. Cette contamination est toujours présente après les plasmas, légèrement plus élevée et atteignant en moyenne 16,07%. De même, une contamination chlore de l'ordre de 1% est détectée à la surface de la référence. L'incorporation du chlore augmente avec l'application des plasmas de plus en plus longs avec, au bout de 15s, 5,19% de chlore en surface du GaN. La concentration d'oxygène n'évolue pas de façon significative avec les traitements plasmas et reste en moyenne autour de 11,03%. Après un traitement plasma de 5s, la

concentration d'azote diminue de 33,34% à 24,44%, soit une diminution de quasiment 9%. Avec l'augmentation de la durée du plasma de chlore, la concentration d'azote n'évolue pas et reste autour de 23,69%. Finalement, la concentration de gallium ne varie pas de façon significative avec l'application de plasma chlorée et reste stable autour d'une valeur de 44,27%

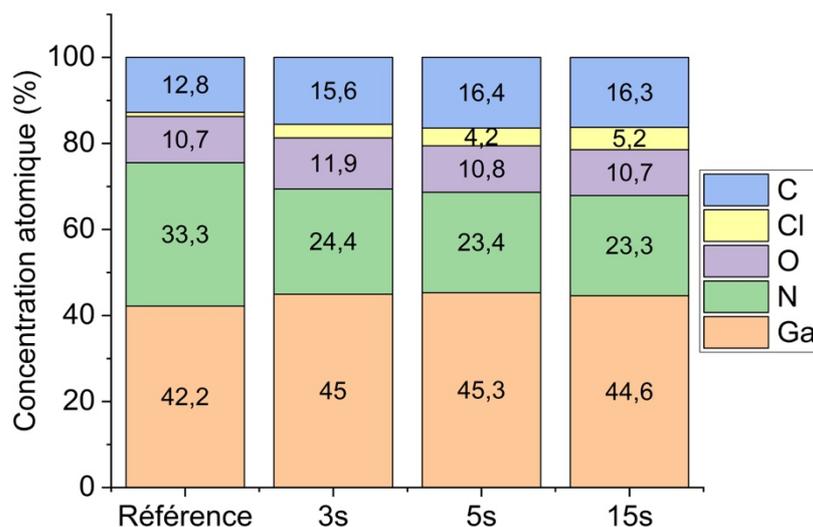


Figure 101 : Compositions chimiques d'échantillons GaN exposés à un plasma Cl₂/BCl₃ en fonction de la durée du plasma, mesurées par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30°.

La contamination carbone augmente après le passage des échantillons dans la chambre de gravure. Cette contamination peut provenir de la chambre et serait causée par des nettoyages insuffisamment efficaces. Une autre possibilité serait que l'utilisation de substrat résine comme porte échantillon en soit la cause : les plasmas peuvent graver la résine, re-larguant des composés carbonés dans le plasma qui peuvent alors se déposer à nouveau. Cette deuxième hypothèse est celle que nous privilégions. Quoi qu'il en soit, la contamination reste faible et du même ordre de grandeur que celle « native ».

L'incorporation du chlore augmente avec la durée du plasma. Néanmoins, les mesures XPS sont effectuées ex-situ et à des pressions plus basses. Durant la gravure, la pression est inférieure à 100mTorr alors que dans l'équipement de mesure il est de $1,3 \cdot 10^{-12}$ mTorr. Cela peut provoquer une désorption importante des produits chlorés volatils. Le pourcentage de chlore présent sur la plaque à la fin du plasma Cl₂/BCl₃ est donc sous-estimé. De plus, l'application de plasma chloré provoque une légère déplétion de l'azote, stable avec l'augmentation de la durée du traitement. Les radicaux Cl[•] permettraient donc la substitution de l'azote liée au gallium en certains points. De plus, en comparant les températures d'ébullition, les composés NCl₃ et N₂ sont plus volatils que le GaCl₃ [13]. L'azote peut réagir avec le chlore et désorber aussitôt, sans apport supplémentaire d'énergie. Finalement, en l'absence de bombardement ionique, la proportion d'oxydation après gravure est du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde natif.

La Figure 102 présente les concentrations relatives de l'azote, de l'oxygène et du chlore des échantillons présentés précédemment, par rapport aux concentrations du gallium et de l'azote additionnés. Cette figure met en évidence la présence d'un palier commun entre l'oxydation et la déplétion d'azote à 34,51% et 16,20% respectivement, dès l'application des plasmas et indépendamment de leurs durées. La proportion du chlore augmente avec la durée de plasma jusqu'à 7,65% après de 15s, mais n'atteint pas de palier de saturation.

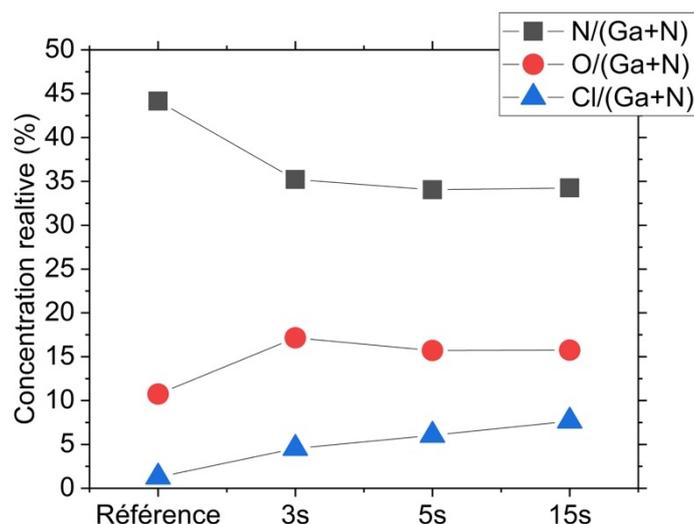


Figure 102 : Concentrations relatives d'échantillons GaN exposés à un plasma Cl_2/BCl_3 en fonction de la durée du plasma, mesurées par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30° .

Ces observations confirment la déplétion d'azote et l'oxydation en surface de l'échantillon après plasma. Elles confirment aussi l'augmentation du chlore incorporé dans le GaN, sans qu'il n'atteigne de saturation. La Figure 97 permettait d'observer l'autolimitation de l'étape de chloration dans le procédé ALE Ar à partir de 5s de plasma. L'hypothèse avancée est qu'il y a une saturation de la surface en chlore. L'absence de palier de saturation visible sur la Figure 102 peut être justifiée par la problématique de désorption du chlore durant la mesure.

Cette étude XPS a montré que l'application de plasma provoque une légère déplétion d'azote mais que, en l'absence de bombardement ionique, l'oxydation de surface reste du même ordre de grandeur que l'oxyde natif. Néanmoins, cette étude n'a pas pu mettre en évidence une saturation en chlore de la surface, permettant de valider l'hypothèse formulée pour l'autolimitation de l'étape de chloration. La difficulté de quantification du chlore adsorbé peut expliquer l'absence de saturation visible. Une mesure in-situ pourrait pallier à cette difficulté.

Pour comprendre le mécanisme de gravure, intéressons-nous maintenant à l'étude d'un cycle complet.

I.E.2 Etude d'un cycle Cl_2 -Ar

Afin d'étudier l'efficacité de retrait de la couche chlorée ainsi que les évolutions de stoechiométrie induites par le procédé ALE Ar, deux échantillons de GaN ont été :

- Soit exposés à un plasma Cl_2/BCl_3 identique à l'étape de modification du procédé,
- Soit gravés après un cycle complet Cl_2 -Ar (Cf. Tableau 22, page 128).

Les échantillons ont ensuite été analysés par XPS ex-situ avec une source Al et le détecteur positionné à angle rasant.

La Figure 103 présente les spectres $\text{Ga}3d$, $\text{N}1s$, $\text{O}1s$ et $\text{Cl}2p$ avant gravure, après l'étape de chloration et après un cycle complet Cl_2 -Ar. La déconvolution est effectuée suivant la méthode présentée en I.E.1. Après le plasma Cl_2/BCl_3 durant 5s, le spectre $\text{Ga}3d$ ne présente pas de différence significative par rapport au spectre de référence. Le spectre d'azote ne varie pas non plus en énergie. Au contraire, le spectre $\text{O}1s$ présente un décalage vers les hautes énergies de 1,11eV jusqu'à 531,35eV, caractéristique de liaisons avec des éléments plus électronégatifs comme le

chlore. Enfin, le spectre Cl₂p se modifie avec l'accroissement des pics attribués aux liaisons Cl-Ga et Cl-O et se décale vers les hautes énergies de 0,64eV jusqu'à 198,02eV, correspondant à la chloration de la surface. Après un cycle complet, les spectres Ga₃d et N₁s ne présentent pas d'évolution significative en termes de position et de présence de pic. Le pic O₁s, quant à lui, se décale de 0,7eV vers les basses énergies jusqu'à 532,05eV et se retrouve dans la même gamme d'énergie que la référence. Seules les proportions des composante O-N et O-Ga varient entre eux. Le deuxième pic O-N, autour de 533,5eV, qui était attribué à un composé chloré, disparaît. Finalement, le spectre Cl₂p se décale vers les hautes énergies de 0,47eV jusqu'à 198,49eV, position des pics présents sur le spectre de la référence. Cela indique le changement de nature des composés chlorés présents en surface.

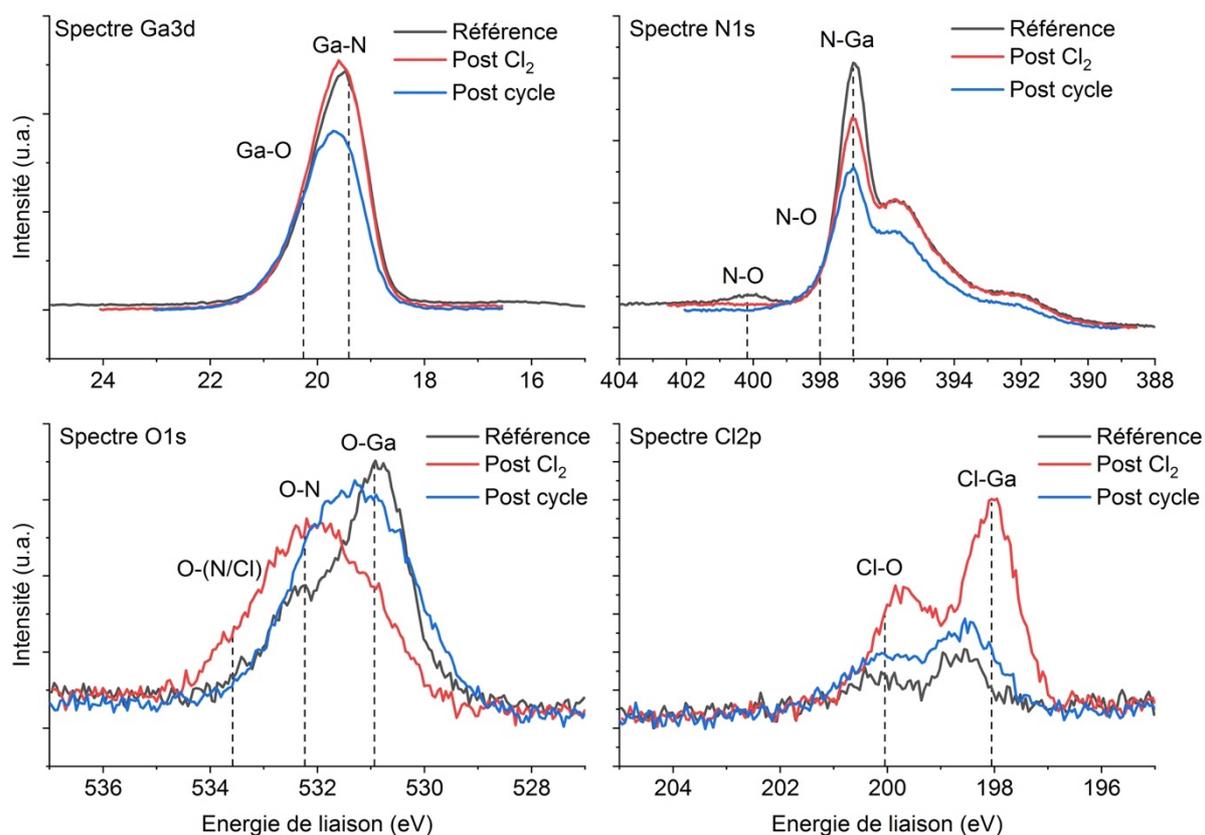


Figure 103 : Spectres Ga₃d, N₁s, O₁s et Cl₂p d'échantillons GaN avant gravure, après une étape de chloration puis après un cycle Cl₂-Ar, mesurés par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30°.

Ces observations permettent de mettre en valeur le retrait de la majorité des composés chlorés en surface. Le décalage du pic O₁s après le plasma Cl₂/BCl₃ témoigne de la présence d'oxyde incorporant du chlore. Après un cycle complet, cet oxyde revient vers un oxyde de nature similaire à l'oxyde natif. Le chlore a donc été retiré. De même, après le plasma de Cl₂/BCl₃, la surface est chlorée comme en témoignent les spectres Cl₂p. Mais après le retrait d'argon, le spectre est similaire à celui de la référence.

La Figure 104 présente les concentrations atomiques, calculées par intégration des spectres présentés ci-dessus. Tout d'abord, comme pour les concentrations présentées pour l'étude de l'autolimitation de l'étape de chloration, une contamination au carbone est présente sur tous les échantillons et est légèrement plus marquée après les traitements plasma (Cf. I.E.1). L'hypothèse

est que ce carbone provient du substrat résine qui est utilisé comme porte échantillon durant la gravure. La référence présente aussi une contamination en chlore de moins de 1%, provenant certainement du chlore désorbé des autres échantillons. Après le plasma de Cl_2/BCl_3 , cette concentration augmente jusqu'à 4,15%. La concentration d'azote diminue dans le même temps de 9,97% jusqu'à 23,37%. L'oxygène reste stable autour de 10,78%. Après le retrait argon, la concentration en chlore diminue à nouveau jusqu'à 2,51% alors que la concentration d'azote demeure stable. L'oxygène augmente de 4,21% jusqu'à 14,99%. Tout au long du cycle, la concentration de gallium ne montre pas d'évolution significative et reste autour de 42,97%.

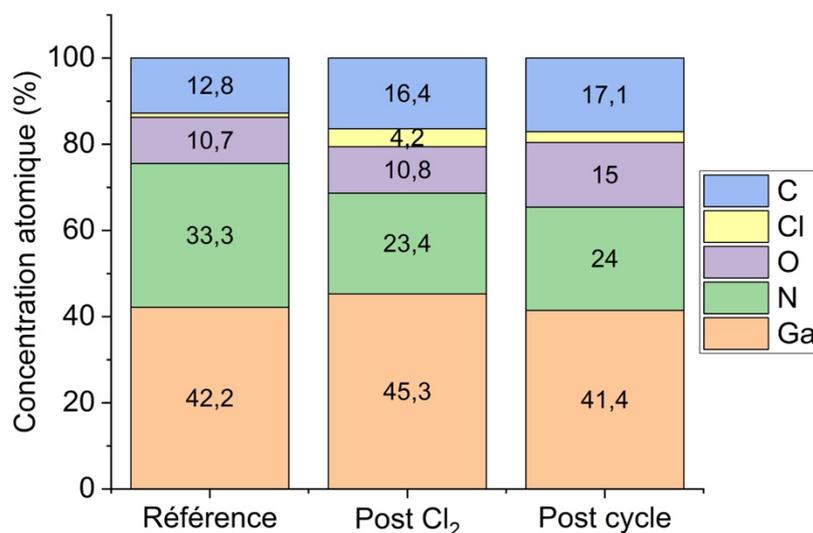


Figure 104 : Compositions chimiques des échantillons de GaN avant gravure, après une étape de chloration et après un cycle Cl_2 -Ar, mesurées par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30° .

La proportion de chlore mesurée reste très faible tout au long du cycle. Cela est probablement dû à la désorption rapide des composés chlorés, impliquant la sous-estimation des concentrations (Cf. I.E.1). Néanmoins, les mesures effectuées semblent indiquer que le plasma d'argon est efficace pour retirer la couche chlorée de GaN. Comme il reste du chlore en surface, ce retrait n'est peut-être pas parfait. Cela peut être provoqué par les compromis qui ont été faits, notamment au niveau du bias (Cf. I.A). Une légère déplétion d'azote est observée durant le cycle. Elle est essentiellement due au plasma de chlore mais le retrait de la couche modifiée ne permet pas de récupérer la stœchiométrie. Finalement, le plasma d'argon provoque une oxydation à la fin du cycle. Ceci provient certainement d'une réoxydation de l'échantillon à la remise à l'air : avec le bombardement de la surface par les ions et le retrait incomplet de la couche modifiée, l'oxydation serait favorisée. Une autre hypothèse est que l'oxygène peut provenir des parois du réacteur.

La Figure 105 présente les concentrations relatives calculées à partir des concentrations atomiques présentées précédemment. Les tendances observées confirment les résultats obtenus avec les concentrations atomiques. Le plasma de chlore provoque une déplétion en azote qui n'est pas corrigée par le retrait de la couche chlorée. Le taux de chlore augmente après l'étape de chloration avant de redescendre après le retrait. Finalement, la proportion d'oxygène en surface de l'échantillon augmente tout au long du cycle. Après le plasma Cl_2/BCl_3 , la concentration relative augment de quasiment 5% jusqu'à 15,7%, puis de 7,21% jusqu'à 22,91% après le plasma d'argon.

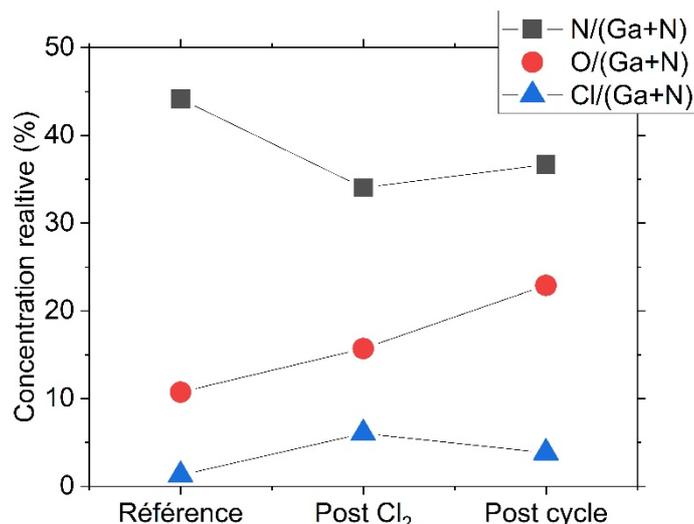


Figure 105 : Concentrations relatives des échantillons de GaN avant gravure, après une étape de chloration et après un cycle Cl₂-Ar, mesurées par XPS ex-situ avec une source Al et un angle de sortie de 30°.

L'augmentation de l'oxydation peut être causée par une réoxydation lors de la remise à l'air. La chloration puis le retrait de cette couche modifiée peut laisser une surface insaturée, favorisant l'oxydation. De plus, le bombardement ionique, même s'il est limité en énergie, peut provoquer un désordre cristallin, créant des sites propices à l'oxydation.

L'ensemble des résultats XPS révèlent que, malgré la difficulté à quantifier le chlore, le cycle est efficace pour retirer la couche chlorée. La détection de chlore après un cycle Cl₂-Ar confirme néanmoins que le retrait n'est pas complet. Cela résulte des compromis qui ont été faits en termes d'énergie de bombardement et de vitesse de gravure.

I.F Proposition d'un mécanisme de gravure pour le procédé Cl₂-Ar

Grâce à la compréhension des mécanismes d'autolimitation et de sélectivité du procédé Cl₂-Ar, un mécanisme de gravure peut maintenant être proposé.

La Figure 106 représente le mécanisme de gravure GaN durant un cycle Cl₂-Ar. Durant l'étape de chloration (Cf. Figure 106 a), le plasma est majoritairement composé de Cl₂ et présente aussi du BCl₃ avec un ratio de 19/1. La présence de BCl₃ permet la consommation de l'oxyde natif et empêche la formation d'un oxyde à partir de l'oxygène résiduel [14]–[16]. Ainsi, la formation de micromasquage potentiel est limitée, ce qui préserve la rugosité de la surface [1]. Le plasma chloré permet la chloration de la surface du GaN en s'adsorbant sur les liaisons pendantes natives, sur les sites libérés par la gravure de l'oxyde natif et en remplaçant l'azote. En effet, l'action du plasma de chlore provoque une déplétion d'azote, qui peut être évacué sous forme de produits volatils N₂ et NCl₃ [13]. L'étape de chloration est autolimitante et, en l'absence de bias, l'épaisseur modifiée n'est contrôlée que par la diffusion des espèces dans la maille sur les premières couches atomiques. Le paramètre de maille « c » de la maille hexagonale du GaN est de 5,185Å, soit 0,52nm [17] (Cf. Figure 5 du Chapitre I -II.A.1). Pour le procédé Cl₂-Ar et dans nos conditions expérimentales, une vitesse de gravure 0,41nm par cycle a été atteinte et représente donc environ deux couches atomiques.

La seconde étape est le retrait de cette couche chlorée (Cf. Figure 106 b). Le bombardement ionique à faible énergie permet la pulvérisation de la couche modifiée. L'apport en énergie permet la désorption des produits de réaction GaCl_3 majoritairement, NCl_3 et N_2 . Ce plasma est sélectif car l'énergie transférée aux ions est inférieure au seuil de pulvérisation du GaN non modifié. Pour le procédé Ar, ce seuil se situe à 100eV [4], [5]. Il peut varier avec les dimensions et la masse de l'ion incident et avec sa façon d'interagir avec la surface et de transférer son énergie cinétique. Pour une énergie au-delà de ce seuil, le GaN non modifié est pulvérisé et le procédé n'est plus sélectif. De plus, une énergie de bombardement trop importante peut entraîner des dégradations dans le matériau sous-jacent et dégrader ses propriétés électriques (Cf. Chapitre III -I.B). Dans nos conditions expérimentales, des traces de chlore sont détectées après le plasma d'argon, signifiant que le retrait de la couche modifiée est incomplet. Cela résulte des compromis qui ont été effectués en termes de bias appliqué et de temps de cycle pour privilégier un procédé moins dégradant et ayant une vitesse de gravure plus élevée.

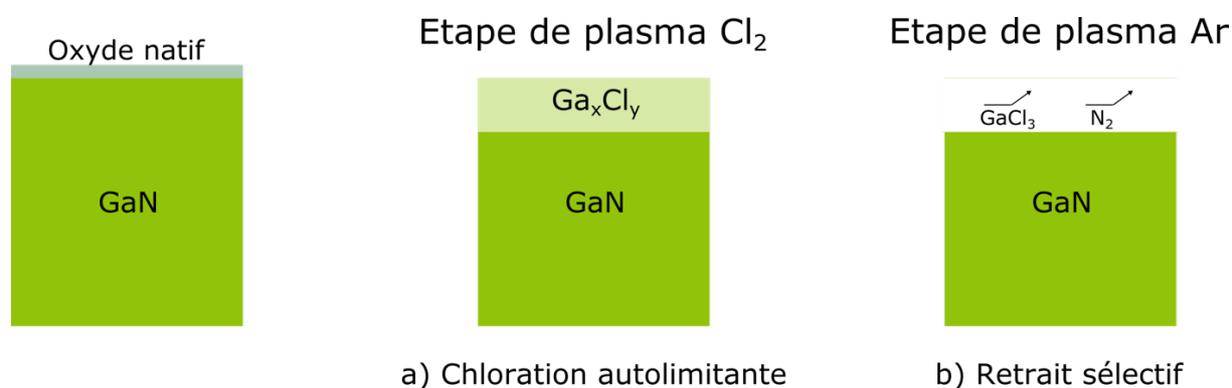


Figure 106 : Modèle proposé de mécanisme de gravure pendant un cycle Cl_2 -Ar.

Le procédé Cl_2 -Ar est un procédé ALE développé pour la gravure du GaN et étudié dans la littérature. Il présente de bonnes performances, s'approche d'un ALE idéal et répond au critère de maîtrise d'épaisseur gravée. Afin de l'améliorer, et notamment dans un souci d'accélération de la vitesse de gravure, une variante du procédé a été développée. Nous proposons maintenant d'évaluer le second procédé ALE, le procédé Cl_2 -He, et de le comparer au procédé ALE Ar.

II. Evaluation du procédé He

Le développement du procédé de gravure ALE He s'effectue sur le même équipement que celui utilisé pour le procédé ALE Ar. La seule différence entre les deux recettes est le remplacement de l'argon par de l'hélium durant l'étape de retrait. Les paramètres plasma, quant à eux, restent identiques. La recette partielle est présentée dans le Tableau 23.

Gaz	Bias (V)	Temps (s)
Cl_2/BCl_3	0	5
He	50	5

Tableau 23 : Recette du procédé ALE Cl_2 -He étudié.

Comme pour le procédé Ar, nous allons tout d'abord nous attacher à tester le procédé ALE He suivant les trois critères définissant un ALE idéal afin d'évaluer son comportement et ses mécanismes de fonctionnement. Ces études sont effectuées avec les mêmes matériaux, les mêmes techniques et dans les mêmes conditions que celles mises en place pour l'étude du procédé Cl₂-Ar. Pour commencer, nous évaluerons l'impact de l'énergie des ions pour l'étape de retrait.

II.A Etude de l'énergie ionique propice à un ALE He optimum

Pour déterminer le palier énergétique du procédé ALE He, des images MEB ont été réalisées sur des échantillons sans motif de GaN (80nm)/AlGa_{0.3}N/AlN/GaN buffer/Si. Ces échantillons sont collés sur des substrats résine. Ces échantillons ont subi entre 40 et 60 cycles du procédé ALE He, présenté dans le Tableau 23, en faisant varier le bias appliqué durant l'étape de retrait. Les images MEB sont ensuite comparées à une image de l'empilement avant plasma pour déterminer l'épaisseur gravée. Les résultats sont synthétisés dans la Figure 107. Afin de comparer les deux procédés, les résultats obtenus précédemment pour le procédé Cl₂-Ar sont aussi représentés.

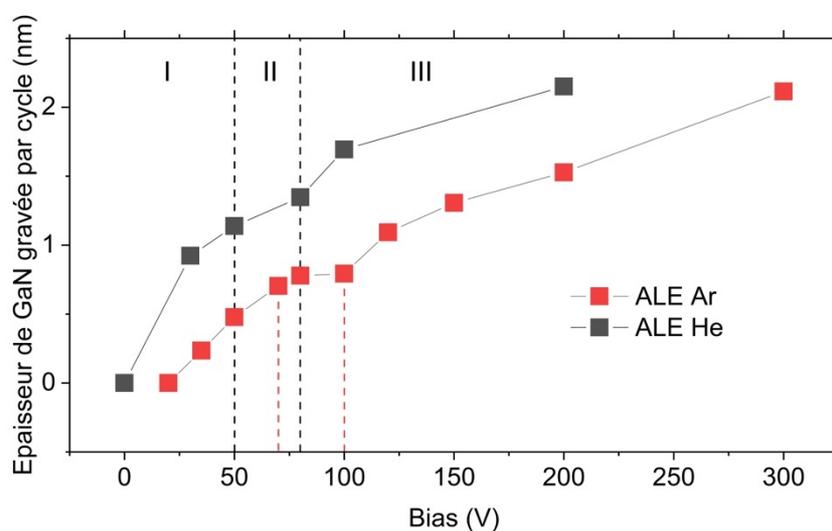


Figure 107 : Epaisseur de GaN gravée par les procédés ALE He et Ar en fonction du bias appliqué pendant l'étape de retrait, mesurées par MEB.

Le palier du procédé He est moins marqué que celui observé pour le procédé Ar mais l'inflexion dans la pente permet de borner le palier entre 50V et 80V. Entre ces valeurs, le retrait de la couche chlorée atteint un optimum. Le procédé ALE He proposé dans le Tableau 23 est donc bien positionné avec une énergie de 50V.

Le palier de l'hélium est légèrement décalé en énergie par rapport au procédé Ar (70V-100V dans nos conditions expérimentales). L'interaction des ions avec la surface lors du bombardement peut dépendre de la masse de l'atome [18]. Une hypothèse d'explication est que l'implantation d'hélium dans la couche modifie en profondeur le matériau, ce qui le fragilise. La Figure 108 présente le profil d'implantation simulée dans une couche de GaN. Les atomes d'hélium pénètrent plus profondément, jusqu'à 40Å, contre 18Å pour les atomes d'argon. Dans une couche fragilisée par l'hélium, la désorption de produits chlorés sera alors favorisée et accessible à plus basse énergie.

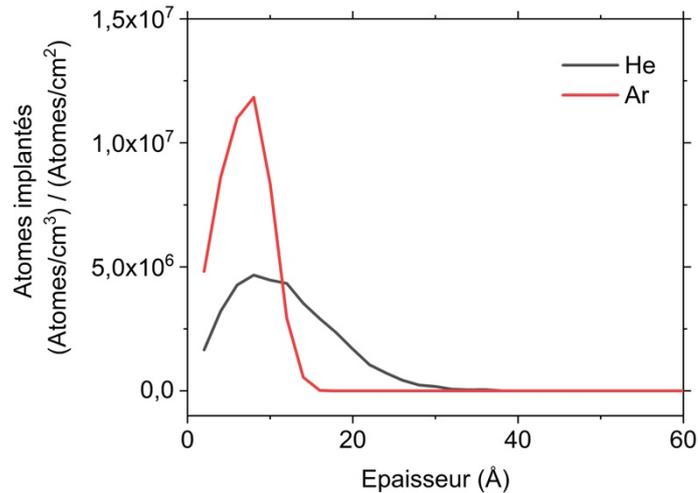


Figure 108 : Simulation du profil d'implantation dans une couche de GaN amorphe en fonction des atomes implantés. Simulations réalisées sur SRIM, pour 10000 ions incidents avec une énergie de 50eV.

Maintenant que l'énergie de l'étape de retrait He a été validée, intéressons-nous à la synergie des étapes de chloration et de retrait de ce procédé ALE.

II.B Etude de la synergie des étapes de chloration et de retrait He

Pour évaluer la synergie du procédé ALE Cl₂-He, des échantillons de GaN ont été soumis au plasma de chlore seul pendant 5 minutes, au plasma d'hélium uniquement pendant 5 minutes et à 40 cycles Cl₂-He, avec les paramètres plasma présentés dans le Tableau 23. Les échantillons présentent l'empilement suivant : GaN (90nm)/AlGaIn/AlN/GaN buffer/Si, sans motif. Ces échantillons sont collés sur des substrats résine. L'épaisseur des échantillons a été mesurée par MEB.

La Figure 109 présente les épaisseurs de GaN avant et après les différents plasmas. Après les plasmas Cl₂ et He, les épaisseurs ne présentent pas de variations significatives par rapport à la référence. Leur épaisseur moyenne est de 94,3nm. Après 40 cycles Cl₂-He, dont chaque étape plasma dure 5s, l'épaisseur de GaN n'est plus que de 55,9nm, soit une diminution de 39nm.

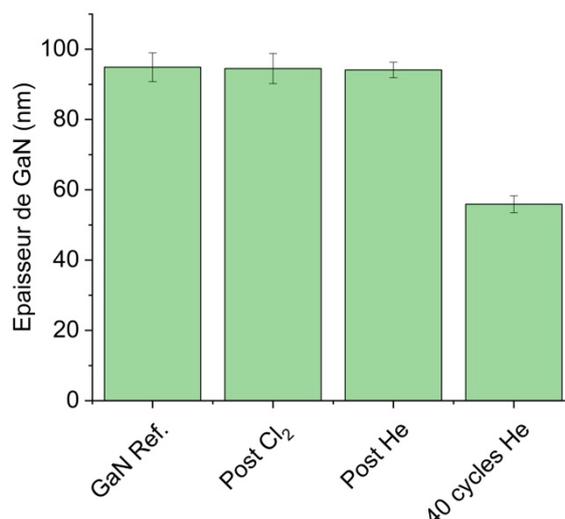


Figure 109 : Épaisseurs de GaN avant et après 5 minutes de plasma Cl₂, 5 minutes de plasma He ou 40 cycles Cl₂-He, mesurées par MEB.

Après 5 minutes de plasma chlore ou de plasma hélium, aucun retrait significatif de GaN n'est observé. L'échantillon après 40 cycles Cl₂-He présente une diminution de l'épaisseur de GaN de 44,6nm. Comme pour le procédé ALE Ar, les plasma Cl₂ et He sont synergiques : pris séparément ils ne provoquent pas de gravure du GaN. Mais l'un après l'autre, ils le permettent. Ces résultats montrent également que comme le plasma Ar, le plasma d'hélium présente une sélectivité entre un GaN chloré et un GaN massif grâce à l'action de diminution d'énergie de liaison Ga-N du plasma de Cl₂ (Cf. partie I.B de ce chapitre). Il est néanmoins à noter que, dans les mêmes conditions et pour le même nombre de cycles, le procédé ALE Ar a gravé 16,6nm de GaN (Cf. I.B de ce chapitre). Le procédé ALE He a donc une vitesse de gravure plus importante⁸.

Le degré de synergie du procédé He peut être calculé grâce à la formule proposée par *Kanarik et al.* [3](Cf. la partie I.B de ce chapitre). Durant cette étude de synergie, la vitesse de gravure des cycles est de 0,97nm/cycle, l'étape de chloration ne provoque pas de gravure du GaN et l'épaisseur pulvérisée par le plasma He est de 0,01nm/cycle. La synergie est alors de 99%. Le procédé He a donc un degré de synergie plus élevée que celui observé pour le procédé Ar (92,7% dans nos conditions expérimentales). Cela peut s'expliquer par une vitesse de gravure plus élevée.

Tout comme le procédé Ar, le procédé ALE He est donc synergique et présente une certaine sélectivité. Évaluons maintenant le critère d'autolimitation des étapes plasma du procédé He.

II.C Évaluation des temps de cycle et étude de l'autolimitation du procédé ALE He

II.C.1 Évaluation du temps optimum de l'étape de chloration

Afin de déterminer le temps minimum de plasma Cl₂ nécessaire pour chlorer la surface, des échantillons sans motif GaN (90nm)/AlGaIn/Si collés sur des substrats de résine ont été gravés par le procédé ALE He. Pour chaque échantillon, le temps de l'étape de retrait He est fixé à 5s et celui de l'étape de chloration varie de 3 à 15s. La Figure 110 présente les épaisseurs de GaN gravées par cycle, mesurée par MEB, en fonction du temps de plasma Cl₂ appliqué. Afin de comparer les deux procédés, les résultats obtenus précédemment pour le procédé

⁸ Une proposition de mécanisme permettant cette accélération est présentée dans la partie II.D de ce chapitre.

Cl_2 -Ar sont aussi représentés. Pour le procédé He, le palier est atteint dès l'application de 3s de plasma Cl_2 . De 3 à 15s, la gravure par cycle reste stable autour d'une valeur de 1,2nm.

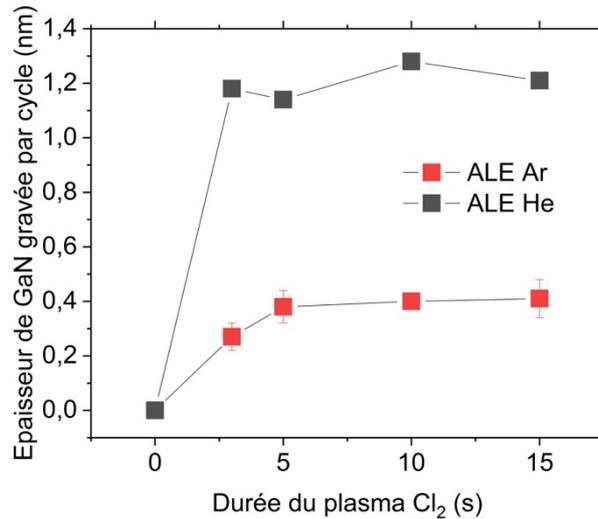


Figure 110 : Epaisseur de GaN gravée par cycle, mesurée par MEB, en fonction de la durée de l'étape de chloration dans un cycle Cl_2 -Ar ou dans un cycle Cl_2 -He. Le temps des plasmas Ar et He est fixé à 5s.

Comparé au procédé Ar, la chloration sature plus rapidement pour le procédé He. Au bout de 3s de plasma Cl_2 , le palier est atteint, au lieu de 5s pour le procédé Ar. Cette différence s'explique par la modification provoquée par le plasma d'hélium du cycle précédent. Les ions He s'implantent dans le GaN et le modifient (Cf. Figure 108). La chloration est alors favorisée. Le procédé He étudié présente un temps de plasma Cl_2 de 5s (Cf. Tableau 23). Ce temps peut être diminué à 3s sans dégrader la vitesse de gravure.

II.C.2 Evaluation du temps optimum de l'étape de retrait

La détermination du temps minimum de l'étape de retrait a été effectuée dans les mêmes conditions que celle utilisée pour l'étape de chloration. Des échantillons sans motif GaN (90nm)/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats résine ont été gravés par le procédé ALE He à 50V de bias. Pour chaque échantillon, le temps de l'étape de chloration est fixé à 5s et celui de l'étape de retrait He varie de 3 à 15s. La Figure 111 présente les épaisseurs de GaN gravées par cycle, mesurées par MEB, en fonction du temps de plasma He appliqué. De 3 à 10s, l'épaisseur gravée par cycle augmente fortement de 0,76 à 1,14nm. De 5s à 15s, la gravure par cycle augmente moins rapidement jusqu'à 1,66nm.

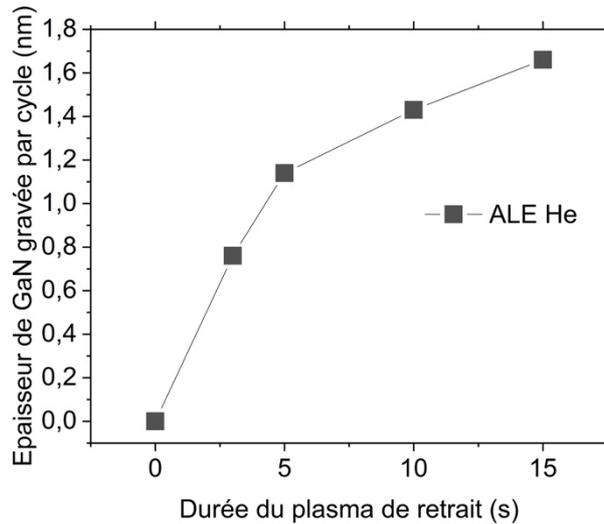


Figure 111 : Épaisseur de GaN gravée par cycle, mesurée par MEB, en fonction de l'étape de retrait dans un cycle Cl₂-He à 50V. Le temps de plasma Cl₂ est fixé à 5s.

Avec un plasma He pour retirer la couche chlorée, aucun palier n'est observé. A la place, deux régimes de gravure apparaissent, entre 3s et 5s puis entre 5s et 15s. L'hypothèse est que l'hélium, grâce à sa petite taille, pénètre facilement dans la maille du GaN pour former des défauts et provoquer du désordre (Cf. Figure 112). Ce désordre favorise la diffusion du chlore en profondeur, augmentant l'épaisseur de la couche chlorée. Plus la durée du plasma d'hélium augmente, plus la dose de désordre augmente. Entre 3s et 5s, le plasma Cl₂ chlorure complètement la surface et diffuse légèrement. Au-delà de 5s, la diffusion du chlore est favorisée mais la dose de chlore présent reste la même. Il existe alors un gradient de chloration de la surface du GaN. La chloration n'est alors pas complète sur l'intégralité de l'épaisseur modifiée. L'épaisseur chlorée est donc augmentée mais son retrait complet demande plus d'énergie. La vitesse de gravure va donc continuer d'augmenter mais moins rapidement. Comme l'énergie de l'étape de retrait est fixé à 50V, l'épaisseur implantée est fixe et n'augmente pas. Pour des temps plus longs de plasma He, une saturation devrait être observée.

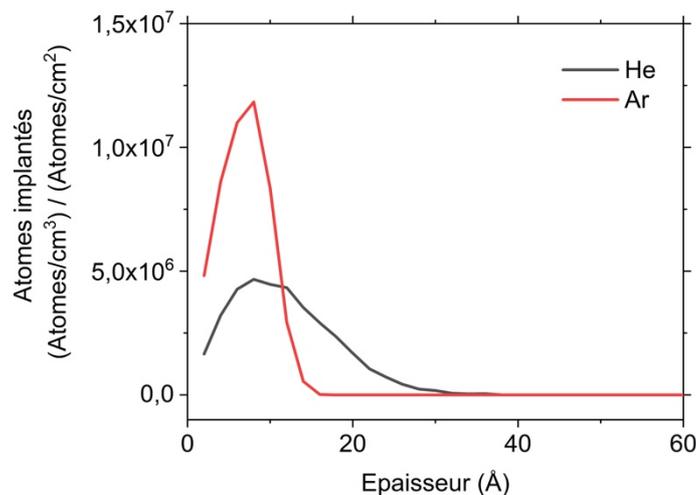


Figure 112 : Réédition de la Figure 108 : Simulation du profil d'implantation dans une couche de GaN amorphe en fonction des atomes implantés. Simulations réalisées sur SRIM, pour 10000 ions incidents avec une énergie de 50eV.

Le procédé He est donc autolimitant, comme nous l'avons démontré dans la section précédente, mais pas complètement sélectif dans les gammes de temps que nous avons étudiées. Il existe bien une sélectivité GaN non-modifié/GaN chloré mais la double action de retrait et de modification de l'hélium empêche une transition nette entre les deux, limitant cette sélectivité. Un temps de 5s, comme il est fixé dans le procédé He étudié, semble alors un bon compromis : il retire complètement la couche chlorée en un temps court. Comme la vitesse de gravure ralentit pour des plasmas plus longs, le gain diminue aussi.

II.D Vitesse de gravure du procédé ALE Cl₂-He

Dans le cadre de cette thèse, une étude de reproductibilité n'a pas été menée sur le procédé Cl₂-He. Néanmoins, comme les résultats précédents ont montré que le procédé He est quasi-sélectif et autolimitant (Cf. I.B, I.C.1 et I.C.2 de ce chapitre), il va donc très certainement suivre le même comportement que le procédé Ar et présenter une vitesse de gravure linéaire. Concernant la vitesse de gravure, les différents essais présentés dans de ce chapitre permettent de conclure qu'elle est de 1,1nm par cycle.

La vitesse de gravure du procédé He est plus élevée que celle du procédé Ar (0,4nm/cycle, dans nos conditions expérimentales). Comme l'étape de modification par plasma Cl₂ est identique, la différence doit provenir du plasma de retrait. L'hypothèse est que, à cause de leur taille, les ions hélium s'implantent plus profondément que les ions argon. (Cf. Figure 112 et Chapitre III -I.A.4). En s'implantant, l'hélium incorpore des défauts dans la maille cristalline ce qui favorise la chloration de la surface et la diffusion du chlore plus en profondeur. La couche chlorée est donc plus importante, ce qui augmente la vitesse de gravure.

L'ensemble des résultats obtenus pour le procédé ALE Cl₂-He ont mis en lumière un mécanisme de gravure supplémentaire que celui présenté pour le procédé Ar. Le modèle de gravure ALE Ar précédemment doit donc être adapté au procédé He.

II.E Proposition d'un mécanisme de gravure pour le procédé Cl₂-He

Le procédé d'ALE Cl₂-He présente un mécanisme de gravure similaire au procédé Ar : l'enchaînement des étapes et les produits de réaction sont les mêmes (Cf. Figure 106). La différence résulte dans le fait que le plasma d'hélium a une double action : d'une part, il permet le retrait du GaN chloré, comme le fait le plasma d'argon. D'autre part, il modifie le GaN profondément par implantation d'ions de faible dimension. Cette modification va permettre la diffusion de chlore sur une épaisseur plus importante formant un gradient et va fragiliser la surface de GaN. La gravure s'effectuera à des énergies plus faibles pour une gravure par cycle plus importante, au détriment d'une baisse de sélectivité de gravure.

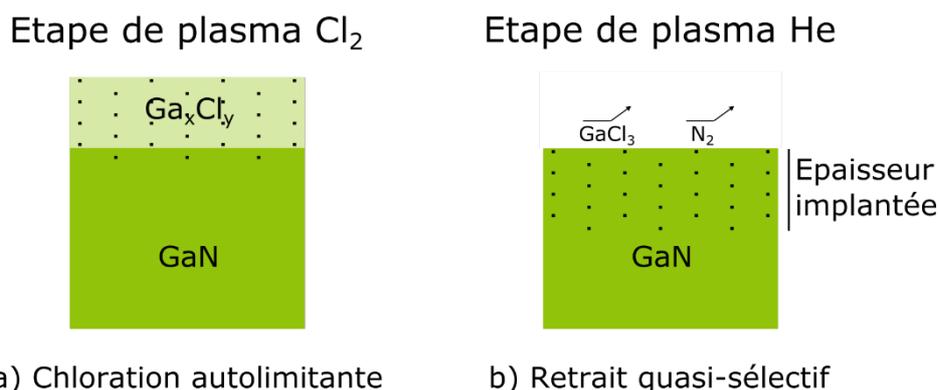


Figure 113 : Modèle proposé de mécanisme de gravure pendant un cycle Cl₂-He.

Les études précédentes ont permis d'établir que les procédés Cl₂-Ar et Cl₂-He sont des procédés ALE autolimitants, présentant des sélectivités et des synergies importantes ainsi que de bonnes reproductibilités. A la suite de ces études, des mécanismes de gravure ont été proposés. Nous proposons maintenant de tester ces procédés afin d'évaluer leurs performances et de les comparer au procédé de référence.

III. Comparaison avec le procédé de référence

Dans cette partie, les procédés ALE Ar et He vont être évalués en termes de dégradations électriques, de rugosité de surface et de morphologie de gravure. Pour chaque caractérisation, les procédés ALE seront comparés au procédé de référence.

III.A Présentation du procédé de référence de l'équipement

Avec l'arrivée du nouvel équipement de gravure au sein de la salle blanche du Légi, de nouveaux procédés ont été implémentés. Sur cette machine, le procédé de référence pour la gravure du GaN est un plasma RIE continu à base de chlore. La recette de ce procédé est synthétisée dans le Tableau 24. Pour des raisons de confidentialité, les informations présentées ne sont que partielles.

Gaz	Bias (V)
BCl ₃ /Cl ₂	237

Tableau 24 : Recette du procédé de référence du nouvel équipement pour la gravure du GaN.

Ce procédé est différent du procédé standard de gravure GaN étudié dans le chapitre IV. La différence majeure est l'augmentation du bias de quasiment 100V et le retrait de l'argon de la chimie du plasma. Afin d'avoir une comparaison la plus complète possible, le procédé de référence et le procédé standard seront comparés électriquement dans la partie IV de ce chapitre.

Le Tableau 25 propose un rappel des paramètres utilisés pour les procédés ALE Ar et He.

Gaz	Bias (V)	Temps (s)
Cl ₂ /BCl ₃	0	5
Ar ou He	50	5

Tableau 25 : Recettes des procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He.

III.B Rugosité de surface

Pour évaluer la rugosité de surface induite par les procédés ALE Ar et He, des mesures AFM ont été réalisées sur des échantillons sans motif de GaN (80)nm/AlGaN/AlN/GaN buffer/Si. Ces échantillons ont subi 5 et 75 cycles du procédé ALE Ar, 30 cycles du procédé ALE He et 9s du procédé de référence. Les échantillons sont collés sur des substrats de résine durant les gravures. Les deux échantillons gravés par le procédé Ar, comparés à une référence avant gravure, permettent d'évaluer l'influence du nombre de cycles sur la rugosité. Les échantillons du procédé Ar à 75 cycles, du procédé He et du procédé de référence ont une profondeur gravée équivalente et permettent la comparaison entre ces trois procédés.

La Figure 114 présente les images AFM 5x5µm réalisées sur les échantillons étudiés. Tout d'abord, la comparaison de la référence aux procédés Ar 5 cycles et 75 cycles montre que la morphologie de surface reste la même avec l'application des plasmas et l'augmentation du nombre de cycles. La croissance en quartier d'orange est caractéristique du GaN. Les dislocations débouchantes, visibles sous forme de petits points noirs, ne présentent pas d'augmentation de leurs diamètres. De plus, la rugosité de surface ne présente pas d'évolution significative et reste faible autour de 0,279nm en moyenne. De même, le procédé ALE He ne présente pas de différence significative : la morphologie est similaire et la rugosité est du même ordre de grandeur.

Comme expliqué dans le Chapitre IV -IV.C, les procédés cycliques sont supposés diminuer la rugosité de surface grâce à la réactivité accrue des aspérités. Néanmoins, la rugosité de notre couche de GaN étant initialement très faible, il est difficile de la diminuer.

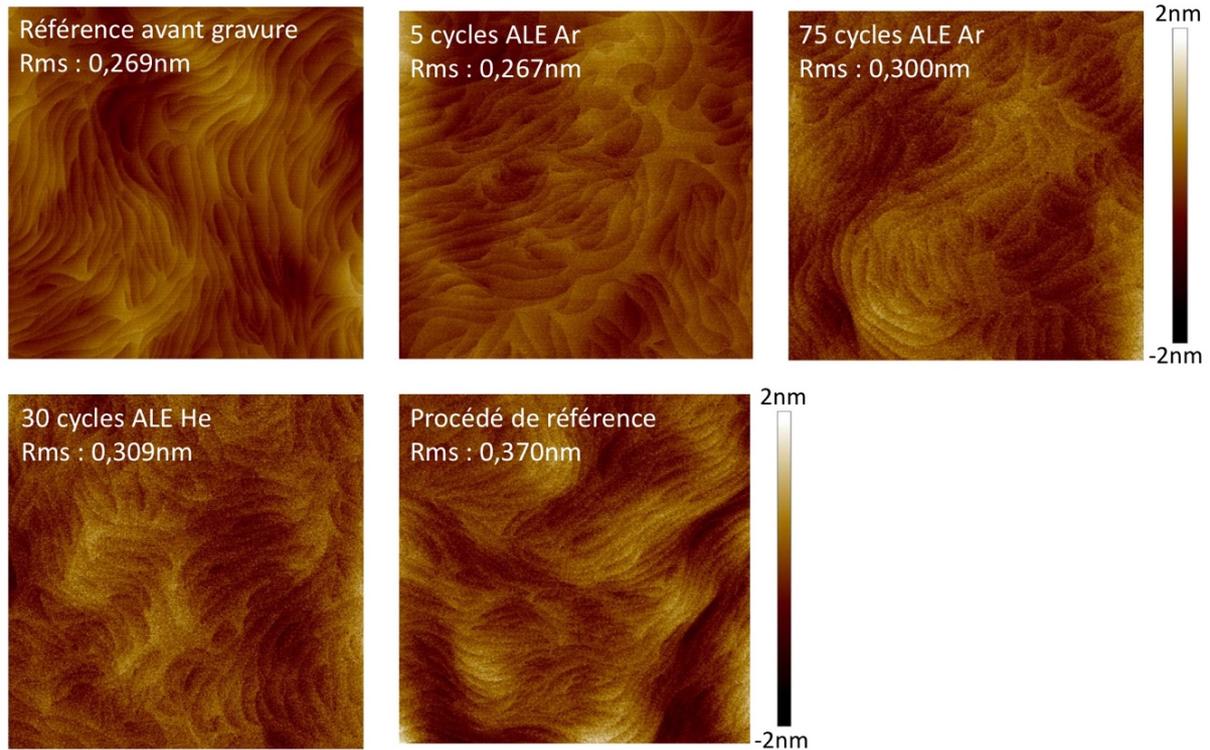


Figure 114 : Images AFM 5x5 micromètres d'échantillons GaN avant gravure, après gravure par 5 et 75 cycles Cl₂-Ar, après 30 cycles Cl₂-He et après une gravure de référence.

Après la gravure par le procédé de référence de l'équipement, la rugosité augmente légèrement tout en restant du même ordre de grandeur. Comparé à l'échantillon de référence avant gravure, la rugosité augmente de 0,1nm jusqu'à 0,370nm. Par rapport aux procédés ALE, l'augmentation est seulement de 0,07nm. La morphologie de surface ne présente pas de différence par rapport à la référence et aux procédés ALE. Malgré le bombardement ionique important, le procédé de référence ne provoque pas de détérioration de surface visible à l'AFM.

En termes de rugosité de surface et de morphologie, les procédés ALE ne présentent pas d'amélioration significative par rapport au procédé de référence, malgré une rugosité légèrement plus faible. De plus, la qualité des échantillons avant gravure ne permet pas d'évaluer si le procédé Ar permet l'aplanissement de la rugosité de surface.

III.C Dégradation électrique

La motivation principale du développement des procédés ALE Ar et He est la diminution des dégradations électriques induites pendant les étapes de gravure. Pour évaluer cette dégradation, des plaques de GaN (20nm)/AlGaIn (24nm 23%)/AlN (<1nm)/GaN buffer/Si sans motif ont été gravées quart de plaque par quart de plaque. Pendant la gravure d'un quart, les 3 autres sont masqués grâce à des caches en résine. Le but des gravures est de libérer l'hétérostructure AlGaIn/GaN en gravant la couche de GaN pour pouvoir réaliser des mesures de la résistance du 2DEG (R_{sheet}). Les procédés ALE Ar et He ont été évalués et comparés au procédé de référence.

La Tableau 26 présente les valeurs de R_{sheet} obtenues. Des deux procédés ALE, le procédé Ar présente la dégradation la plus faible. Après le retrait du GaN, la résistance augmente seulement de 41% par rapport à la valeur de référence pour cette hétérostructure. Le procédé He, quant à lui, présente une forte dégradation électrique. Le R_{sheet} augmente de plus de 500% par rapport à la

référence pour atteindre une valeur relative de 6,39. Le procédé de référence provoque aussi une dégradation électrique du 2DEG. Il présente une augmentation de la résistance du canal de 150%. Cette dégradation s'explique par le bombardement énergétique durant le plasma. (Cf. Chapitre III -I.B).

Procédé	R_{sheet} relatif
Echantillon de référence	1
ALE Cl ₂ -Ar	1,41
ALE Cl ₂ -He	6,39
Procédé de référence de l'équipement	2,5

Tableau 26 : Valeurs de la résistance du gaz bi-dimensionnel après gravures ALE Ar, ALE He et par le procédé de référence, relativement à une valeur de référence.

Le procédé Cl₂-Ar présente une dégradation électrique limitée par rapport à la référence et une forte diminution par rapport au procédé de référence. Cela confirme les avantages que montrent les procédés ALE et le fait qu'ils sont bien moins traumatisant pour les couches sous-jacentes des matériaux gravés qu'un plasma continu. Néanmoins l'ALE He provoque une forte dégradation du R_{sheet} . Notre hypothèse est que cette dégradation est due à l'implantation d'ions He dans la couche d'AlGa_N. Cela confirme les résultats présentés au chapitre III où il a été démontré que l'application de plasma d'hélium pendant les étapes de gravures SiN et GaN est délétère pour les propriétés électriques.

Au chapitre III, il a été suggéré que l'addition d'un recuit après une gravure à base d'hélium permet de récupérer les propriétés électriques de l'hétérostructure [19]. Un essai de recuit a donc été effectué sur les échantillons gravés présentés ci-dessus afin d'évaluer son impact éventuel sur le R_{sheet} . Les échantillons ont été recuits sous flux N₂ à pression atmosphérique pendant 20 minutes à 600°C.

La Figure 115 présente les valeurs de R_{sheet} avant et après recuit pour les échantillons gravés par les procédés ALE et le procédé de référence. Pour les procédés de référence et ALE Ar, aucune différence significative n'est observée et le R_{sheet} relatif reste respectivement à 2,6 et 1,43. Pour le procédé He, le gain est très prononcé : le R_{sheet} décroît fortement. D'une dégradation de plus de 500% avant recuit, l'échantillon gravé par le procédé He présente après recuit une dégradation de seulement 26%.

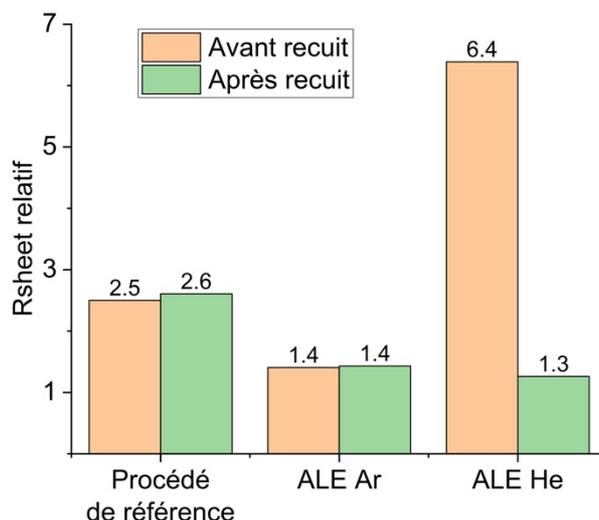


Figure 115 : Résistance du gaz bi-dimensionnel après gravure puis avec addition d'un recuit, relativement à une valeur de référence.

Le recuit permet ainsi de récupérer les propriétés électriques de l'hétérostructure après une gravure à base d'hélium. L'hypothèse est que l'hélium s'implante profondément dans l'AlGa_N mais peut facilement désorber avec l'apport d'énergie thermique. En 2017, Vahagn Martirosyan a simulé l'implantation d'ions hélium dans une maille silicium [20]. Il a montré que pour une température de 127°C, les atomes d'hélium implantés à 25eV commençaient à désorber. Il fallait néanmoins appliquer une température de 227°C pour désorber plus de 70% des atomes implantés. Pour une implantation à 100eV, il faut appliquer une température de 527°C pour désorber tous les atomes. Des mécanismes similaires peuvent avoir lieu durant nos recuits afin de permettre de désorber l'hélium implanté à environ 50eV.

Pour résumer, le procédé ALE Ar permet une forte diminution des dégradations électriques, par rapport au procédé de référence. Néanmoins, s'il est suivi d'un apport d'énergie thermique, le procédé ALE He permet une diminution encore plus importante et une récupération quasi-complète des propriétés du 2DEG. Appliquons maintenant nos procédés sur des structures afin d'évaluer les morphologies de gravure.

III.D Morphologie

Lors de la réalisation d'un dispositif HEMT, la gravure dans le GaN est de plusieurs dizaines de nanomètres. La vitesse de gravure des procédés ALE est un frein pour leur utilisation à l'échelle industrielle. La stratégie envisagée pour pallier à ce manque de rendement est de graver l'empilement AlGa_N/AlN et de commencer à graver le GaN par un plasma RIE continu avant de terminer la gravure par un procédé ALE. Le but est de graver rapidement l'essentiel de l'empilement par un procédé plasma classique puis de terminer par une gravure ALE pour retirer la partie endommagée du matériau. Cette stratégie allie la vitesse de gravure du plasma classique et les propriétés non-dégradantes de l'ALE.

Pour évaluer la morphologie de gravure des procédés ALE étudiés, des échantillons de SiN/AlGa_N/AlN/GaN buffer/Si collés sur des substrats résine ont été gravés. La passivation SiN a préalablement été ouverte par un plasma fluorocarboné avec un masque résine. Le résiduel du masque résine ainsi que le motif transféré dans le SiN ont servi de masque pour la gravure de l'hétérostructure. Pour un premier échantillon, l'empilement complet a été gravé par le procédé de référence. Pour les deux autres échantillons, l'AlGa_N et la première partie du GaN ont été gravés

par le procédé de référence suivi des procédés ALE Ar et He. Le contrôle des morphologies de gravure a été réalisé par MEB.

La Figure 116 présente les images réalisées. L'échantillon entièrement gravé par le procédé de référence présente une pente de 58° dans l'AlGaN et le GaN. Aucun défaut de morphologie comme du microtrenching n'est observé. Le fond de gravure est droit. Un dépôt de polymère est observé sur le flanc du SiN et descendant le long de l'hétérostructure. Il peut s'agir de redépôt de polymère qui a lieu durant la gravure. La structure gravée par le procédé référence puis par l'ALE Ar présente une double pente. Le flanc de gravure débute avec une pente à 60° puis se redresse et termine à 64° . Ici encore aucun défaut n'est observé et le fond de gravure est droit. Le dépôt de polymère de gravure est aussi présent mais plus fin et situé plus haut. Enfin, l'empilement gravé par le procédé de référence puis par l'ALE He présente une double pente plus marquée. La première partie est à 61° et la seconde à 69° . Aucun défaut n'est observé et le fond de gravure est droit.

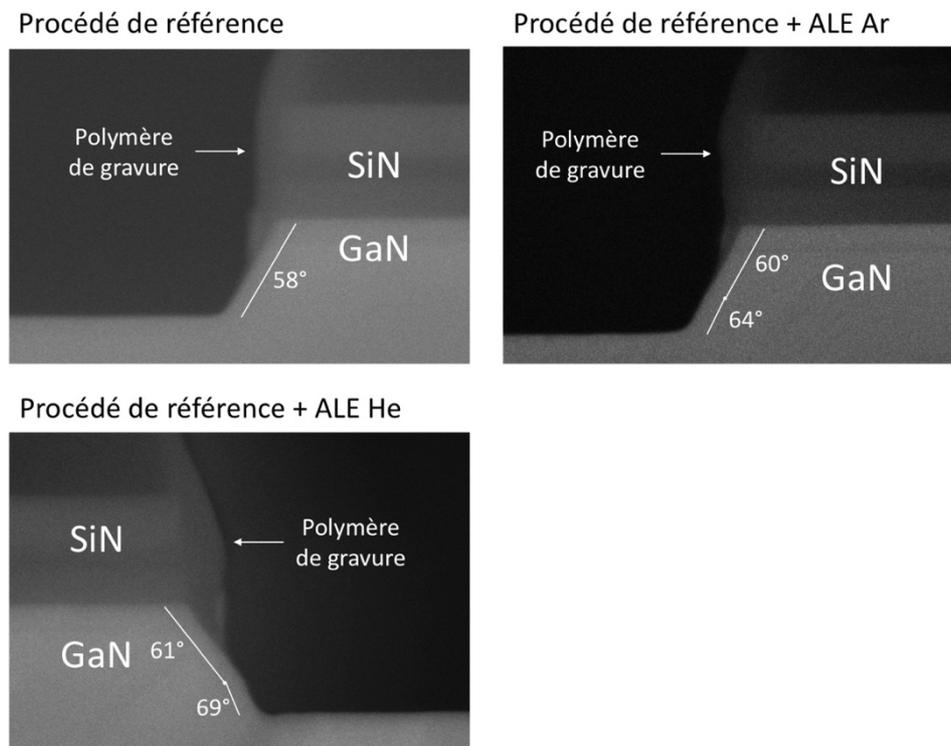


Figure 116 : Images MEB des profils de gravure après le procédé de référence et après le procédé de référence suivi des procédés ALE Ar et He.

Des analyses dispersives en énergie des rayons X (*energy dispersive X-ray spectroscopy* ou EDX) ont permis d'identifier la nature du polymère observé sur les flancs des gravures. Ce polymère contient essentiellement du gallium, de l'aluminium, du chlore et de l'oxygène. L'hypothèse est que le procédé de référence provoque un redépôt de produit de gravure du GaN et de l'AlGaN sur les flancs du SiN dans un premier temps. Ce dépôt va venir masquer et décaler la gravure le long des flancs. La gravure s'effectue alors en pente et le redépôt de polymère continue d'être entretenue, augmentant la zone masquée (Cf. Figure 117).

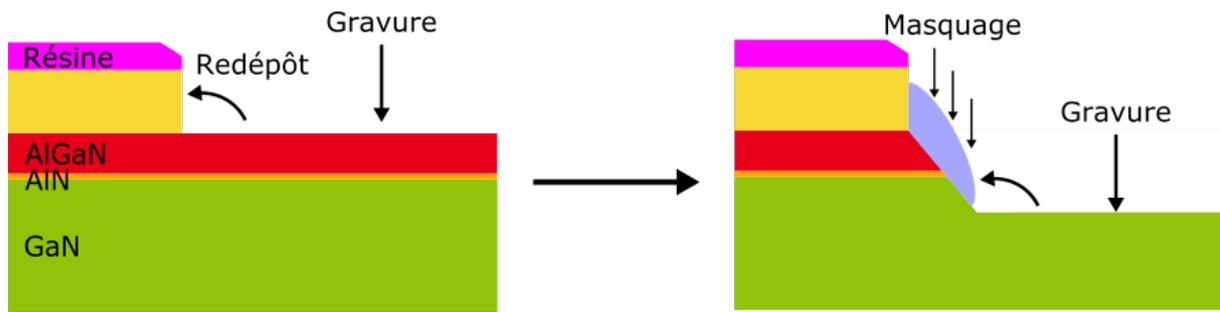


Figure 117 : Schéma de la formation du polymère de gravure et de la pente induite pendant la gravure de référence.

Les procédés ALE ne sont pas polymérisants. Ils vont gravés le GaN ainsi que le polymère en limitant le redépôt. L'étape de chloration permet de modifier de façon isotropique la surface accessible. La pulvérisation retire les zones modifiées. Le polymère recule et une seconde pente apparaît. Cette hypothèse est confortée par le fait que la rupture de pente n'est pas située à la profondeur où ont commencé les procédés ALE mais au-dessus (Cf. Figure 118).

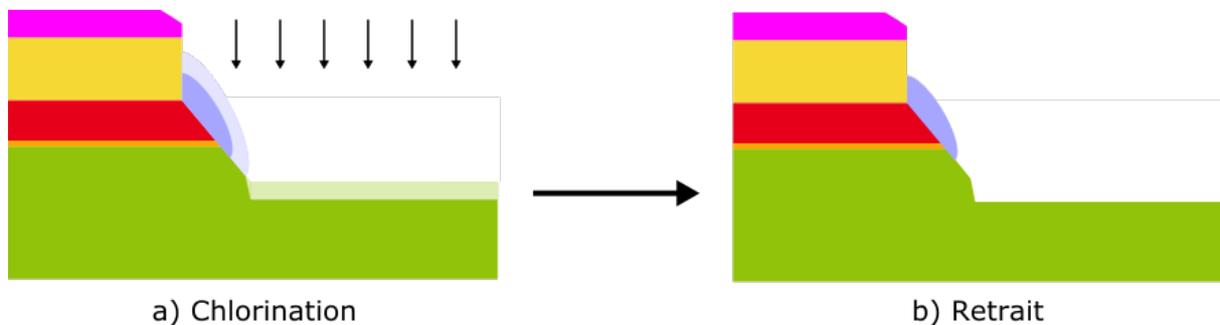


Figure 118 : Schéma de la formation de la double pente pendant la gravure par ALE.

La formation de la double pente est donc due à la gravure plasma continue. Des études d'optimisation doivent être menées afin de redresser le profil.

L'évaluation des performances des procédés ALE ont permis de mettre en évidence la forte diminution des dégradations électriques post-gravure. Le procédé ALE Ar présente de très bons résultats et si le procédé ALE He est couplé avec un recuit, les performances du canal post-épitaxie sont quasiment retrouvées. De plus, les procédés ALE ne provoquent pas de dégradation de la rugosité de surface et conservent l'aspect morphologique du GaN. Enfin, la formation de la double pente due au du procédé de plasma continu n'a pas permis d'évaluer pleinement le gain morphologique des procédés ALE.

IV. Application sur transistor

Afin de comparer les procédés étudiés sur un cas réel de transistor fonctionnel, trois transistors ont été fabriqués. La seule différence entre ces transistors est le procédé de gravure GaN utilisé pour la réalisation de la grille du MOS-HEMT. Les trois procédés testés sont :

- Le procédé de référence de gravure GaN sur le nouvel équipement et étudié dans ce chapitre ;
- L'addition au procédé de référence GaN de l'ALE He ;

- Le procédé standard utilisé sur les lots préindustriels et étudié au chapitre IV.

Les recettes de ces trois procédés sont résumées dans le Tableau 27.

Procédé	Gaz	Bias (V)	Temps (s)
ALE He	Cl ₂ /BCl ₃	0	5
	He	50	5
Référence	BCl ₃ /Cl ₂	237	/
Standard	Cl ₂ /BCl ₃ /Ar	158	/

Tableau 27 : Recettes des procédés testés sur transistor MOS-HEMT.

Il est à noter que les gravures par le procédé de référence et par le procédé ALE He ont été réalisées dans l'équipement LAM Versys, comme toutes celle de ce chapitre, alors que la gravure par le procédé standard a été réalisée sur l'équipement Centura DPSII, dans les mêmes conditions que celles du chapitre IV.

La Figure 119 présente les mobilités électroniques du canal mesurées sur les transistors réalisés en fonction de leurs positions sur la plaque. Les transistors formés par gravure de référence présentent la mobilité la plus basse. La mobilité électronique des transistors gravés par le procédé standard augmente de 65,9% en moyenne par rapport au procédé de référence. Enfin, l'utilisation de gravure ALE He permet une augmentation de 32,1% supplémentaire par rapport au procédé standard ou encore de 119,3% par rapport au procédé de référence seul.

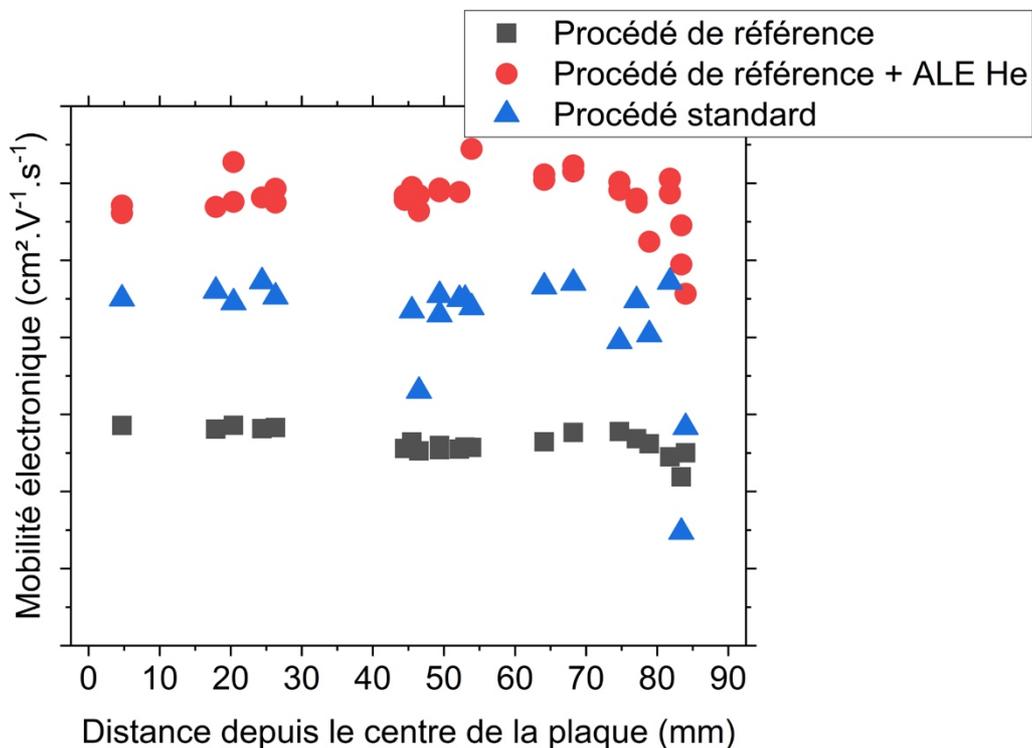


Figure 119 : Mobilité électronique du canal de transistors en fonction de la position du transistor sur la plaque et du procédé de gravure utilisé pour la réalisation de la grille.

Le procédé ALE présente les meilleurs résultats malgré l'utilisation d'hélium sans recuit additionnel. Cela est probablement dû au budget thermique total lors de la fabrication du dispositif. En effet, les étapes qui suivent la gravure de la grille sont le stripping post gravure et le dépôt de l'oxyde et des métaux de grille. Ces étapes s'effectuent à des températures de plusieurs centaines de degrés. Ces conditions peuvent permettre la désorption de l'hélium implanté et ainsi la récupération partielle des propriétés du 2DEG.

L'ajout d'une gravure ALE He pour terminer la gravure partielle du GaN permet donc une mobilité électronique du canal dans le transistor complet supérieure au double de la valeur mesurée avec le procédé de référence seul. Cela confirme que le procédé ALE permet de limiter la dégradation induite par l'étape de gravure conventionnelle réalisée au préalable et ainsi d'améliorer les performances du transistor. Le procédé ALE He permet aussi d'améliorer les capacités du transistor par rapport au procédé standard, qui est le procédé jusqu'ici utilisé pour la gravure du GaN et qui utilise un bombardement ionique bien inférieur à la référence. Il permet un réel gain et surpasse celui du procédé O₂-BCl₃ (Cf. Chapitre IV -IV.E).

Durant ce chapitre, l'étude des procédés ALE a montré que ceux-ci étaient sélectifs et autolimitants, permettant ainsi un bon contrôle de la profondeur de gravure. Les vitesses de gravure atteintes sont de 0,4nm/cycle et de 1,2nm/cycle pour les procédés Ar et He respectivement. De plus, les études de dégradation ont mis en évidence que ces procédés ne dégradaient ni la morphologie de surface, ni la rugosité de surface et permettaient de limiter les dégradations électriques. Finalement, la réalisation de transistors complets a permis de tester le procédé He sur un dispositif fonctionnel et a montré un gain de plus de 100% en termes de mobilité électronique.

V. Bibliographie

- [1] T. Ohba, W. Yang, S. Tan, K. J. Kanarik, and K. Nojiri, "Atomic layer etching of GaN and AlGaN using directional plasma-enhanced approach," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 6, 2017.
- [2] K. J. Kanarik *et al.*, "Overview of atomic layer etching in the semiconductor industry," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 33, no. 2, 2015.
- [3] K. J. Kanarik *et al.*, "Predicting synergy in atomic layer etching," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, no. 5, p. 05C302, Mar. 2017.
- [4] K. Harafuji and K. Kawamura, "Sputtering yield as a function of incident ion energy and angle in wurtzite-type GaN crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 3 PART 1, pp. 1536–1540, 2008.
- [5] E. Despiau-Pujo and P. Chabert, "MD simulations of GaN sputtering by Ar⁺ ions: Ion-induced damage and near-surface modification under continuous bombardment," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 28, no. 5, pp. 1105–1110, 2010.
- [6] M. Charles, Y. Baines, R. Bouis, and A.-M. Papon, "The Characterization and Optimization of GaN Cap Layers and SiN Cap Layers on AlGaN/GaN HEMT Structures Grown on 200 mm GaN on Silicon," *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 255, no. 5, 2018.
- [7] F. Gonzalez-Posada *et al.*, "Surface cleaning and preparation in AlGaN/GaN-based HEMT processing as assessed by X-ray photoelectron spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 14, pp. 6185–6190, May 2007.
- [8] C. Guimon *et al.*, "XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates," *Surf. Interface Anal.*, vol. 16, no. 1–12, pp. 440–445, 1990.
- [9] V. Cholet, L. Vandenbulcke, J. P. Rouan, P. Baillif, and R. Erre, "Characterization of boron nitride films deposited from BCl₃-NH₃-H₂ mixtures in chemical vapour infiltration conditions," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 1417–1435, Jan. 1994.
- [10] F. L. M. Khir *et al.*, "Synchrotron-based XPS studies of AlGaN and GaN surface chemistry and its relationship to ion sensor behaviour," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 850–857, Sep. 2014.
- [11] Y. Zhong *et al.*, "Self-terminated etching of GaN with a high selectivity over AlGaN under inductively coupled Cl₂/N₂/O₂ plasma with a low-energy ion bombardment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 817–824, 2017.
- [12] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, "Comparative study of NH₄OH and HCl etching behaviours on AlGaN surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 7, pp. 2210–2214, Jan. 2010.
- [13] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, "GaN: Processing, defects, and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 1–78, Jul. 1999.
- [14] A. P. Shah and A. Bhattacharya, "Inductively coupled plasma reactive-ion etching of β -Ga₂O₃: Comprehensive investigation of plasma chemistry and temperature," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 35, no. 4, 2017.
- [15] T. Banjo, M. Tsuchihashi, M. Hanazaki, M. Tuda, and K. Ono, "Effects of O₂ Addition on BCl₃/Cl₂ Plasma Chemistry for Al Etching," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 7S, p. 4824, Jul. 1997.
- [16] S. Mcnevin, "A Thermochemical Model for the Plasma-Etching of Aluminum in Bcl₃/Cl₂ and Bbr₃/Br₂," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 8, no. 6, pp. 1212–1222, Dec. 1990.

- [17] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, pp. 5815–5875, Jun. 2001.
- [18] C. H. Park *et al.*, “Etching of poly-Si with atomic scale accuracy in inductively coupled Ar and He plasmas,” presented at the ICSICT-2006: 2006 8th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology, Proceedings, 2007, pp. 495–497.
- [19] N. Possémé and F. Le Roux, “Procédé de gravure d’une couche diélectrique,” FR1874062, 21-Dec-2018.
- [20] V. Martirosyan, “Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of thin-films materials for advanced etch processes,” thesis, Grenoble Alpes, 2017.

Chapitre VI - Conclusion

Les recherches autour des technologies GaN dans le développement de l'électronique de puissance sont nombreuses ces dernières années, et ont fait émerger de nombreux défis. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude des gravures plasma utilisées couramment dans la réalisation des dispositifs de puissance à base de GaN. En effet, ces étapes de gravures sont identifiées à travers la littérature scientifique comme critiques car elles endommagent les matériaux et détériorent les propriétés électriques des composants. Nos travaux de thèse avaient pour finalité d'appréhender et de comprendre ces phénomènes de dégradations pour ensuite proposer des solutions afin de limiter ces phénomènes. Cela a donné lieu au développement de deux procédés innovants qui sont en cours de test à l'heure où nous rédigeons ce manuscrit.

Cette étude s'insère dans un projet plus large porté par le CEA-Leti dont le thème est le développement préindustriel de dispositifs de puissance. L'objectif de ce projet est de développer une technologie mature, en vue de mettre en service une ligne pilote chez un commanditaire. A cette fin, nous nous sommes évertués pendant ce travail à rester au plus proche des conditions expérimentales du dispositif final.

I. Résultats principaux

Les recherches se sont focalisées dans un premier temps sur les mécanismes de dégradation des matériaux. Ces dégradations se déclarent pendant les gravures plasma et mènent à la détérioration des propriétés électriques de la structure. Nous avons étudié la gravure du SiN avec arrêt sur AlGaIn en fonction de différents paramètres : les gaz utilisés, l'énergie de bombardement des ions, le temps de sur-gravure ainsi que les différents matériaux formant le masque. Les caractérisations électriques et physico-chimiques ont permis de mettre en avant différents mécanismes de dégradation.

Grâce à l'étude de l'influence des gaz et celle des matériaux composant le masque dur, nous avons mis en avant l'impact néfaste d'éléments légers présents dans le plasma (tels que l'hydrogène et l'hélium) sur les caractéristiques électriques. Ces éléments s'implantent dans la maille de l'AlGaIn plus profondément que des éléments volumineux. Les éléments implantés peuvent alors créer des défauts cristallins et en se stabilisant former des pièges électroniques. Avec cette implantation, l'épaisseur de la couche physiquement modifiée augmente. Le ratio de la couche modifiée sur l'épaisseur de l'AlGaIn semble jouer un rôle important dans le maintien des propriétés électriques du 2DEG.

Lors de l'étude de l'influence de l'énergie du bombardement ionique, nous avons démontré que plus l'énergie augmentait, plus l'épaisseur modifiée augmentait, plus les dégradations électriques étaient importantes. Nous avons observé différents types de dégradations : d'un côté les dégradations chimiques avec la perturbation de la stœchiométrie de surface, modifiant les états de surface. De l'autre, les modifications physiques, avec la diminution de la qualité cristalline et la pulvérisation de l'AlGaIn. Il a néanmoins été démontré l'existence d'un seuil en énergie en dessous duquel les dégradations électriques restaient limitées. Ce seuil a été éprouvé lors de l'étude sur l'influence de la sur-gravure. En dessous de ce seuil, l'augmentation de la sur-gravure n'a pas d'influence sur les dégradations électriques. Nous avons formulé des hypothèses pour expliquer ce phénomène : la saturation des effets stœchiométriques et la passivation de la surface stopperaient la pulvérisation.

Au-dessus de ce seuil en énergie, la dégradation électrique augmente fortement avec la surgravure. Dans ce cas, la stœchiométrie n'est pas suffisante pour expliquer ces résultats qui semblent être dus à la pulvérisation grandissante de l'AlGaIn. Une étude complémentaire à propos de l'influence du bombardement ionique sur les dégradations a été réalisée. Cette étude corrobore l'impact considérable du bombardement ionique sur les dégradations électriques. Grâce aux résultats de ces premiers travaux, un modèle des mécanismes de dégradation qui ont lieu durant les gravures plasma du SiN a pu être proposé.

La deuxième partie de ce travail de thèse a été consacrée au développement d'un nouveau type de procédé pour améliorer les gravures sur GaN. Tout d'abord, nous avons décidé de développer un procédé cyclique de gravures plasma. Le procédé développé présente deux étapes : une étape de plasma O₂ et une étape de BCl₃. Les paramètres plasmas ont été déterminés afin de s'assurer d'avoir un procédé cyclique synergique et un temps de cycle optimisé. Les résultats XPS ont mis en évidence le mécanisme d'autolimitation du plasma d'O₂ ainsi que le mécanisme de sélectivité du plasma BCl₃. Grâce à ces informations, un mécanisme de gravure a été proposé. Le plasma d'O₂ permet une oxydation autolimitante du GaN par substitution de l'azote. Cette couche modifiée est ensuite retirée par le plasma BCl₃ par la formation de produits de gravures volatils B_xO_yCl_z et GaCl₃. Sur le GaN non oxydé, le plasma BCl₃ change de régime et dépose un composé B_xCl_y, permettant ainsi d'obtenir une sélectivité dans le GaN modifié et non-modifié.

Suite au développement du procédé, nous avons pu mener l'évaluation de ses performances. La vitesse de gravure a été mesurée : elle atteint 1,6nm par cycle. Le procédé est linéaire et reproductible, permettant ainsi un contrôle fin de la profondeur de gravure. Les motifs présentent quant à eux des morphologies acceptables sans microtrenching.

Ce procédé cyclique a été caractérisé et comparé au procédé de gravure standard aujourd'hui utilisé sur des lots préindustriels. Les caractérisations électriques montrent que le procédé cyclique diminue légèrement les dégradations électriques par rapport au procédé standard. Contrairement à ce dont nous nous attendions et malgré l'absence de bombardement énergétique, le procédé cyclique ne permet que de diminuer légèrement l'endommagement des matériaux.

Le développement de ce procédé cyclique était une première au sein du laboratoire pour cette thématique. Cela a permis d'augmenter le catalogue de procédés de gravures disponibles tout en améliorant notre expertise des procédés cycliques en posant les bases théoriques pour la compréhension et les bases expérimentales pour la caractérisation de ce type de procédé.

A la suite de cela, nous avons étudié en collaboration avec l'entreprise LAM Research un second type de procédés cycliques de gravure du GaN afin de chercher une solution plus efficace pour diminuer les dégradations.

Les procédés ALE Cl₂-Ar et Cl₂-He ont été testés selon trois critères : le palier en énergie de l'étape de retrait, la synergie des cycles et l'autolimitation des étapes. Si le procédé He est autolimitant entre le GaN chloré et non-chloré, il n'est toutefois pas entièrement sélectif. Cela peut s'expliquer à cause de la modification physique du GaN par l'hélium qui favorise une diffusion plus profonde du chlore, ne permettant pas de saturer complètement la couche modifiée créant un gradient de modification. Ce procédé permet un retrait optimum de la couche chlorée grâce à un temps adéquat de retrait. Concernant la vitesse de gravure du procédé He que nous avons évaluée au regard de différentes mesures effectuées par nos soins, la vitesse est de 1,1nm par cycle.

Le procédé Argon, quant à lui, est sélectif et autolimitant. L'énergie appliquée lors du retrait est légèrement en dessous du palier d'énergie de la pulvérisation. Le retrait de la couche chlorée n'est

donc pas optimum. Néanmoins, cette énergie plus faible permet une diminution des dégradations. Le procédé Ar présente une bonne reproductibilité ce qui lui permet une bonne maîtrise de la profondeur gravée. La vitesse de gravure est de 0,4nm par cycle. Si l'on compare la vitesse de cycle des deux procédés, on s'aperçoit que le procédé Ar a une vitesse de gravure plus faible que le procédé He. Cette différence de vitesse peut s'expliquer par la modification du GaN par l'hélium. Cette modification affaiblit la structure et permet la chloration du GaN sur une épaisseur plus importante.

Suite à ces études, des mécanismes de gravure ont été proposés pour ces deux procédés. Pour finaliser le diagnostic, les procédés ALE ont été comparés au procédé de référence présent sur l'équipement de gravure. Les résultats électriques montrent que l'ALE Ar permet une forte diminution des dégradations électriques. Si la gravure est suivie d'un budget thermique conséquent, l'ALE He permet de récupérer de manière presque complète les propriétés électriques du 2DEG. Des tests sur des transistors ont corroboré ces résultats.

II. Perspectives

Pour mettre en perspective ces résultats, nous procédons de deux façons : d'une part, des études et des pistes sont proposées en vue de compléter certains résultats présents dans ce manuscrit. D'autre part, nos travaux de recherche ont révélé des problèmes pour lesquels des solutions innovantes ont été développées, en parallèle des travaux de cette thèse.

Dans la première partie de notre travail de thèse, lors de l'étude des mécanismes de dégradation qui ont lieu pendant la gravure plasma du SiN, différentes caractérisations physico-chimiques ont été menées. Les mécanismes que nous avons développés ne sont pas complets. Il manque notamment une corrélation entre la nature des dommages induits, la profondeur à laquelle ils sont générés ainsi que la manière dont cette localisation influence les propriétés du 2DEG. Pour caractériser de manière fine l'importance et la profondeur des modifications stœchiométriques, nous avons réalisé une campagne de caractérisations angulaires par fluorescence au synchrotron Elettra, en Italie. Les analyses de ces résultats sont en cours de traitement. Ces analyses devraient permettre de compléter les résultats initiaux présentés en apportant davantage d'informations sur l'importance des modifications chimiques et leur profondeur. De même pour les éléments étrangers implantés : leur nature et leur profondeur dans l'AlGaIn devraient également être identifiées et mesurées grâce à ces caractérisations. D'une manière générale, une compréhension approfondie des différents mécanismes qui ont lieu durant les gravures plasma pourra permettre le développement de procédés de gravure optimum.

En outre, nous nous sommes concentrés dans notre travail sur les modifications chimiques de l'AlGaIn. Ces recherches pourraient être complétées par une étude fine des modifications physiques induites par les plasmas. Des caractérisations physiques ont en effet été effectuées de manière itérative mais pas systématique pour l'ensemble des paramètres étudiés. Les paramètres influençant la dégradation cristalline, les mécanismes d'amorphisation sont des éléments qui pourraient être affinés grâce à ces caractérisations.

Dans la seconde partie de cette thèse, l'étude et le développement du procédé cyclique O₂-BCl₃ ont mis en valeur la nécessité de persévérer dans la recherche de la diminution des dégradations induites. En effet, le procédé O₂-BCl₃ propose une solution parfaitement maîtrisée mais ne permet qu'une légère amélioration des propriétés électriques. Pour chercher à améliorer ce procédé et afin de l'intégrer sur lots préindustriels, la piste suivante peut-être investiguée : une diminution de

l'impact du bombardement ionique. A cette fin, nous pouvons proposer deux solutions : premièrement, la mise en place d'une diminution du bias réduirait les dégradations induites. Cette solution présente toutefois un désavantage : elle amoindrirait la vitesse de gravure. Une seconde solution serait d'utiliser une technique de *Bias Pulsing*, permettant de conserver les valeurs de bias tout en limitant leurs impacts.

Concernant le développement du procédé cyclique O_2 - BCl_3 et l'optimisation du temps de cycle, nous avons montré dans le cadre de notre travail qu'il était possible de diminuer le temps de chaque étape sans modifier le mécanisme de gravure. Malgré une accélération conséquente, la vitesse de gravure reste lente, en comparaison du procédé standard. En parallèle de nos travaux de recherche de thèse, nous avons étudié une solution innovante afin d'améliorer le rendement du procédé et la vitesse de gravure. Dans le cas du procédé O_2 - BCl_3 nous avons vu que la vitesse de gravure est limitée et lente du fait de l'application des cycles : ceux-ci permettent la gravure contrôlée d'une fine couche de GaN à chaque répétition. Pour accélérer la vitesse de gravure de ce procédé, il faut donc augmenter l'épaisseur de GaN retirée par cycle. Une solution spontanée aurait été d'augmenter l'énergie des ions durant l'étape d'oxydation pour permettre une modification plus profonde du GaN. Toutefois, avec un bias plus élevé, le plasma d' O_2 va perdre son autolimitation car les ions seront assez énergétiques pour pulvériser la surface de GaN.

La solution sur laquelle nous nous sommes penchés consiste à ajouter une étape de modification dans le cycle O_2 - BCl_3 . Avant l'oxydation, nous proposons d'effectuer un plasma d'hélium à faible bias afin d'incorporer de l'hélium dans la maille du GaN (Cf. Figure 120). Cette incorporation induit des modifications du GaN et facilite l'oxydation par le plasma d' O_2 . Grâce à sa petite taille, l'hélium peut ainsi pénétrer profondément dans le GaN. L'épaisseur d'oxyde sera alors plus importante. Ce nouveau procédé cyclique se décline en trois étapes : une première étape de modification du GaN par un plasma He, une seconde étape d'oxydation du GaN modifié puis une dernière étape afin d'effectuer le retrait de cette couche oxydée. Cette solution a donné lieu à un brevet [1].

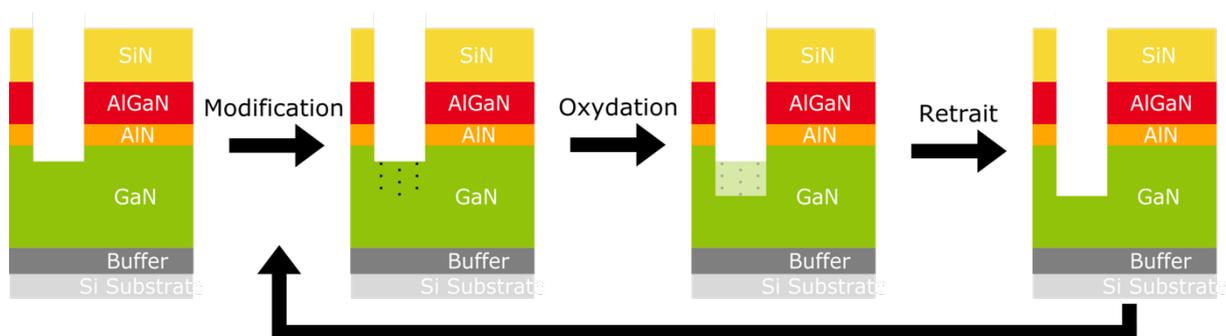


Figure 120 : Schéma du procédé de gravure en trois étapes He- O_2 - BCl_3 .

L'accélération de la vitesse de gravure est également un enjeu pour les procédés ALE Cl_2 -Ar et Cl_2 -He. Nous avons proposé d'améliorer cette vitesse de gravure en diminuant les temps de stabilisation entre chaque étape plasma. Aujourd'hui, les étapes de plasma durent 5 secondes chacune alors que les stabilisations durent 10 secondes. Leurs optimisations permettent ainsi un gain de temps conséquent. Une étude peut être menée pour déterminer les temps minimums à appliquer sans qu'il n'y ait de modification sur l'efficacité de la gravure. En effet, l'impact de ces modifications doit être analysé avec attention afin de ne pas compromettre les aspects positifs des procédés ALE. Pour aller plus loin dans la réduction du temps de cycle, il peut être envisagé de supprimer l'une des stabilisations tout en laissant un résiduel de gaz en continu durant le procédé.

Enfin, un aspect important, qui n'a pas pu être traité durant cette thèse mais qui est nécessaire pour la montée en maturité de nos procédés, est l'étude de l'influence des parois sur la gravure. Les interactions entre le plasma et les parois du réacteur de gravure pilotent la nature, la densité et la réactivité de ce plasma. Des mécanismes de dépôts, de gravures et de recombinaisons peuvent modifier l'efficacité des procédés et leurs mécanismes, mettant en péril la reproductibilité inter plaque et l'intégrité des parois. L'utilisation d'un équipement dédié à la gravure du GaN pour les procédés ALE facilite grandement l'étude de la stratégie de conditionnement et de nettoyage entre chaque plaque. Le conditionnement se caractérise par un dépôt sacrificiel renouvelé entre chaque plaque pour garantir le même environnement pendant chaque gravure. Son étude peut être réalisée grâce à la technique de l'échantillon flottant [2] et aux caractérisations physico-chimiques comme l'XPS et l'XRR.

- [1] N. Possémé and F. Le Roux, "Procédé de gravure d'une couche à base d'un matériau III-V," FR1910110, 12-Sep-2019.
- [2] O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 22, no. 3, pp. 553–563, Apr. 2004.

Annexes

I. Annexe A : Epitaxie de l'hétérostructure pour une application HEMT

Pour des applications précises, comme les technologies GaN, le substrat est initialement préparé par épitaxie, permettant la réalisation de couche cristalline. Cette étape d'épitaxie est très importante car la qualité cristalline des couches épitaxiées va conditionner les propriétés électriques du dispositif.

I.A Le choix du substrat

La croissance d'un GaN est un enjeu de taille car elle prédéterminera la qualité du 2DEG et des propriétés électriques du dispositif. La première difficulté est le choix du substrat. L'homoépitaxie de GaN sur un substrat GaN s'avère très chère, peu concluante en termes de qualité structurale de couche et n'est disponible que sur de petit diamètre, peu propice à une industrialisation. Différents matériaux sont alors candidats pour l'élaboration d'hétéroépitaxie : le silicium, le SiC et le saphir (Al_2O_3).

Il y a plusieurs critères auxquelles ils doivent répondre [1]. Tout d'abord, le désaccord de maille avec le GaN doit être le plus faible possible afin de faciliter l'épitaxie et éviter toutes contraintes. Ensuite, la différence de coefficient thermique avec le GaN doit aussi être la plus faible possible pour éviter la formation de fissures ou de stress pendant les phases de chauffage et de refroidissement lors de la croissance des couches. Enfin, pour l'utilisation en tant qu'électronique de puissance, le substrat devra être stable thermiquement et permettre la dissipation de la chaleur pour éviter la surchauffe des dispositifs. Le Tableau 28 récapitule ces différentes valeurs pour les 3 candidats.

	Si [111]	Saphir	SiC	GaN
Désaccord de maille avec le GaN (%)	17	15	3,1	-
Coefficient de dilatation thermique (suivant \vec{a})($\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	2,6	8,1	4,46	5,59
Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1,6	0,25	3,8	1,5

Tableau 28: Comparaison entre les différents candidats comme substrat pour l'épitaxie du GaN [1]–[3].

Malgré ces très bonnes qualités, la production de substrat SiC de bonne qualité est encore trop cher pour une utilisation en électronique de puissance GaN. Le saphir a une conductivité thermique relativement basse, pouvant provoquer une surchauffe des dispositifs par manque de dissipation. Enfin, le silicium reste le candidat le plus polyvalent. Le désaccord de maille ainsi que celui de coefficient de dilatation thermique restent importants mais les substrats Si sont de bonne qualité, disponibles en grand diamètre et peu coûteux. Les technologies silicium sont matures et être compatibles avec les lignes de production CMOS en silicium est un grand avantage.

Pour diminuer le problème de désaccord de mailles et de coefficients de dilatation thermique, une couche tampon est préalablement épitaxiée. Elle est composée de différentes couches d'AlN

et d'AlGaN à différentes concentrations pour créer un gradient favorable à une épitaxie des couches actives de bonne qualité.

I.B Les couches actives

Les couches actives sont constituées d'une couche de GaN, appelée GaN canal, ainsi que d'une couche d'AlGaN, appelée AlGaN barrière, nécessaire à la formation du 2DEG. Afin d'améliorer les performances de celui-ci, des ajustements d'empilement peuvent être effectués et notamment l'ajout d'une fine couche d'AlN entre l'AlGaN barrière et le GaN canal. Cette couche d'AlN, appelé AlN espaceur (ou AlN spacer, en anglais), permet une plus grande accumulation d'électrons à la surface du GaN ainsi qu'un meilleur confinement de ces électrons dans le 2DEG, améliorant la mobilité dans le canal [4]. Généralement, l'épaisseur de l'AlN spacer est de l'ordre du nm.

Le contrôle de l'AlGaN est primordial pour la bonne qualité du 2DEG. La fraction molaire x de l'aluminium dans l'alliage ainsi que l'épaisseur de cette couche conditionnent les propriétés du gaz d'électrons. La fraction molaire doit être comprise entre 0,15 et 0,4. En dessous de 0,15, le mauvais confinement des électrons détériore la qualité du 2DEG et au-dessus de 0,4 le désaccord de maille entre l'AlGaN et le GaN est trop grand, favorisant la formation de défauts structuraux et de rugosités à l'interface [5].

Le calcul de l'épaisseur critique de l'AlGaN, au-delà de laquelle la couche commence à se relaxer, modifiant les polarisations internes et charges surfaciques, peut se calculer selon le modèle de Fischer *et al.* [6]. Pour un $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec une fraction molaire de $x=0,25$, l'épaisseur critique est d'environ 30nm. Lee *et al.* [7] a compilé plusieurs résultats d'études théoriques et expérimentales sur la Figure 121, et confirme qu'au-delà de $x=0,4$, l'épaisseur de la couche d'AlGaN est limitée pour ne pas risquer de se relaxer.

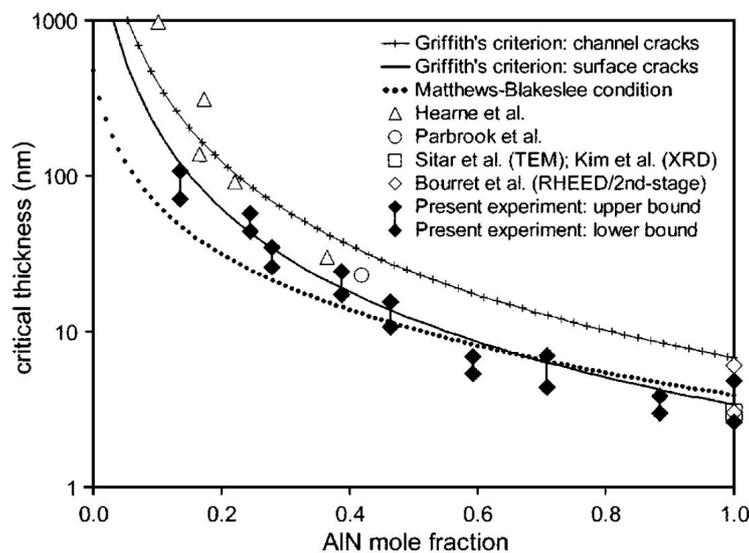


Figure 121 : Valeurs théoriques et expérimentales d'épaisseur critique de relaxation de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ en fonction de x , la fraction molaire d'Al [7].

Concernant l'épaisseur minimum d'AlGaN pour permettre la formation du 2DEG, elle est conditionnée par la présence d'états de surfaces donneurs. Smorchkova *et al* [8] ont montré la présence d'une épaisseur critique sous laquelle il n'y a pas de formation de 2DEG. Avec un $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $x=0,27$ et une barrière de 3nm, aucun 2DEG n'est observé. Pour une épaisseur de 6nm, un 2DEG est mesuré. La densité de porteurs augmente jusqu'à 25nm où le N_s atteint une

saturation. Kalafi *et al* [9] ont aussi mis en avant la dépendance de cette épaisseur critique à la fraction molaire x par simulation, comme le montre la Figure 122.

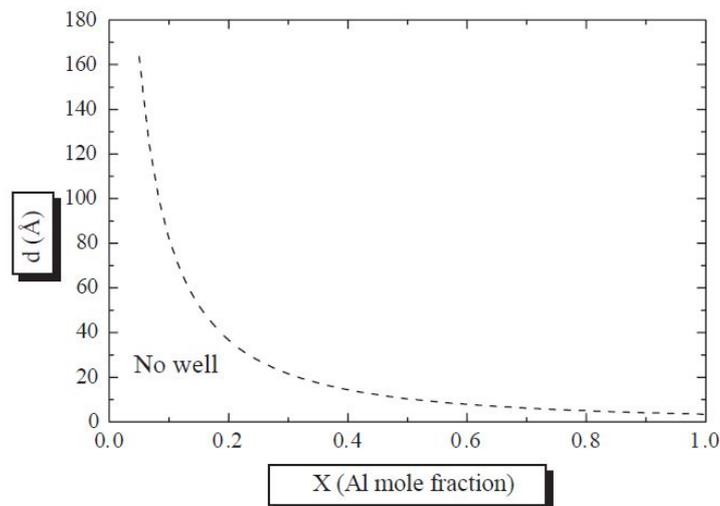


Figure 122: Simulation de l'épaisseur critique de formation du 2DEG dans une hétérostructure $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ en fonction de x [9].

II. Annexe B : La gravure

II.A L'évolution de la gravure en microélectronique

Historiquement, la gravure en microélectronique était réalisée par voie humide grâce à une solution chimique (Cf. Figure 123, schéma de gauche). La caractéristique principale de cette gravure est qu'elle est isotrope. En effet, on ne contrôle pas la directivité de la gravure. Elle grave aussi bien le fond et les flancs des motifs. De plus, cette gravure s'effectue sans apport énergétique, limitant fortement sa vitesse qui va alors dépendre de la diffusion des espèces. Cela limite aussi la gamme des matériaux qu'on peut graver. Si le matériau a des liaisons trop énergétiques, la solution ne pourra pas les briser pour le graver. Néanmoins, l'avantage est que la gravure se fait de façon douce et sans détérioration des matériaux.

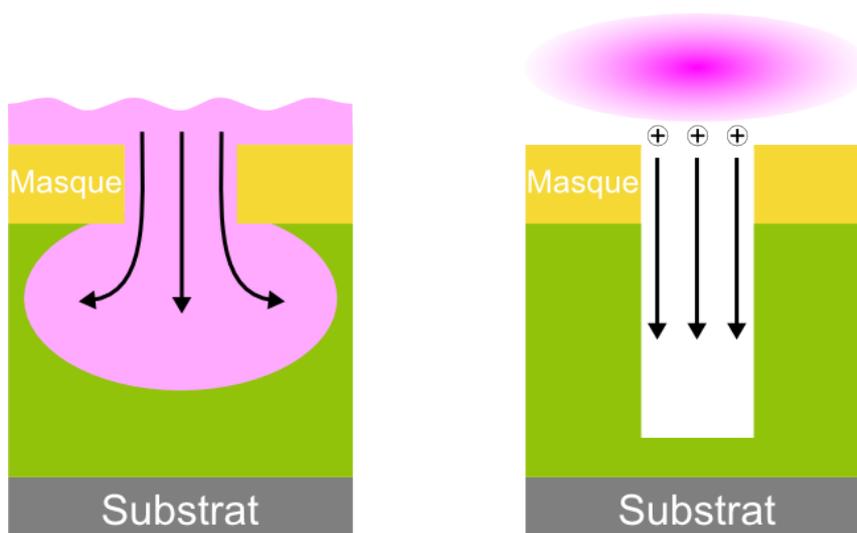


Figure 123: Schéma d'une gravure humide isotrope à gauche et d'une gravure plasma anisotrope à droite.

En 1965, Gordon Moore prédit, suite à une étude du marché du semi-conducteur, que le nombre de transistors sur une puce doublerait tous les ans. Il réévalue sa prédiction dix ans après pour porter le rythme du doublement à dix-huit mois [10], [11]. Pour réussir à suivre ce qui fut appelé la loi de Moore, l'industrie a dû diminuer la taille des dispositifs en diminuant la taille des motifs. La gravure isotrope ne permettait alors plus de respecter ces dimensions. A la fin des années 70, un nouveau type de gravure a vu le jour avec la création des premiers réacteurs plasma de type CCP (Capacitively Coupled Plasma). L'avantage de cette technologie est l'anisotropie de la gravure grâce à l'accélération des ions de façon directionnelle (Cf. Figure 123, schéma de droite). Ainsi, le transfert par gravure de motifs de petites dimensions dans les substrats fut rendu possible.

Un réacteur CCP fonctionne avec un générateur radiofréquence qui permet l'ionisation du gaz pour la formation du plasma ainsi que l'accélération des ions vers la surface à graver. Typiquement, ce type de réacteur génère une faible densité de plasma avec une forte accélération des ions. De plus, ces deux paramètres ne peuvent pas être gérés séparément, limitant les possibilités d'utilisation. Cet inconvénient est dépassé avec la création des réacteurs ICP (Inductively Coupled Plasma) qui permettent de contrôler indépendamment le flux et l'énergie des ions, tout en ayant une forte densité de plasma. Ces réacteurs sont aujourd'hui les plus répandus en microélectronique. C'est pourquoi, dans ce manuscrit, les équipements de gravure utilisés disposeront de réacteur ICP, sauf mention contraire.

II.B La physique des plasmas

Les différents réacteurs se différencient par leur façon d'initier le plasma et de l'utiliser. La formation du plasma, elle, reste la même. La compréhension de ce phénomène est complexe car il fait intervenir de nombreuses lois physiques. Pour bien appréhender l'impact du plasma lors d'une gravure, il est nécessaire de définir ce qu'est un plasma puis de présenter les notions qui régissent sa formation et son entretien.

II.B.1 La formation du plasma

En 1928, lors de l'observation d'un gaz ionisé électriquement neutre dans un tube à décharge, I. Langmuir [12] introduit le terme de plasma pour décrire ce phénomène. Ce terme sera ensuite utilisé en astrophysique pour décrire les gaz ionisés composant la majorité de la matière de l'univers.

Les plasmas utilisés en microélectronique sont des gaz partiellement ionisés, à faible pression (du mTorr au Torr) qui sont composés d'électrons, de particules chargées (ions positifs et négatifs) ainsi que de particules neutres (radicaux et molécules stables). La proportion de ces éléments est telle que le milieu est globalement neutre, la densité d'électron n_e est égale à la densité des ions n_i .

Le plasma est initialement formé grâce à l'application d'un champ électrique de plusieurs dizaines d'eV dans le gaz, qui va exciter les électrons. Ces électrons pourront alors ioniser les particules neutres par collision inélastique, permettant l'entretien du plasma. Typiquement, le champ électrique est obtenu grâce à un générateur radiofréquence (RF) et transmis au plasma par couplage capacitif au travers d'une électrode ou bien par couplage inductif au travers d'une spire. Dans le premier cas, l'électrode peut être à l'extérieur ou à l'intérieur de la chambre plasma alors que pour le second cas, la spire s'enroule autour d'une partie de la chambre.

Comme énoncé précédemment, l'application d'un champ électrique alternatif dans le plasma va influencer les particules chargées, électrons comme ions. Néanmoins, comme la masse de l'électron est bien plus faible, il sera plus à même de suivre les variations du champ électrique au contraire des ions qui ont une forte inertie. Les électrons absorbent donc la majorité de la puissance injectée et pourront ainsi suivre instantanément les variations de tensions RF. La température des électrons

T_e est alors de l'ordre de 36000K ($\approx 3eV$) et celle des ions T_i et des neutres T_n d'environ 300 à 1000K (≈ 30 à $90meV$). Cette différence importante entre les températures implique que le plasma est hors de l'équilibre thermodynamique.

Un fois l'ionisation du gaz effectuée, les particules énergétiques formées ne sont pas confinées dans le plasma mais vont se déplacer et rencontrer les limites du réacteur, c'est à dire les parois et le substrat à graver. Que se passe t'il lorsque cela arrive ?

II.B.2 La formation et l'utilisation de la gaine

Une caractéristique importante du plasma est la quasi-neutralité électrique. Au bord du plasma, les espèces chargées peuvent se recombiner au contact des parois. Les flux d'électrons et d'ions perdus sont :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_e \sqrt{\frac{8k_b T_e}{\pi m_e}} \quad \Gamma_i = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8k_b T_i}{\pi M_i}}$$

Avec Γ_e et Γ_i le flux d'électrons et d'ions respectivement ; m_e et M_i les masses des électrons et des ions, respectivement. Comme $m_e \ll M_i$ et que $T_e \gg T_i$, alors le flux d'électrons Γ_e est largement supérieur au flux d'ions Γ_i . Le plasma tend donc à perdre plus d'électrons que d'ions positifs sur les parois du réacteur, ce qui déséquilibre la neutralité du plasma. Ce déficit d'électrons va augmenter le potentiel du plasma et les parois vont se charger négativement, formant un champ électrique qui confine les électrons dans le plasma et accélère les ions vers les parois jusqu'à avoir $\Gamma_e = \Gamma_i$. Cet espace chargé positivement entre le plasma et la paroi se nomme la gaine (sheath en anglais). La Figure 124 schématise une gaine établie dans un réacteur plasma. Le graphique du bas montre le profil de potentiel Φ d'une paroi à une autre. On observe bien la chute de celui-ci à l'approche des bords, formant un champ électrique E , limitant la fuite des électrons. La densité électronique n_e et ionique n_i sont représentées sur la partie supérieure du schéma. Dans la gaine, les espèces présentes sont principalement les ions grâce au confinement des électrons. La gaine sera alors un espace chargé positivement. La largeur de la gaine dépend de la chute de potentiel, de la température des électrons et de l'importance des interactions électrostatiques entre les espèces chargées. Elle peut varier entre $50\mu m$ et $2cm$.

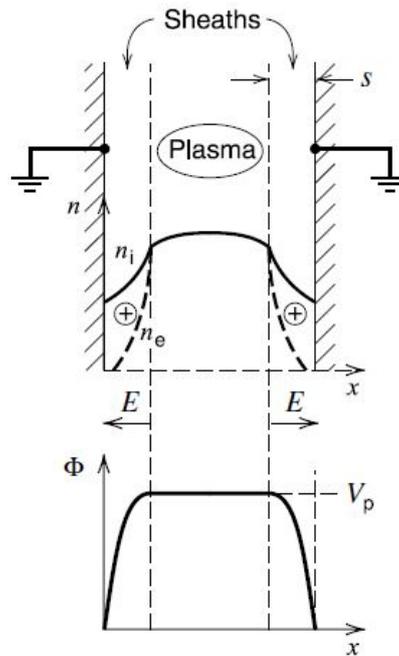


Figure 124 : Formation de la gaine entre le plasma et les parois avec la densité n_e et n_i des électrons et ions, le champ électrique E et le potentiel Φ en fonction de la position x [13].

Si l'on polarise les parois à un potentiel supérieur à celui du plasma, les électrons auront l'énergie suffisante pour traverser la gaine en direction des parois, déséquilibrant à nouveau le plasma. Cela aura pour effet d'augmenter son potentiel jusqu'à ce qu'il soit supérieur à celui de la paroi, pour retenir les électrons. Le potentiel du plasma est donc toujours supérieur au potentiel des surfaces qui l'entourent. En polarisant la surface à graver, on peut contrôler le potentiel de la gaine et donc l'accélération des ions positifs vers la surface. Ce mécanisme est très important dans les procédés de gravures plasmas anisotropes. Dans un réacteur ICP, la polarisation du substrat se fait grâce à un générateur RF, permettant l'évacuation des charges négatives s'accumulant sur les surfaces isolantes à graver.

Les interactions avec les parois ne sont pas les seules à avoir lieu. Grâce à leurs énergies, qui leur confèrent une certaine vitesse, les espèces présentes dans le plasma peuvent se rencontrer les unes avec les autres. Ces mécanismes de collision sont nécessaires pour l'entretien du plasma et la formation d'espèce réactive.

II.B.3 Les types de collisions intervenant dans le plasma

Pour entretenir les plasmas et compenser les pertes aux parois, la génération d'espèces chargées (ionisation) s'effectue grâce aux collisions entre un électron et une espèce neutre. Néanmoins, lors d'une collision entre deux espèces, de nombreux mécanismes peuvent intervenir. Deux types de collisions sont à distinguer : les collisions élastiques et inélastiques. Dans les deux cas, l'énergie et la quantité de mouvement totales sont conservées.

Si l'énergie interne des particules reste inchangée alors la collision est dite élastique. L'échange d'énergie cinétique E_{ct} entre particule de masse m_2 dépendra de l'énergie cinétique de la particule incidente E_{c1} de masse m_1 selon la relation suivante :

$$E_{ct} = \frac{2E_{c1}m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2}$$

Ainsi, lors d'une collision élastique entre une particule lourde au repos (ion ou neutre) de masse M et un électron mobile de masse m_e , on peut négliger m_e devant M car $M \gg m_e$. Alors, l'échange d'énergie est quasi-nulle et l'électron continuera sa trajectoire avec la même énergie cinétique dans une direction différente. Entre deux espèces de masse similaire, des échanges ont lieu, tendant à homogénéiser l'énergie cinétique de ces différentes espèces. Cette collision est à l'origine de la diffusion aléatoire des espèces dans le plasma.

Au contraire, si une partie de l'énergie cinétique est transférée vers l'énergie interne, la collision est dite inélastique. Lorsque l'électron acquiert une énergie suffisante, des phénomènes d'excitation, d'attachement électronique, de dissociation ou d'ionisation peuvent avoir lieu. Ces mécanismes sont décrits ci-dessous et schématisés sur la Figure 125 :

- Excitation électronique : $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$. L'électron transfère de l'énergie à la molécule, provoquant une excitation de celle-ci. La molécule se déexcitera par émission d'un photon si l'état est radiatif, formant la luminescence du plasma : $AB^* \rightarrow AB + h\nu$.
- Attachement électronique : $AB + e^- \rightarrow AB^-$. Certaines molécules peuvent capter des électrons pour former des ions négatifs. L'ion acquiert de l'énergie, menant souvent à sa dissociation : $AB^- \rightarrow A^- + B^-$.
- Dissociation : $AB + e^- \rightarrow A^- + B^- + e^-$. La rupture d'une liaison d'un élément neutre le convertit en radicaux réactifs. Ces radicaux sont neutres électriquement et ne sont pas soumis au champ électrique. Ils vont donc diffuser avec une faible énergie cinétique jusqu'à la surface à graver. Grâce à leurs réactivités, ils ont un rôle important durant la gravure par plasma RIE comme précurseur.
- Ionisation : $AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$. Durant une ionisation, un électron est éjecté de l'espèce neutre. Il pourra à son tour être accéléré et servir à ioniser d'autres espèces. C'est grâce à ce phénomène en cascade que le plasma s'autoentretient, compense les pertes aux parois et peut augmenter les densités d'espèce en son sein. Les ions positifs générés pourront être accélérés vers la surface et participer à la gravure. L'ionisation et la dissociation peuvent intervenir durant une seule collision : $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$.

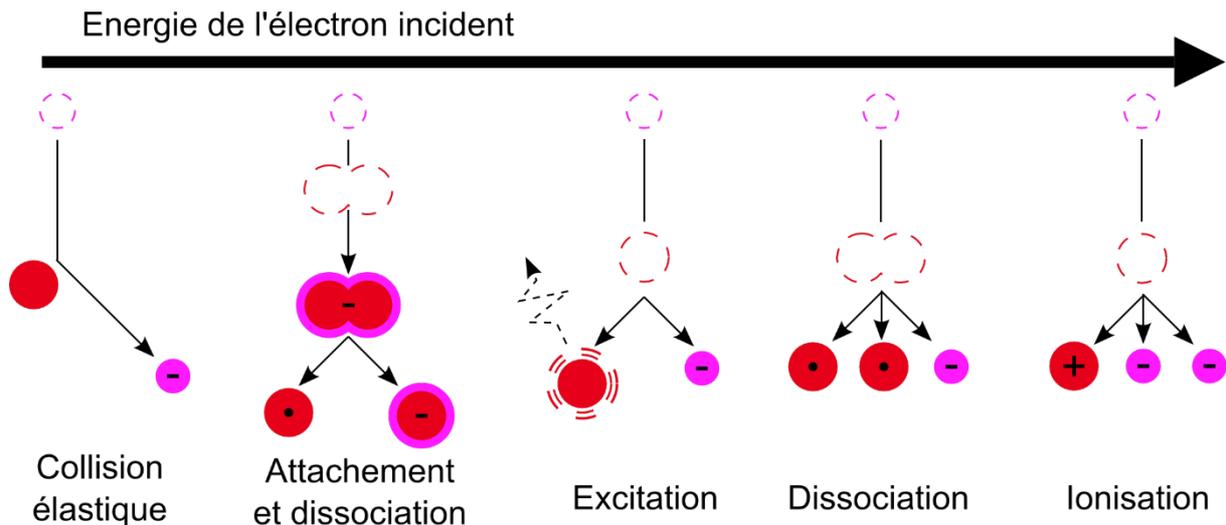


Figure 125 : Schématisation des mécanismes de collision intervenant dans le plasma entre un électron et une espèce neutre, en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Le type de mécanisme ayant lieu lors de la collision dépendra de l'énergie de l'électron incident, comme présenté sur la Figure 125. Chaque mécanisme a un seuil d'énergie à dépasser, dépendant du gaz utilisé.

L'augmentation d'énergie de l'électron dépend de son libre parcours moyen λ : c'est la distance que l'électron parcourt entre deux collisions. Plus cette distance est grande, plus l'électron acquiert de l'énergie, plus la prochaine collision a de chance d'être ionisante. Cette distance dépend de la densité du plasma. La distribution en énergie des électrons suit une distribution de type Maxwell-Boltzmann. Un exemple typique est schématisé en Figure 126, avec ϵ_{diss} et ϵ_{iz} les seuils d'énergie pour une dissociation et une ionisation, respectivement. On observe que seule une petite partie des électrons a une énergie suffisante pour effectuer des collisions inélastiques. Ainsi, dans un plasma standard, les espèces neutres sont majoritaires. Les radicaux sont la seconde population et seulement une faible part du plasma est constitué d'ions.

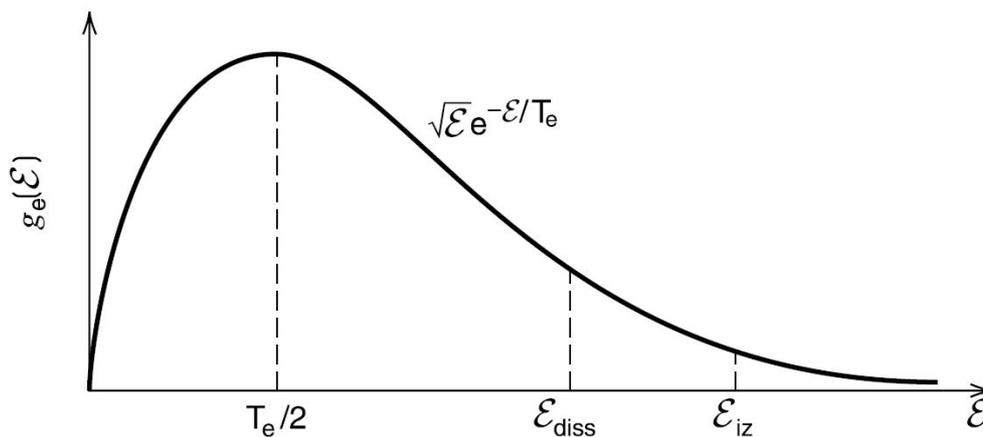


Figure 126: Distribution en énergie des électrons dans un plasma faiblement ionisé avec ϵ_{diss} et ϵ_{iz} les seuils en énergie pour la dissociation et l'ionisation, respectivement [13].

Le taux d'ionisation du plasma peut être défini selon :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i}$$

Avec n_g la densité de particules neutres. Elle est lié à la pression p par :

$$p = n_g k_b T_g$$

Avec T_g la température des neutres et k_b la constante de Boltzmann valant $1,381.10^{-23} \text{J.K}^{-1}$. Dans un réacteur de gravure, le taux d'ionisation est d'environ 10^{-3} . Le taux d'ionisation, et donc la proportion d'ions par rapport aux espèces neutres dans le plasma, a une forte influence sur les mécanismes de gravure.

II.C La gravure plasma

Maintenant que le plasma est défini, intéressons-nous à son utilisation. Lors d'une gravure plasma dans un réacteur ICP, deux mécanismes de gravure entrent en jeu. Elle est basée sur la synergie entre l'action de radicaux neutre chimiquement réactif et le bombardement énergétique d'ions. Ce type de gravure se nomme gravure ionique réactive (*Reactive Ion Etching*, RIE).

II.C.1 La gravure chimique

Lors d'une gravure plasma, la gravure est effectuée par les radicaux créés dans la phase gazeuse du plasma par des mécanismes de dissociation. Grâce à leurs neutralités électriques, ils ne sont pas soumis à l'accélération vers le substrat que subissent les ions. Ils vont donc diffuser de façon isotrope pour s'adsorber et réagir avec les surfaces. La gravure est donc isotrope. Cette réaction spontanée ne se réalise que si elle est thermodynamiquement favorable. Ce mécanisme peut donc être hautement sélectif suivant les matériaux en présence. Néanmoins, la vitesse de gravure est limitée par la vitesse de diffusion des radicaux.

Le gaz doit être choisi en fonction du matériau à graver. En effet, le produit de réaction doit être volatil et stable pour pouvoir se désorber et être pompé hors de l'enceinte du réacteur. Par exemple, pour graver du SiN, les plasmas fluorocarbonés sont généralement utilisés car le SiF_4 produit est volatil. Des plasmas chlorés et bromés peuvent aussi être utilisés [14]. Pour les matériaux GaN et AlGaN, les plasmas chlorés permettent la gravure la plus efficace par la désorption des espèces GaCl_3 et AlCl_3 qui sont volatiles [15].

Au contraire des réacteurs traditionnels (CCP, ICP, ...), les réacteurs à plasma délocalisés (*downstream*) n'utilisent pas de bombardement ionique mais seulement les réactions radicalaires pour graver.

II.C.2 La gravure physique

L'accélération dans la gaine des ions positifs par l'application d'un potentiel au substrat permet d'accroître leurs énergies. Le bombardement ionique pulvérise alors la surface, y générant des collisions en cascade menant à l'éjection d'un atome de la surface. Le bombardement se fait de façon directionnelle, permettant d'obtenir des profils de gravure droits. Néanmoins il est peu sélectif et la vitesse de gravure est faible.

Le rendement de pulvérisation Y peut s'exprimer comme [16], [17] :

$$Y = A(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}})$$

Avec A un facteur dépendant de l'angle des ions incidents, E_i l'énergie des ions et E_{seuil} l'énergie nécessaire pour pulvériser, dépendant du matériau cible et de l'ion incident. Si l'énergie de l'ion

incident est inférieure à l'énergie seuil, la pulvérisation ne peut pas avoir lieu. Cependant d'autres mécanismes peuvent avoir lieu. L'ion incident peut participer au réarrangement de la surface et permettre la désorption de produits de gravure.

II.C.3 La gravure RIE

La combinaison de la gravure chimique et de la gravure physique durant la gravure plasma a un effet synergique. Le bombardement ionique favorise la rupture de liaisons à la surface du substrat, favorisant l'adsorption des espèces réactives. Il augmente aussi la probabilité de réaction de celles-ci en apportant de l'énergie et en créant des défauts en surface. Enfin, il stimule la désorption des produits de réaction et pulvérise les espèces faiblement liées. J. Coburn et H.F. Winters ont été les premiers à montrer ces mécanismes et la synergie qu'il y a entre les gravures physique et chimique [18]. La Figure 127 est le résultat de leur expérience. Lors de la gravure de silicium, ils mesurent la vitesse de gravure en fonction du temps. Tout d'abord, ils appliquent du XeF_2 gazeux qui va réagir chimiquement à la surface. La gravure est alors inférieure au nanomètre par minute. Ils additionnent ensuite à ce gaz un bombardement d'ion Ar. Le taux de gravure est alors multiplié par 10. Mais dès qu'ils retirent le gaz XeF_2 laissant seulement le bombardement ionique, la vitesse de gravure chute drastiquement pour atteindre un niveau similaire à celui obtenu avec le gaz seul. La vitesse de gravure avec les deux faisceaux est plus de 5 fois plus grande que la somme des deux contributions prises séparément. Ils démontrèrent ainsi l'effet synergique entre la gravure chimique et la gravure physique.

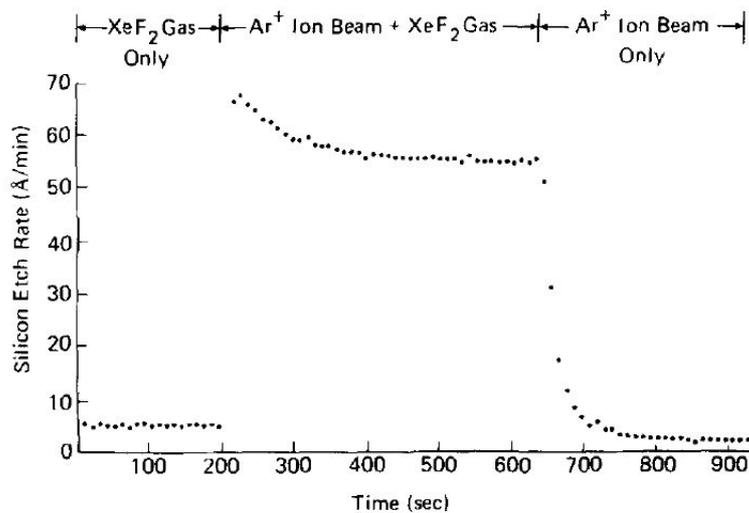


Figure 127: Etude de la synergie entre la gravure chimique (XeF_2 gas) et la gravure physique (Ar^+ ion beam) pendant la gravure du silicium [18].

Dans les gravures plasma RIE, cette synergie permet donc l'accélération de la vitesse de gravure grâce aux mécanismes performants d'adsorption et de désorption. Elle permet aussi de joindre la sélectivité de la gravure chimique à l'anisotropie de la gravure physique. Ces propriétés font que cette gravure est devenue incontournable dans la microélectronique mais aussi pour la fabrication de dispositifs à base de GaN.

III. Annexe C : Etude du R_{sheet} en fonction de l'épaisseur de la couche de GaN restante

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la couche de GaN sur le 2DEG. Pour cela, des mesures de R_{sheet} sont réalisées au travers de différentes épaisseurs de GaN pour une même hétérostructure. L'empilement utilisé est le suivant : GaN (80nm)/AlGaIn 24nm 23%/AlN (<1nm)/GaN buffer/Si. La couche de GaN est gravée avec différents temps par un même procédé plasma chloré, avec un bias de 50V. Les épaisseurs sont ensuite contrôlées par XRR.

La Figure 128 représente les épaisseurs d'échantillons restantes ainsi que les valeurs de R_{sheet} mesurées. Pour les échantillons de A à C, l'épaisseur de GaN diminue de 26nm jusqu'à 6nm. Pour l'échantillon D, la gravure du GaN est complète et l'AlGaIn a commencé à être attaqué de 4nm. Les caractérisations électriques montrent que le R_{sheet} diminue avec l'épaisseur de GaN pour les échantillons A, B et C. Pour une épaisseur supérieure à 16nm, la dégradation est supérieure à 50% par rapport au R_{sheet} de référence. Pour une épaisseur inférieure à 10nm, la dégradation est limitée avec seulement 40% supplémentaire par rapport à la référence. Pour l'échantillon D, pour qui la surface de l'AlGaIn a été gravée, le R_{sheet} reste aussi limité avec une dégradation inférieure à 50%.

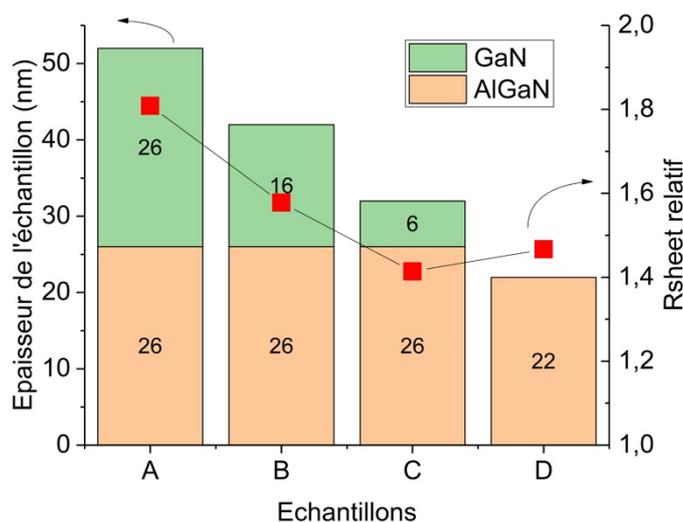


Figure 128 : Epaisseurs des échantillons après gravure, mesurées par XRR, combinées aux valeurs R_{sheet} relatif mesurées pour chaque échantillon.

L'épaisseur de GaN sur l'hétérostructure AlGaIn/GaN joue un rôle dans la formation du 2DEG. Cette couche présente elle aussi des effets de polarisation spontanée qui entrent en compte lors de la distribution des charges aux interfaces [4], [19]. La charge à l'interface GaN/AlGaIn résultant de la polarisation du GaN s'exprime de plus en plus avec l'augmentation de l'épaisseur de GaN car l'influence du potentiel de surface du GaN diminue. Cela a pour effet de compenser les charges électrostatiques créés et de limiter la densité électronique du 2DEG, menant à sa déplétion [20], [21].

Les résultats présentés dans la Figure 128 montrent que pour une épaisseur supérieure à 6nm, la mesure de résistance du 2DEG est perturbée et le R_{sheet} augmente. Pour des valeurs inférieures à 6nm, la valeur de R_{sheet} est légèrement inférieure à celle de l'échantillon n'ayant plus de GaN. La mesure de R_{sheet} semble donc valide. Pour l'échantillon D, le R_{sheet} , remonte sensiblement. Cela est dû à la libération de la surface de l'AlGaIn. De plus, suivant le procédé de plasma utilisé, la gravure

de l'AlGaIn, même sur quelques nanomètres, peut impacter le 2DEG. Pour des plasmas à fort bombardement ionique, les dégradations seront importantes même si le retrait est minime.

A la vue de ces résultats, nous fixons l'épaisseur de GaN à partir de laquelle une mesure de R_{sheet} est valable à 6nm. Dans nos études, si l'épaisseur de GaN est supérieure à cette valeur, nous la considérerons comme biaisée.

IV. Bibliographie

- [1] L. Liu and J. H. Edgar, "Substrates for gallium nitride epitaxy," *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 37, no. 3, pp. 61–127, Apr. 2002.
- [2] H. Morkoc, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices," in *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 1–129.
- [3] W. M. Yim and R. J. Paff, "Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 3, pp. 1456–1457, 1974.
- [4] M. Charles, Y. Baines, E. Morvan, and A. Torres, "III-N Epitaxy on Si for Power Electronics," in *High Mobility Materials for CMOS Applications*, Elsevier, 2018, pp. 115–158.
- [5] O. Ambacher *et al.*, "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGa_N/Ga_N heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, Mar. 1999.
- [6] A. Fischer, H. Kühne, and H. Richter, "New approach in equilibrium theory for strained layer relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 20, pp. 2712–2715, 1994.
- [7] S. R. Lee *et al.*, "In situ measurements of the critical thickness for strain relaxation in AlGa_N/Ga_N heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 25, pp. 6164–6166, Dec. 2004.
- [8] I. P. Smorchkova *et al.*, "Polarization-induced charge and electron mobility in AlGa_N/Ga_N heterostructures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4520–4526, Sep. 1999.
- [9] M. Kalafi and A. Asgari, "The behavior of two-dimensional electron gas in Ga_N/Al_xGa_{1-x}N/Ga_N heterostructures with very thin Al_xGa_{1-x}N barriers," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 19, no. 4, pp. 321–327, Sep. 2003.
- [10] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82–85, 1998.
- [11] G. E. Moore, "Progress in Digital Integrated Electronics," *IEEE Text Speech*, 1975.
- [12] I. Langmuir, "Oscillations in Ionized Gases," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 14, no. 8, pp. 627–637, Aug. 1928.
- [13] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Second Edition*. 2005.
- [14] D. L. Flamm, "Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas," *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, no. 9, pp. 1709–1720, 1990.
- [15] S. J. Pearton, R. J. Shul, and F. Ren, "A review of dry etching of Ga_N and related materials," *Mrs Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 5, no. 11, pp. 1–38, 2000.
- [16] N. Matsunami *et al.*, "Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 31, no. 1, pp. 1–80, 1984.
- [17] C. Steinbrüchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 19, pp. 1960–1962, 1989.
- [18] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, pp. 3189–3196, 1979.
- [19] O. Ambacher *et al.*, "Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped AlGa_N/Ga_N heterostructures," *J. Appl.*

- Phys.*, vol. 87, no. 1, pp. 334–344, 2000.
- [20] H. C. Tsai, S. C. Fan Chiang, Y. N. Zhong, and Y. M. Hsin, “AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistors with a p-Type Ga_N cap layer,” presented at the ECS Transactions, 2018, vol. 85, pp. 53–57.
- [21] L.-Y. Su, F. Lee, and J. J. Huang, “Enhancement-mode Ga_N-based high-electron mobility transistors on the Si substrate with a p-type Ga_N cap layer,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 61, no. 2, pp. 460–465, 2014.

Résumé

En électronique de puissance, le GaN est devenu un matériau de choix : il répond à des enjeux de haute performance énergétique, tout en favorisant une compacité et une légèreté des composants. Lors de la fabrication de dispositifs de puissance basés sur une hétérostructure AlGaN/GaN, la gravure plasma induit des dégradations dans le matériau et réduit les propriétés électroniques des composants notamment les diodes et les HEMT (*High Electron Mobility Transistors*). Ces travaux de thèses se sont focalisés sur l'étude de ces dégradations et proposent des procédés de gravure industrialisables qui diminuent l'impact de ces plasmas. Nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur les mécanismes de dégradation intervenant pendant la gravure du SiN avec arrêt sur AlGaN, en fonction de différents paramètres plasma. Les caractérisations électriques et physico-chimiques (notamment l'XPS) ont permis de mettre en avant différents mécanismes de dégradations et d'en proposer un modèle synthétique. Nous avons identifié deux facteurs principaux de dégradation électrique : d'une part, le bombardement ionique énergétique qui modifie les stœchiométries de surface, favorise l'implantation de contaminants, perturbe la qualité cristalline de la maille et provoque la pulvérisation de l'AlGaN. Un seuil en énergie, sous lequel les dégradations restent limitées, a cependant été démontré et éprouvé. Le second facteur identifié est l'épaisseur modifiée. Plus l'épaisseur modifiée est importante, plus elle a une influence sur le canal électronique et ses propriétés. Cette épaisseur peut être augmentée par une haute énergie de bombardement ou par l'utilisation d'éléments légers qui s'implantent en profondeur dans l'AlGaN. Dans un second temps, ces résultats ont servi de cadre pour le développement de procédés innovants afin de limiter l'endommagement lors de la gravure GaN. Nous avons étudié trois procédés cycliques de type ALE : O₂-BCl₃, Cl₂-Ar et Cl₂-He. Leurs études ont permis de mettre en évidence leurs différentes caractéristiques d'autolimitations et de sélectivités ainsi que de proposer des modèles de mécanismes de gravure. La caractérisation et la comparaison avec les procédés standards ont souligné leurs performances et notamment leurs capacités à diminuer les dégradations électriques induites pendant la gravure.

In power electronics, GaN has become a material of choice: it meets the challenges of high energy performance, while promoting compactness and lightness of the components. When manufacturing power devices based on an AlGaN / GaN heterostructure, plasma etching induces degradations in the material and reduces the electronic properties of the components, in particular diodes and HEMT (High Electron Mobility Transistors). These thesis works focused on the study of these degradations and proposes industrializable etching processes which reduce these plasma impacts. We first focused on the degradation mechanisms involved during the etching of SiN with stop on AlGaN, according to different plasma parameters. The electrical and physicochemical characterizations (in particular the XPS) made it possible to highlight various degradation mechanisms and to propose a synthetic model. We have identified two main factors of electrical degradation: the first one is the energy ion bombardment which modifies the surface stoichiometries, favors the implantation of contaminants, disturbs the crystal quality of the lattice and causes the sputtering of AlGaN. An energy threshold, below which degradations remain limited, has however been demonstrated and tested. The second factor identified is the modified thickness. The greater the modified thickness, the more it has an influence on the electronic channel and its properties. This thickness can be increased by high bombardment energy or by the use of light elements which are deeply implanted in AlGaN. These results then served as a

framework for the development of innovative processes in order to limit the damage during GaN etching. We studied three cyclic processes of the ALE type: O₂-BCl₃, Cl₂-Ar and Cl₂-He. These studies made it possible to highlight their different self-limiting and selectivity characteristics as well as to propose etching mechanisms models. Characterization and comparison with standard processes have highlighted their performance and in particular their ability to reduce the electrical degradation induced during etching.

Mots clés

Gravure plasma, électronique de puissance, HEMT, procédés ALE, hétérostructure AlGa_N/Ga_N, dégradations induites par le plasma

Plasma etching, Power electronic, HEMT, ALE Process, AlGa_N/Ga_N heterostructure, Plasma induced degradations

