



HAL
open science

Procédé de gravure de couches atomiques de GaN pour la conception de transistors HEMT

Lamiaie Hamraoui

► **To cite this version:**

Lamiaie Hamraoui. Procédé de gravure de couches atomiques de GaN pour la conception de transistors HEMT. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1100 . tel-04867553

HAL Id: tel-04867553

<https://theses.hal.science/tel-04867553v1>

Submitted on 6 Jan 2025

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
Laboratoire GREMI

THÈSE présentée par :

Lamiae HAMRAOUI

soutenue le : **28 novembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique

**Procédé de gravure de couches
atomiques (ALE) de GaN pour la
conception de transistors HEMT**

THÈSE dirigée par :

M. Rémi DUSSART
M. Thomas TILLOCHER

Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Maître de Conférences HDR, GREMI, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. Mihai LAZAR
Mme Erwine PARGON

Chargé de Recherche, CNRS HDR, L2n, Université de Technologie
de Troyes
Directrice de Recherche, LTM/CNRS

JURY :

M. Pascal CHABERT
M. Cédric MANNEQUIN
M. Mihai LAZAR
Mme Erwine PARGON
M. Rémi DUSSART
M. Thomas TILLOCHER

Directeur de Recherche, Professeur, LPP,  cole Polytechnique - **Président**
Chargé de Recherche, IMN, Université de Nantes
Chargé de Recherche CNRS HDR, L2n, Université de Technologie de Troyes
Directrice de Recherche, LTM/CNRS
Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Maître de Conférences HDR, GREMI, Université d'Orléans

“If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?”

Albert Einstein

Remerciements

Cette thèse, réalisée dans le cadre du projet Nano 2022, a été menée au sein du laboratoire GREMI à Orléans. Le projet Nano 2022 a bénéficié du soutien financier de l'Union européenne (IPCEI : Important Project of Common European Interest) et de la Région Centre-Val de Loire.

La réalisation de cette thèse a été un voyage riche en apprentissages et en découvertes que ce soit sur le plan professionnel ou personnel. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de quelque manière que ce soit, à l'accomplissement de ce doctorat.

Tout d'abord, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mes directeurs de thèse, Rémi Dussart et Thomas Tillocher. Leur expertise, leurs conseils avisés et leur patience ont été essentiels pour mener à bien cette recherche. Leur capacité à orienter mes réflexions et à m'encourager à chaque étape a été une source d'inspiration constante. Cette thèse ne serait pas ce qu'elle est sans leur soutien indéfectible et leur dévouement constant.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers Philippe Lefaucheur pour son rôle crucial dans cette thèse. En plus de ses précieux conseils et de son soutien constant, son engagement à maintenir nos équipements opérationnels a été indispensable pour la réussite de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury pour leurs commentaires précieux et leur aide qui ont permis d'améliorer ce travail. Ce fut un grand honneur pour moi de les avoir comme membres du jury.

Je remercie Erwine Pagon, directrice de recherche au laboratoire LTM, et Mihai Lazar, chargé de recherche au laboratoire L2n, pour avoir examiné mon manuscrit et pour leurs retours. Je tiens à remercier Pascal Chabert, directeur de recherche au laboratoire LPP, pour avoir présidé le jury de soutenance de thèse. Je remercie également Cédric Mannequin, chargé de recherche au laboratoire IMN, pour sa participation au jury et ses précieux commentaires.

Enfin, je remercie Mohamed Boufnichel de STMicroelectronics Tours et Christophe Cardinaud, directeur de recherche au laboratoire IMN, qui ont accepté de faire partie de mon jury en tant que membres invités.

Je voudrais également remercier Christophe Cardinaud et Aurélie Girard pour leur précieuse contribution pendant mes expériences au laboratoire IMN à Nantes. Leur accueil chaleureux et leur partage d'expertise en XPS ont grandement enrichi mon travail de thèse.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire GREMI de l'Université d'Orléans pour avoir fourni les ressources nécessaires et un environnement propice à la recherche. Merci également aux équipes administratives, notamment à Sylvie Jauffrion, Corinne Delhaye et Olivier Chazard, pour leur aide précieuse dans la gestion des aspects administratifs et logistiques.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les post-doctorants avec qui j'ai collaboré durant ces années de thèse : Ronan, Gaëlle, Tinghui et Angela. Je remercie également mes collègues pour nos discussions stimulantes et pour leur soutien quotidien. Je pense en particulier à Andrea, Rim, Gaëlle et Angela pour leur amitié indéfectible. Un grand merci à Arnaud et sa petite famille.

Pendant cette période de thèse, en dehors du travail, j'ai eu la chance de partager de nombreux moments agréables, que ce soit lors des pauses café, des événements organisés ou des soirées jeux de société. Je tiens à remercier tous les doctorants et post-doctorants pour avoir contribué à créer cet environnement de travail convivial.

Je voudrais remercier ma famille du fond du cœur pour leur soutien constant et leur foi en mes capacités. Leur présence, leurs encouragements et leurs sacrifices ont été d'une aide précieuse, surtout dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers ceux qui, bien que ne soient plus physiquement présents, demeurent présents dans mon esprit et dans mon cœur, apportant ainsi une force et un soutien constants tout au long de mon parcours. Un hommage spécial à toi, papa.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	3
1.1. Introduction.....	3
1.2. Nitrure de Gallium (GaN).....	3
1.2.1. Structure cristalline du GaN	3
1.2.2 Propriétés optiques et électroniques du GaN.....	5
1.2.3. Epitaxie et défauts cristallins	6
1.2.3.1. Les substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN	6
1.2.3.2. Les défauts cristallins du GaN	8
1.2.3.3. Les défauts engendrés par la gravure du GaN	10
1.3. HEMTs pour l'électronique de puissance	12
1.3.1. Structure de base du HEMT	13
1.3.2. HEMT GaN Normally-off.....	16
1.4. Les plasmas	21
1.4.1. Plasmas basse pression et caractéristiques	23
1.4.2. Gravure par plasma	25
1.4.2.1. Les grandeurs caractéristiques de la gravure.....	26
1.4.2.2. Les mécanismes de gravure	27
1.4.3. Gravure couche par couche atomique (ALE).....	29
1.4.3.1. Principe de l'ALE.....	29
1.4.3.2. Caractéristiques	31
1.5. Gravure du GaN	33
1.5.1. Gravure du GaN en procédé continu	33
1.5.1.1 Plasmas chlorés	33
1.5.1.2 Plasmas fluorés.....	41
1.5.2. Gravure par couche atomique (ALE) du GaN et AlGaN	42
1.5.2.1. Seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon.....	42
1.5.2.2. ALE du GaN.....	44
1.5.2.3. ALE de l'AlGaN par chimie chlorée.....	49
1.6. Conclusion	51
Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux.....	54
2.1. Introduction.....	54
2.2. Equipements de gravure.....	54
2.2.1. Le réacteur Corial 200IL.....	54

2.2.2. Le réacteur Alcatel A601E	57
2.3. Diagnostics plasma	63
2.3.1 Sonde de Langmuir.....	63
2.3.1.1. Principe général	64
2.3.1.2. Analyse de la caractéristique I-V.....	68
2.3.1.3. Dispositif expérimental	69
2.3.2. RFEA: Retarding Field Energy Analyser	70
2.3.2.1. Principes de fonctionnement de la RFEA.....	70
2.3.2.2. Sonde RFEA	74
2.4. Protocole expérimental suivi pour la préparation des échantillons	75
2.4.1. Découpe et nettoyage	75
2.4.2. Photolithographie	75
2.4.2.1. Principe.....	76
2.4.2.2. Echantillons de GaN	76
2.5. Techniques de caractérisation	80
2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).....	80
2.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)	82
2.5.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)	85
2.5.3.1. Principe.....	85
2.5.3.2. Équipements expérimentaux.....	86
2.5.3.3. Analyse des spectres	87
2.5.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	88
2.5.4.1. Principe de fonctionnement.....	88
2.5.4.2. Acquisition et traitement des données.....	89
2.5.4.2. Dispositif expérimental.....	90
2.6. Conclusion	91
Chapitre 3 : Caractérisation et modélisation du plasma de retrait	92
3.1. Introduction.....	92
3.2. Caractérisation du plasma de retrait (plasma d'argon)	92
3.2.1. Analyse par sonde de Langmuir.....	92
3.2.1.1. Puissance ICP.....	94
3.2.1.2. Pression	96
3.2.1.3. Tension d'auto-polarisation (sonde en position haute).....	99
3.2.2 RFEA	102
3.2.2.1. Tension d'auto-polarisation.....	104
3.2.2.2. Pression	110

3.2.3. Modèle global.....	116
3.2.3.1 Modèle global	117
3.2.3.2 Résultats et discussion	122
3.3. Conclusion	125
Chapitre 4 : Gravure ALE du GaN	129
4.1. Introduction.....	129
4.2. Gravure ALE par plasma chlorée (Cl ₂ /Ar)	130
4.2.1. Etude paramétrique	130
4.2.1.1. Proportion de Cl ₂	131
4.2.1.2. Tension d'auto-polarisation.....	133
4.2.1.3. Pression	135
4.2.1.4. Puissance ICP du plasma Cl ₂ /Ar	137
4.3. Gravure ALE par plasma fluoré (SF ₆ /Ar)	138
4.3.1. Gravure ALE dans l'Alcatel A601E et l'influence de la position du porte- substrat.....	139
4.3.1.1. Configuration à faible flux ionique	140
4.3.1.2. Configuration à fort flux ionique.....	149
4.3.2. Influence des paramètres plasmas	158
4.3.2.1. Puissance ICP : plasma d'argon.....	158
4.3.2.2. Pression	161
4.3.3. Caractérisation de la surface du GaN	163
4.3.3.1. Analyses ToF-SIMS.....	166
4.3.3.2. Analyses XPS.....	176
4.4. Conclusion	190
Conclusion générale.....	193
Références.....	197

Introduction générale

La gravure couche atomique par couche atomique (ALE) représente une avancée majeure dans le domaine de la nanofabrication des dispositifs électroniques. Dans le cadre du projet européen Nano-2022- IPCEI, les travaux de cette thèse se concentrent particulièrement sur l'application de cette technique au matériau semi-conducteur nitrure de gallium (GaN), avec pour objectif la réalisation de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) "normally-off".

Le GaN est un matériau semi-conducteur extrêmement prometteur, largement utilisé dans les domaines de l'électronique de puissance et des hautes fréquences. Grâce à ses caractéristiques uniques, telles qu'une large bande interdite, une conductivité élevée et une résistance exceptionnelle aux hautes températures, le GaN se révèle être particulièrement adapté à la fabrication de dispositifs à haute fréquence tels que les HEMT "normally-off". Ces transistors sont capables de fournir des niveaux de puissance élevés sur une large gamme de fréquences, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives d'applications dans les domaines des télécommunications sans fil (LTE, 5G, Wifi...), des applications militaires (radars, guidage de missiles...) et des communications spatiales (télévision, VSAT...). De plus, ces transistors offrent plusieurs avantages significatifs, notamment une consommation d'énergie réduite et une grande robustesse.

Cependant, la fabrication de transistors HEMT à base de GaN présente des défis techniques, et l'un des défis majeurs réside dans la gravure précise et sélective du matériau de base. Les méthodes de gravure plasma conventionnelles peuvent entraîner des dommages aux matériaux, des variations indésirables des propriétés électriques et des défauts structuraux, compromettant ainsi les performances des dispositifs. C'est ici que la gravure ALE intervient, en apportant une solution novatrice. Le procédé ALE, repose sur deux étapes principales : la modification et le retrait par plasmas. Ces étapes sont alternées avec des étapes de purges dans un cycle ALE, qui se répète jusqu'à l'obtention du résultat souhaité. Cette méthode permet une gravure précise au niveau atomique, en retirant une couche atomique du matériau par chaque cycle. La gravure ALE présente des avantages significatifs par rapport à la gravure continue, notamment en offrant un contrôle précis de l'épaisseur gravée, une réduction de la rugosité de la surface, ainsi qu'une diminution notable des dommages et des contaminations.

La majorité des procédés de gravure ALE du GaN est traditionnellement basée sur des chimies chlorées. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous présentons une approche innovante en remplaçant la chimie chlorée habituellement utilisée dans l'étape de modification par une chimie fluorée. Cette modification vise à considérablement améliorer la qualité de la gravure ALE. Elle repose sur l'objectif d'atteindre un procédé autolimitant (SLE) plus contrôlé. Ce choix

est motivé par la non-volatilité des espèces de gallium fluoré, en particulier le GaF_3 , dont la température d'ébullition est $1000\text{ }^\circ\text{C}$ à la pression atmosphérique.

L'objectif principal de cette thèse est donc de développer et d'optimiser un procédé de gravure ALE utilisant un plasma fluoré pour modifier la surface du GaN. Cette approche vise à créer des espèces fluorées non-volatiles, renforçant ainsi l'autolimitation du procédé ALE. De plus, l'analyse du plasma à l'aide des dispositifs de caractérisation, nous permettra de comprendre les mécanismes fondamentaux de la gravure ALE du GaN et d'optimiser ce procédé.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités, notamment sur le GaN, en abordant sa structure, ses propriétés et le dispositif HEMT "normally-off". Il explore également les notions de plasmas basse pression, de gravure continue et de gravure ALE, ainsi que l'état de l'art concernant la gravure du GaN.

Le deuxième chapitre se concentre sur la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la gravure ALE du GaN, ainsi que sur les techniques de caractérisation employées. Il présente en détail les réacteurs de gravure, les outils de diagnostic du plasma, la méthode de préparation des échantillons de GaN et les techniques de caractérisation de surface.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse et à la caractérisation du plasma d'argon utilisé lors de l'étape de retrait dans le procédé ALE. Il détaille les études expérimentales menées sur le plasma d'argon, ainsi que la modélisation du plasma à l'aide d'un modèle global. L'objectif fondamental de ce chapitre est de fournir une vue d'ensemble approfondie des propriétés du plasma d'argon utilisé dans le procédé ALE. Cette approche établit les bases essentielles pour le développement d'un procédé ALE, en permettant la sélection des paramètres de plasma appropriés pour le procédé ALE présenté dans le chapitre 4. De plus, elle contribue à une compréhension plus approfondie du plasma en question.

Enfin, le quatrième chapitre présente les résultats de la gravure ALE du GaN obtenus avec les plasmas de SF_6 et d'Ar, ainsi que la caractérisation des surfaces gravées par différentes techniques. L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer les conditions optimales pour un procédé ALE du GaN, en prenant en compte les conclusions de l'étude sur le plasma d'argon présentée au chapitre 3. Ces conditions sont identifiées par l'évaluation des différentes caractéristiques du procédé ALE, telles que le scan en énergie, la synergie et l'autolimitation du procédé. De plus, il aborde également l'influence d'autres paramètres tels que la puissance ICP et la pression sur l'épaisseur gravée par cycle (EPC) ainsi que la rugosité de surface.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1. Introduction

Avant de présenter les travaux réalisés sur la gravure en couche atomique ALE (Atomic Layer Etching) du nitrure de gallium (GaN) ainsi que notre étude des plasmas utilisés lors de ce procédé, nous préciserons dans un premier temps les différentes notions évoquées dans ce travail, à savoir le GaN, le plasma et la gravure. Nous donnerons d'abord quelques généralités sur le matériau utilisé pour la gravure, le nitrure de gallium, sa structure cristalline et ses propriétés optiques et électriques. Nous présenterons ensuite le composant à base de GaN utilisé pour l'électronique de puissance dans le domaine de la microélectronique, et en particulier ce qu'on appelle le « normally-off » High-Electron-Mobility Transistor (HEMT). Nous rappellerons dans la suite les propriétés des plasmas basse pression, la gravure et ses mécanismes, ainsi que la gravure ALE et ses caractéristiques, que nous avons utilisées pour la réalisation de ces travaux de thèse. Puis, nous terminerons en présentant l'état de l'art sur la gravure continue et la gravure ALE du GaN par différentes chimies.

1.2. Nitrure de Gallium (GaN)

1.2.1. Structure cristalline du GaN

Le nitrure de gallium (GaN) est un matériau semi-conducteur appartenant à la famille des nitrures III-N. Le GaN peut se cristalliser selon deux structures en fonction du substrat utilisé pour la croissance : une structure hexagonale et une structure cubique. Les deux structures cristallines du GaN sont représentées sur la Figure 1.

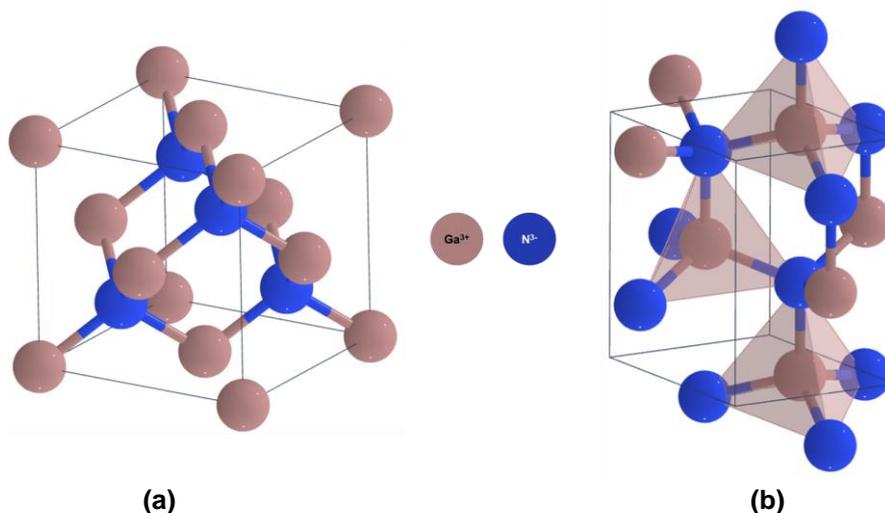


Figure 1 : Structures cristallines (maille élémentaire) du nitrure de gallium, (a) cubique « blende de zinc » et (b) hexagonale « wurtzite » [1].

La structure cubique du GaN (Figure 1 (a)), également appelée β -GaN, est du type blende de zinc. Elle est constituée d'une maille cubique à faces centrées composée d'atomes de gallium avec des atomes d'azote présents sur les quatre sites tétraédriques du cristal. Le paramètre de maille de cette structure à température ambiante est de 4,503 Å [2]. L'épitaxie de cette structure est très difficile due à son caractère métastable. La structure cubique du GaN nécessite l'utilisation de certains substrats tels que le β -SiC et MgO, caractérisés par un paramètre de maille proche de celui du GaN [3]. Ceci est indispensable afin d'obtenir des couches comportant le moins d'inclusions de phase hexagonale possible.

Le GaN se cristallise aussi selon une autre phase cristalline dite la phase hexagonale (Figure 1 (b)). C'est une structure wurtzite composée de deux réseaux hexagonaux compacts, dont l'un est composé d'atomes de Gallium Ga et l'autre d'atomes d'azote N. Ces deux réseaux sont décalés l'un de l'autre sur l'axe C [0001] de $5/8^{\text{ième}}$ par rapport à la maille élémentaire. La structure wurtzite est thermodynamiquement stable. Ces paramètres de maille sont : $a = 3,189 \text{ \AA}$ et $c = 5,185 \text{ \AA}$ [4].

De plus, le GaN ne dispose pas de centre d'inversion dans sa phase wurtzite. Pour cette raison, ses plans c (0001) et (000 $\bar{1}$) ne sont pas permutable.

En général, la direction [0001] correspond au vecteur allant d'un atome de gallium à l'atome d'azote voisin le plus proche. Ainsi, en fonction de la direction des liaisons, deux types différents de polarité des matériaux peuvent être distingués, comme l'illustre la Figure 2.

Les différentes orientations possibles pendant la croissance du matériau sont représentées dans la Figure 2. Le matériau est dit de polarité Ga lorsque le vecteur [0001] pointe dans la direction de la croissance (Figure 2 (a)), et de polarité N lorsque le vecteur [0001] pointe dans la direction du substrat (Figure 2 (b)).

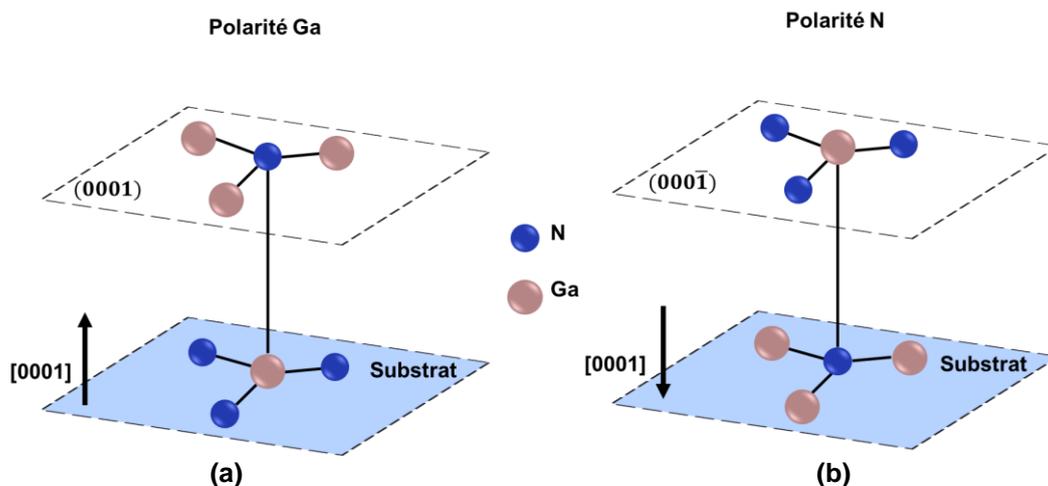


Figure 2 : Les polarités (a) Ga, et (b) N dans la structure « wurtzite » du GaN.

Les conditions du procédé de croissance par épitaxie sont les facteurs déterminants de la polarité du matériau. Un certain nombre de facteurs peuvent affecter la polarité d'un matériau, notamment le procédé, la température, le substrat de croissance, le type de couche tampon, les flux de gaz ou les dopants, et leur concentration [5], [6], [7], [8].

L'élaboration d'une structure de polarité Ga ou de polarité N, a une influence sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et électriques de la surface de GaN, et plus particulièrement sur la génération du gaz bidimensionnel dans une hétérostructure AlGaN/GaN.

Le GaN utilisé dans le cadre du projet Nano2022 pour nos études de gravure ALE possède la structure hexagonale « wurtzite ».

1.2.2 Propriétés optiques et électroniques du GaN

Le GaN est un semi-conducteur qui fait partie de la famille de matériaux III-V, ou encore appelée matériaux III-N. Il possède des propriétés physiques intéressantes qui font de lui un bon candidat pour les applications optoélectroniques. Le GaN est un des matériaux à grand gap (bande interdite) direct. Ce gap correspond à la différence d'énergie entre la bande de conduction E_c et la bande de valence E_v , soit l'énergie nécessaire permettant aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. De plus, une bande interdite directe signifie que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même point de l'espace réciproque, comme le montre la Figure 3. Cette dernière présente la structure de bande du GaN wurtzite.

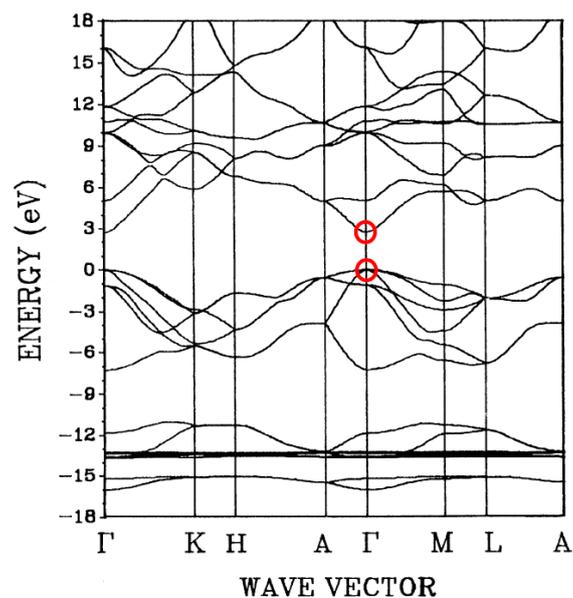


Figure 3 : Structure de bande du nitrure de gallium en phase wurtzite (gap direct) [9].

En effet, certaines propriétés intrinsèques des matériaux sont influencées par la largeur de la bande interdite. Le grand gap du GaN permet d'avoir un grand champ critique de claquage. Ce dernier est défini comme étant la valeur maximale de champ électrique que peut supporter le matériau par unité de longueur. Par conséquent, le GaN peut tenir des tensions élevées, ce qui fait de lui un candidat de prédilection pour des applications en électronique de puissance [10].

La grande vitesse de saturation de ses électrons et la grande mobilité de ses porteurs (électrons et trous) font également de lui un candidat pour les applications haute fréquence [11]. Le GaN représente donc une solution alternative aux technologies GaAs et Si actuelles. Le Tableau 1 représente les propriétés électriques du GaN.

Largeur de bande interdite E_g (eV)	3,39
Permittivité diélectrique (ϵ_r)	9
Champ de claquage (10^6 V.cm^{-1})	3,3
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	1250 (2DEG)
Mobilité des trous ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	850
Vitesse de saturation des électrons (10^7 cm.s^{-1})	2,2
Conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$)	1,3

Tableau 1 : Les paramètres électriques du nitrure de gallium [11], [12].

1.2.3. Epitaxie et défauts cristallins

1.2.3.1. Les substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN

La fabrication de couches de GaN fait face à plusieurs difficultés. En effet, différents paramètres doivent être pris en compte pour produire des couches minces de GaN de bonne qualité, cristallines et sans défauts. Le paramètre principal est le substrat utilisé pour la croissance du GaN. En effet, une différence de paramètre de maille entre le substrat et le GaN est à l'origine de contraintes dans les couches épitaxiées. Cela crée des défauts réduisant les performances électriques et optiques du matériau. La qualité des couches obtenues est également influencée par le coefficient de dilatation thermique des matériaux [13]. Les différences de dilatation thermique entre le GaN et le substrat d'épitaxie créent des contraintes mécaniques lors du refroidissement des couches épitaxiées. Ces contraintes peuvent entraîner la formation de défauts tels que des dislocations ou des fissures, ce qui compromet les performances électriques et optiques du matériau.

Les substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN sont : le saphir (Al_2O_3), le carbure de silicium 6H (6H-SiC), le GaN et le Silicium.

La Figure 4 compare les quatre substrats les plus utilisés en fonction de la taille disponible, du coût, de la conductivité thermique, de la différence de dilatation thermique et de la constante de réseau par rapport au nitrure de gallium [14]. Les substrats en SiC et saphir ont été les premiers étudiés en raison de leur disponibilité commerciale et de leurs propriétés favorables pour la croissance épitaxiale du GaN. Cependant, la croissance du GaN sur silicium reste la solution la plus attractive en raison de la disponibilité de grandes tranches de silicium à faible coût. Jusqu'à présent, les meilleurs résultats en terme de qualité de GaN ont été obtenus sur des substrats de SiC. Des développements sont toujours en cours pour obtenir la même qualité sur silicium.

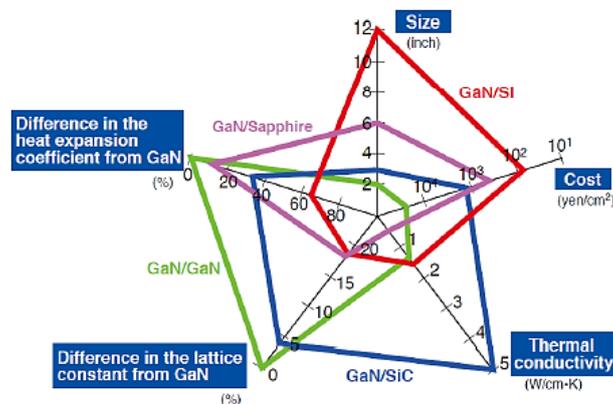


Figure 4 : Schéma comparatif des quatre substrats utilisés pour l'épitaxie du GaN [15].

Quant aux substrats de GaN existant sur le marché, leur taille actuelle est insuffisante pour la production de composants à l'échelle industrielle et ils sont très chers.

Substrats en saphir (Al_2O_3) : Le saphir est le matériau le plus utilisé comme substrat en raison de sa disponibilité, son faible coût et sa résistance aux hautes températures et aux attaques chimiques des gaz utilisés lors de l'épitaxie du GaN [13], [16]. Cependant, son désaccord de maille important (16 %) et sa faible conductivité thermique ($0,25 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ne permettent pas l'épitaxie de couches de GaN de haute qualité [13], [17].

La croissance du GaN sur des substrats en saphir conduit à la création de dislocations au niveau de l'interface GaN/Saphir. Cela entraîne une forte densité de dislocations émergentes à la surface, de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} [13]. Par conséquent, cette dernière limite les propriétés électriques du GaN.

Généralement, le saphir est un substrat avantageux pour les applications optiques, mais il n'est pas adapté aux contraintes de l'électronique de puissance.

Substrats en carbure de silicium 6H (6H-SiC) : Le carbure de silicium, en particulier le 6H-SiC, est l'un des substrats les plus étudiés pour la croissance du GaN. Les substrats en 6H-SiC présentent un faible désaccord de maille (3,4%) avec le GaN, ce qui favorise une

croissance de qualité. De plus, le 6H-SiC présente une très bonne conductivité thermique ($4,9 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et un coefficient de dilatation thermique ($4,46.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) très proche de celui du GaN ($5,59.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), ce qui contribue à assurer la fiabilité des structures. Cependant, l'épitaxie de GaN sur SiC nécessite l'utilisation de couches tampons en raison de la grande densité de défauts à l'interface SiC/GaN (10^8 à 10^{10} cm^{-2}) qui apparaissent à cause du mauvais mouillage entre le GaN et le SiC. Enfin, le SiC n'a finalement pas été retenu pour la production à cause de son coût élevé.

Substrats en silicium (Si) : Le silicium, caractérisé par son faible coût et sa disponibilité en grande quantité, est aujourd'hui utilisé comme substrat pour l'épitaxie du GaN. L'ajout d'une couche tampon (buffer) entre le Si et le GaN est primordial [13] afin d'assurer progressivement l'accord de maille et d'éviter la création de fissures et de dislocations émergentes [13]. Ces défauts sont à l'origine de la réaction du Si avec le précurseur de Ga. Ce dernier vient graver et faire fondre le Si à son contact lors de la croissance. En effet, lors de dépôt de GaN sur un substrat de Si, le précurseur TMGa (le tri-méthyl gallium) utilisé pour la croissance du GaN réagit avec la surface de Si et la grave.

La structure qui permet l'obtention de couches de GaN épitaxiées sur substrats Si avec le moins de dislocations et sans aucune fissure sur de larges surfaces est l'AlN combiné à des structures de compensations de contraintes (couches « tampon » ou « buffer »).

Substrats en nitrure de gallium (GaN) : Utiliser le GaN comme substrat serait le meilleur choix possible pour réaliser sa propre épitaxie. L'homoépitaxie est un moyen qui peut permettre de fabriquer des couches de GaN sans défauts. Elle consiste à faire croître une couche épaisse de GaN (environ $300 \mu\text{m}$) sur un substrat de GaN puis d'enlever ce dernier. Cette couche épaisse de GaN constitue alors un nouveau substrat d'épitaxie de GaN. Cette technique permet effectivement de réduire fortement la densité de dislocations et d'améliorer les performances électroniques et optiques du GaN. Les inconvénients de cette technique résident dans son coût de production très élevé ainsi que dans les limitations en termes de tailles disponibles, qui sont restreintes à 2 pouces.

1.2.3.2. Les défauts cristallins du GaN

L'hétéroépitaxie du GaN engendre une densité élevée de défauts dans le cristal et les couches créées. Parmi les défauts classiques observés, il y a les joints de grains, les domaines d'inversion, les fautes d'empilement, les dislocations et les nanotubes. Ils sont responsables de la dégradation des propriétés électriques du GaN. L'utilisation des couches tampon permet de réduire la densité de défauts, sans pour autant empêcher complètement leur apparition.

Les joints de grains : Les couches tampons épitaxiées sur substrat de silicium sont à l'origine de la création des joints de grains. Ces derniers sont créés par des grains lors de la croissance de la couche de GaN.

Les fautes d'empilement : Ce type de défauts se trouve généralement concentré proche de l'interface GaN/substrat. Ces défauts sont causés par des altérations ou des interruptions de l'empilement atomique lors de la croissance du GaN. Ils peuvent résulter de perturbations ou de discontinuités dans une ou plusieurs couches atomiques.

Les domaines d'inversion Les domaines d'inversion apparaissent lorsqu'une inversion locale de la polarité du GaN se produit. Ils peuvent avoir différentes causes, mais la principale est la richesse des zones amorphes en oxygène lors de l'épitaxie du GaN par MOCVD.

Les dislocations : Les dislocations sont les défauts les plus nombreux dans le GaN épitaxié sur silicium. Ce défaut est caractérisé par l'absence d'un ou plusieurs atomes conduisant à un défaut linéaire. Il existe trois types de dislocation dans les structures hexagonales : les dislocations coin, les dislocations vis et les dislocations mixtes [18].

Les dislocations de croissance apparaissant à la surface du GaN sont dites « dislocations émergentes ». Elles sont causées par deux facteurs principaux : la différence de paramètre de maille entre le substrat et la couche tampon, ainsi que la présence de joints de grain. La densité de dislocations dans les couches de GaN épitaxiées est liée à cette différence de paramètre de maille. En d'autres termes, lorsque le paramètre de maille du GaN diffère considérablement de celui du substrat, il en résulte généralement une densité élevée de dislocations dans le matériau. En effet, plusieurs études ont montré que la densité de dislocations du GaN épitaxié sur saphir est moins importante que celle sur silicium (10^8 cm^{-2} sur saphir contre 10^9 cm^{-2} sur silicium). De plus, dans le cas du GaN épitaxié sur Si, la densité de dislocations peut augmenter avec l'épaisseur de la couche tampon d'AlN et atteindre 10^{11} cm^{-2} [13].

Les nanotubes : Ce type de défaut est dû à un manque de matière dans la couche de GaN, tout comme dans le cas des dislocations. Mais il diffère de ces dernières par le fait que les défauts ne sont pas émergents. Les nanotubes sont de forme hexagonale (voir Figure 5) avec un diamètre supérieur à celui des dislocations vis (plusieurs nanomètres de diamètre).

Les défauts de ce type sont principalement causés par la présence d'impuretés d'oxygène lors de la croissance des couches de GaN. Des études menées par *Jones et al* [19] ont démontré que l'oxygène peut se lier aux lacunes de gallium présentes dans les dislocations vis, ce qui crée des défauts piégés dans le champ de contrainte (nanotubes). Ces nanotubes peuvent inhiber la propagation des dislocations vis, ce qui ralentit leur croissance. Donc, la présence

d'oxygène favorise la formation de nanotubes plutôt que la propagation régulière des dislocations à vis.

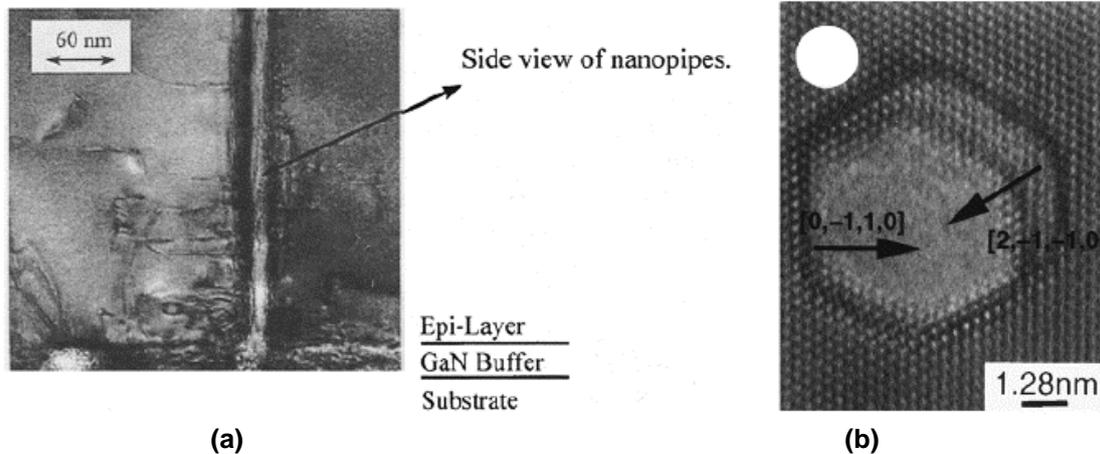


Figure 5 : Images TEM de nanotubes en (a) section transversale et (b) vue de surface de GaN sur substrat en saphir [13].

1.2.3.3. Les défauts engendrés par la gravure du GaN

J. Ladroue [18] a montré dans ses travaux que la gravure profonde du GaN révèle d'autres types de défauts. Ces défauts dépendent du type de support ou de masque utilisé pour la gravure. Trois régimes de défauts peuvent apparaître : le régime de cavités, le régime colonnaire ou le régime "White GaN".

Les cavités : Au-delà de 2 μm de profondeur gravée de GaN sur des support silicium ou quartz, *J. Ladroue* a observé par MEB des défauts ayant la forme de cavités sur la surface de GaN (voir Figure 6) [18]. Des analyses TEM ont montré que l'apparition des cavités hexagonales est reliée aux dislocations présentes dans les couches de GaN. En effet, des dislocations émergentes ont été observées sous chaque cavité. Ces cavités révélées par le traitement plasma lors de la gravure ont une densité comprise entre 10^6 et 10^7 cm^{-2} selon le type de GaN utilisé. Un autre défaut a été observé, il s'agit de petits dômes hexagonaux qui apparaissent rarement sur les surfaces. Ces défauts sont liés aux nanotubes créés durant l'épitaxie.

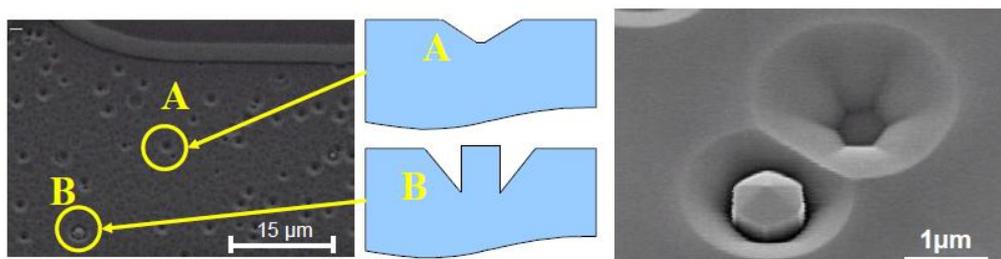


Figure 6 : Image MEB de défauts de type a) cavité et b) dôme apparent sur la surface du GaN après gravure en chimie Cl_2/Ar sur un substrat en silicium [18].

Les défauts colonnaires : Les deuxièmes défauts qui apparaissent sur les surfaces gravées sont de type « colonnaire » et sont représentés sur la Figure 7. Ils sont dus à un re-dépôt du matériau du masque de gravure, du support d'échantillon ou du tube en quartz ou en alumine des réacteurs de gravure. Cette hypothèse a été vérifiée dans le cas de masques métalliques en nickel [18].

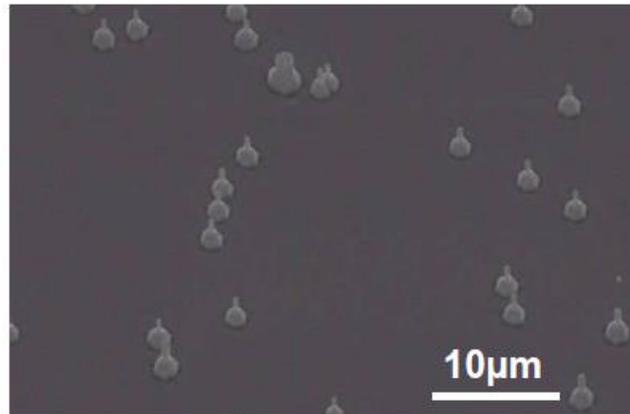


Figure 7 : Image MEB de défauts colonnaires sur la surface d'un échantillon de GaN gravé en chimie Cl_2/Ar sur un substrat de SiO_2 [18].

Ces défauts, d'après la référence [13], peuvent être également dus à l'utilisation d'un masque ou d'un support de SiO_2 . En effet, la formation de colonnes est liée à la présence d'espèces d'oxygène dans le plasma qui oxydent préférentiellement les dislocations émergentes. Leur gravure est plus lente que pour le reste de la couche, d'où l'apparition de défauts colonnaires.

Le « white GaN » : Le « white GaN » apparaît dans le cas d'une suroxydation de la surface durant la gravure. La suroxydation peut être obtenue par l'ajout d'oxygène dans la chimie de gravure et/ou l'utilisation d'un support de SiO_2 . La Figure 8 présente l'état de surface obtenu après une gravure sur support SiO_2 avec ajout d' O_2 [18].

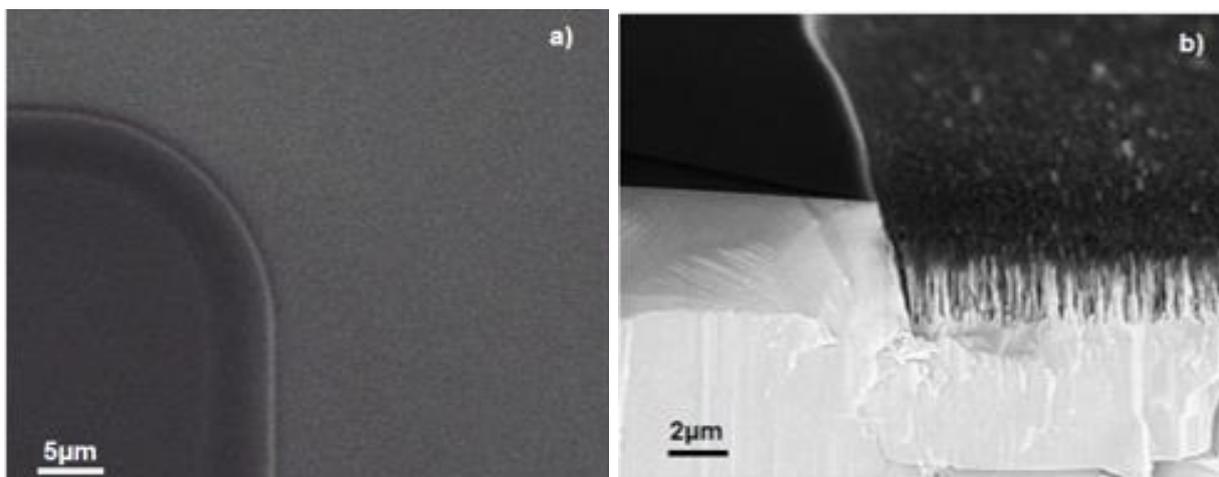


Figure 8 : Images MEB de « white GaN » produit après gravure de GaN sur substrat en SiO_2 [18].

1.3. HEMTs pour l'électronique de puissance

La demande de développement des dispositifs dans l'industrie de l'électronique de puissance ne cesse de croître. Cependant, les dispositifs de puissance en silicium ont atteint leurs limites théoriques. Pour pallier les limites du silicium, la communauté scientifique a exploré la possibilité d'utiliser des matériaux à large bande interdite tels que le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN).

Comparés au silicium, ces matériaux présentent des caractéristiques plus avantageuses, telles qu'une large bande interdite, un champ critique de claquage et une conductivité thermique élevés. La Figure 9 illustre les différentes propriétés de chaque matériau.

La grande bande d'énergie interdite et le champ électrique critique élevé permettent un fonctionnement à des tensions et des températures élevées. De plus, les taux de saturation élevés des électrons et leur grande mobilité permettent une fréquence de commutation élevée. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 9, le SiC est considéré comme le matériau le plus approprié pour les applications à haute température en raison de sa conductivité thermique élevée, qui lui permet de dissiper efficacement la chaleur générée lors du fonctionnement à des températures élevées. D'autre part, le GaN offre un avantage considérable par rapport au SiC grâce à la plus grande mobilité des électrons dans le gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG). Cet avantage se traduit notamment par une réduction de la taille du dispositif, ce qui permet d'atteindre une tension de claquage élevée tout en maintenant une faible résistance à l'état passant.

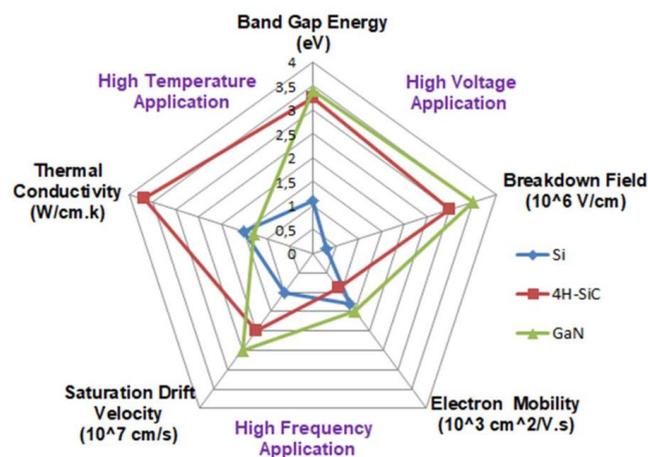


Figure 9 : Comparaison des principales propriétés des différents matériaux candidats pour une utilisation en électronique de puissance [14].

La Figure 10 présente les caractéristiques des matériaux ainsi que les applications pour les différents dispositifs de puissance. Alors que le GaN est plutôt adapté aux applications à haute

fréquence et à relativement faible puissance, le SiC est davantage orienté vers les applications à haute puissance et à faible fréquence.

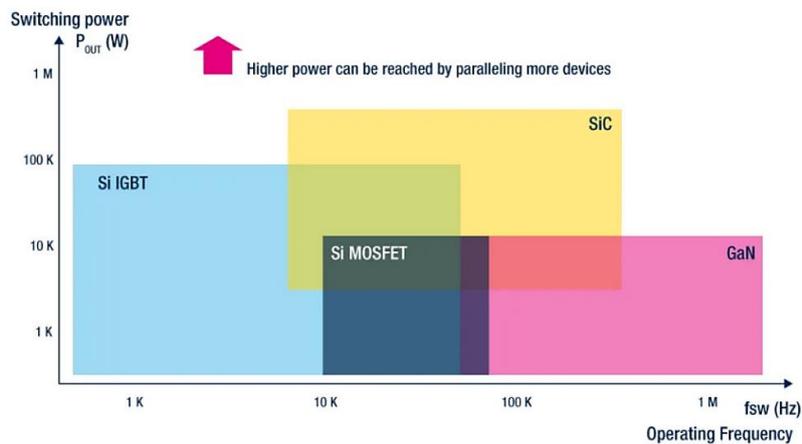


Figure 10 : Classification des dispositifs de puissance à base de silicium, SiC et GaN en fonction de la puissance et la fréquence de fonctionnement [20].

1.3.1. Structure de base du HEMT

Un transistor à haute mobilité électronique (HEMT) est un type de transistor à effet de champ qui présente une structure particulière appelée hétérojonction. Dans cette structure, deux couches de matériaux sont superposées, l'une étant mince et l'autre épaisse et ayant des bandes interdites et des champs de polarisation différents.

La couche mince est composée d'un matériau ayant une énergie de bande de conduction supérieure à celle du matériau utilisé pour la couche épaisse [10]. Cette configuration permet de créer un canal d'électrons conducteurs à haute concentration, connu sous le nom de gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG). Le 2DEG est situé à l'interface entre les deux couches et se caractérise par une très faible résistivité ou, en d'autres termes, une "grande mobilité des électrons." Il s'agit d'un canal conducteur qui permet au HEMT de fonctionner à des fréquences extrêmement élevées.

Un HEMT est essentiellement composé de trois éléments différents : le substrat, un matériau à grand gap, un matériau à petit gap, et trois contacts métalliques, dont deux contacts ohmiques (source et drain) permettant une connexion électrique avec le canal, et un contact Schottky (grille) établissant la commande.

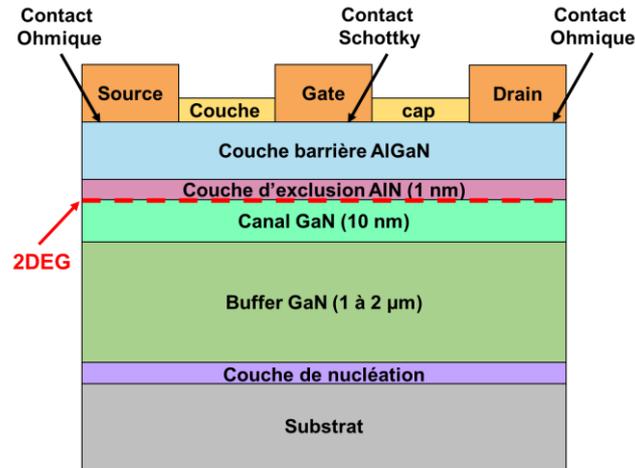


Figure 11 : Représentation de la section transversale d'un transistor conventionnel à haute mobilité électronique (HEMT) en AlGaIn/GaN.

Un HEMT a une structure épitaxiale composée de différentes couches empilées sur le substrat de croissance. La Figure 11 représente une épitaxie AlGaIn/GaN HEMT standard [10], [15].

- **Le substrat** est le fondement du procédé de croissance. Comme détaillé dans la section précédente (1.2.3.1.), l'épitaxie du GaN et par conséquent celle des HEMTs sont réalisables sur des substrats en silicium, saphir, carbure de silicium ou GaN. Bénéficiant des ressources déjà disponibles dans le domaine des LED, les premiers substrats étudiés ont été le carbure de silicium [21], [22] et le saphir [23], [24], [25]. Mais le développement de GaN sur silicium [26], [27] a été stimulé par l'industrie de la microélectronique, et en particulier l'électronique de puissance. La motivation principale réside dans la réduction des coûts lorsqu'on utilise des substrats à base de silicium.

Chaque couche de la structure a un rôle particulier :

- **La couche de nucléation** assure la transition cristalline entre le substrat et la couche tampon de GaN (buffer GaN). Cette couche permet la croissance d'une couche de GaN de meilleure qualité et la réduction des contraintes résultant du désaccord de mailles et de la différence de coefficient de dilatation thermique entre le GaN et différents types de substrats. Différents matériaux peuvent être utilisés pour former cette couche, notamment l'AlN, le GaN ou l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à faible taux d'aluminium.

- **La couche tampon de GaN**, également appelée buffer, est une couche essentielle pour la création du canal, qui a une épaisseur d'environ une dizaine de nanomètres et dans lequel le gaz bidimensionnel (2DEG) est confiné. La couche tampon de GaN doit être particulièrement épaisse (< 500 nm). En effet, plus cette couche est épaisse, plus elle est relaxée, ce qui permet de supprimer la polarisation piézoélectrique [10]. En effet, l'hétérojonction $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ crée une polarisation piézoélectrique en raison de la différence

de paramètre de maille entre les deux couches. La couche d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ subit une tension imposée par la couche de GaN, ce qui entraîne une accumulation de charges électriques ayant un impact sur le comportement du 2DEG dans la couche. Ces effets indésirables comprennent les interférences électriques, la dégradation des performances et la réduction de la mobilité des électrons.

La haute qualité cristallographique de cette couche est cruciale pour limiter les diffusions de dislocations et de la rugosité de surface, qui pourraient dégrader les performances et la fiabilité du transistor.

- **La couche d'exclusion AlN** est une couche assez fine, dont l'épaisseur est généralement inférieure à 2 nm. Son rôle est d'assurer un meilleur confinement des électrons et d'augmenter leur densité surfacique dans le gaz 2DEG [28]. Cette amélioration est possible grâce à son gap élevé (6,2 eV), plus large que celui de la couche barrière. La couche d'AlN permet ainsi de réduire la dispersion du gaz d'électrons dans la barrière et d'augmenter la mobilité des électrons en limitant les interactions entre les électrons du gaz 2DEG et les impuretés présentes dans la couche barrière.

- **La couche barrière** des HEMTs en GaN est généralement constituée d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Cette couche, conjointement avec le buffer GaN sous-jacent, forme l'hétérojonction responsable de la formation du gaz 2DEG à l'interface. La différence d'énergie de bande interdite entre la couche barrière et le canal de GaN entraîne une discontinuité de bandes, créant ainsi un puits bidimensionnel dans le canal. La densité d'électrons dans le gaz d'électrons 2D dépend du taux d'aluminium et de l'épaisseur de la couche barrière. Pour la croissance de la couche barrière, les conditions les plus favorables sont les suivantes : l'épaisseur de la couche doit être comprise entre 5 et 25 nm [29] et le taux d'aluminium ne doit pas dépasser les 30% [30].

Les hétérostructures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ actuelles ont une structure de base consistant en une couche barrière d' $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ épitaxiée sur GaN, d'une épaisseur de 20-30 nm. Pour une telle structure, une densité moyenne de gaz électronique 2D de $1,3 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ a été rapportée dans la littérature [29], [30], [31].

- Enfin, la **couche de cap**, généralement en GaN ou en SiN, a pour rôle de limiter l'oxydation de l'aluminium présent dans la couche barrière et de stabiliser les états de surface à l'origine de la dégradation des propriétés électriques des transistors en fonctionnement. Elle permet également de rehausser la hauteur de la barrière Schottky, réduisant ainsi les courants de fuite de surface à travers la grille [31],[32]. Cependant, une épaisseur trop importante du cap GaN peut entraîner une diminution de la densité des porteurs dans le canal. Ainsi, pour une performance optimale, l'épaisseur du cap doit être comprise entre 0,5 nm et 5 nm.

Comparé aux dispositifs à base de silicium, les dispositifs à base de GaN présentent cinq qualités principales : une résistance diélectrique exceptionnelle, une densité de courant élevée, une rapidité de commutation, une faible résistance R_{on} et la capacité de fonctionner à des températures élevées [10]. La valeur R_{on} dans un transistor HEMT correspond à la résistance entre le drain et la source pendant le fonctionnement (ON). Plus cette résistance est petite, plus la perte de puissance est faible. Les résistances R_{on} idéales de GaN, Si et SiC sont comparées en fonction de la tension de fonctionnement en Figure 12.

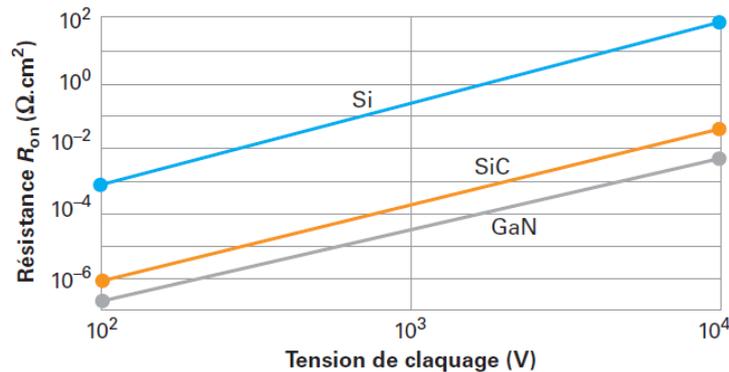


Figure 12 : Comparaison de la résistance R_{on} idéale du GaN, du Si et du SiC en fonction de la tension de claquage [10].

1.3.2. HEMT GaN Normally-off

Les HEMTs conventionnels sont par définition de type "normally-on", également appelés des HEMTs en déplétion (D-mode). Le terme "normally-on" fait référence au fait que ces transistors sont spontanément conducteurs en l'absence d'une polarisation de grille ($V_G=0$). Cela est dû à la formation spontanée du gaz 2DEG à l'interface barrière/tampon (ou canal). Ce type de transistors présente une tension de seuil négative ($V_{th} < 0$). Cela signifie qu'une tension V_G négative doit être appliquée à la grille pour dépléter le canal et bloquer le courant. La Figure 13 (a) présente un exemple de structure d'un HEMT conventionnel où les électrons du 2DEG sont générés à l'interface AlGaIn/GaN, permettant une conduction spontanée même en l'absence de tension de polarisation appliquée. Et la Figure 13 (b) schématise le diagramme de la bande de conduction d'une hétérostructure AlGaIn/GaN dans la région de la grille Schottky d'un HEMT conventionnel.

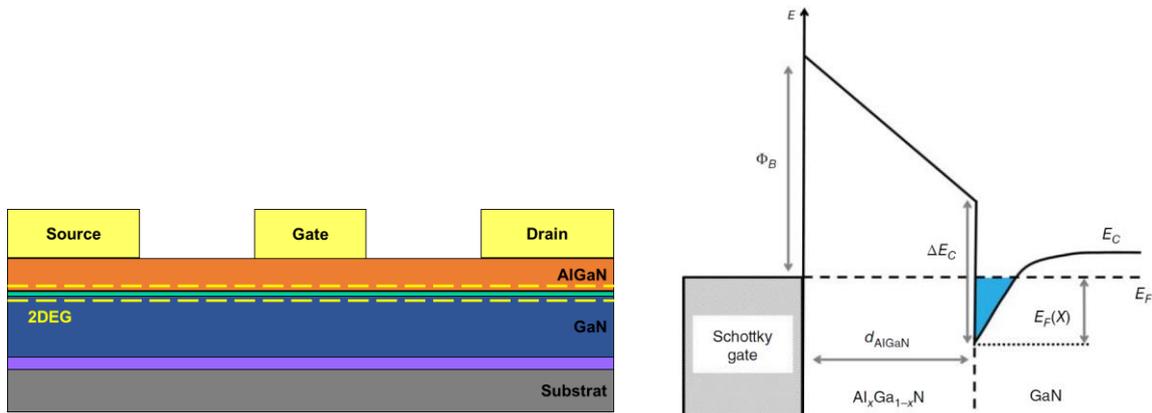


Figure 13 : (a) Représentation schématique d'un normally-on AlGaIn/GaN HEMT, et (b) Diagramme schématique de la bande de conduction d'une hétérostructure AlGaIn/GaN dans la région de la grille Schottky d'un HEMT [34].

Cependant, pour les applications de puissance, les HEMTs « normally-off » sont fortement recommandés pour les raisons de sécurité. En cas de défaillance de la commande de grille, le circuit s'ouvre et protège les circuits connectés à cette grille. La fabrication des HEMTs « normally-off » permet de simplifier l'architecture du circuit en supprimant le circuit de commande de grille indispensable au fonctionnement des transistors « normally-on ». Cela permet de réduire la taille, le coût et la consommation d'énergie [10].

Le transistor HEMT en mode enrichissement a été développé pour rendre la tension de seuil V_{th} du transistor positive et permettre ainsi une déplétion locale des électrons sous la grille en absence de tension de polarisation, c'est-à-dire pour bloquer le canal lorsque $V_G < 0$ et le rendre conducteur pour une tension V_G positive [11], [35], [36], [37]. Différentes architectures ont été proposées pour réaliser ce type de transistor :

- La première architecture, illustrée dans la Figure 14 (a) est le « recess » de grille (Gate recess). Cette approche implique la gravure sèche de la couche barrière d'AlGaIn située sous la grille avec un plasma ICP-RIE (typiquement un mélange Ar/Cl₂). Cette gravure réduit l'épaisseur de la couche barrière d'AlGaIn, ce qui diminue la concentration en porteurs 2DEG à l'interface et crée ainsi une région de déplétion. Cela entraîne un décalage de la tension de seuil vers les valeurs positives [34], [38], [39], comme le montre la Figure 14 (b) à travers le diagramme de bande de conduction de l'hétérostructure AlGaIn/GaN. De ce fait, la densité de gaz 2DEG est maintenue élevée dans les zones d'accès de source et de drain, et elle est réduite sous la grille.

Cependant, cette architecture présente un inconvénient majeur lié à la qualité de l'interface métal/AlGaIn, qui est fortement influencée par les conditions de gravure plasma. La qualité de cette interface joue un rôle important pour les caractéristiques du contact Schottky. Une

interface métal/AlGaN de mauvaise qualité peut entraîner une dégradation des caractéristiques du contact Schottky, en augmentant le courant de fuite de grille ou la résistance du transistor. En effet, la gravure par plasma peut générer des défauts dans les couches profondes en raison du contrôle nanométrique de l'épaisseur de la couche d'AlGaN gravée.

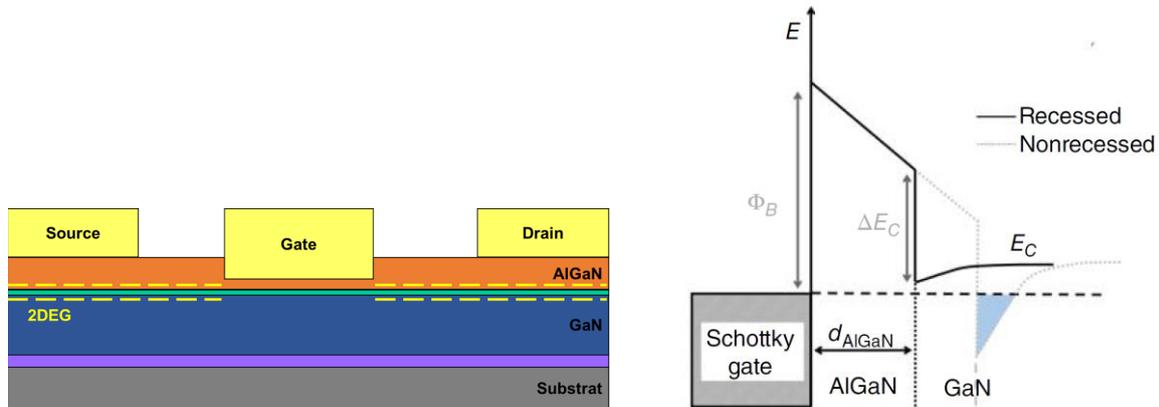


Figure 14 : (a) Représentation schématique d'un normally-off AlGaN/GaN HEMT réalisé par « recess » de grille, et (b) Diagramme de la bande de conduction de l'hétérostructure AlGaN/GaN sous la région de la grille avant (ligne pointillée) et après la récession (ligne continue) de la couche barrière [34].

- La deuxième architecture, appelée Transistor à injection de grille, consiste à modifier l'épitaxie en réalisant une croissance localisée d'une couche d'AlGaN dopée P sous la grille (voir Figure 15 (a)) [40], [41], [42]. Cette méthode permet l'injection des trous depuis le p-AlGaN vers l'hétérojonction AlGaN/GaN, ce qui induit un appauvrissement du canal 2DEG situé sous la grille. Par conséquent, la bande de conduction s'élève au-dessus du niveau de Fermi, comme le montre le diagramme de bande de la Figure 15 (b). Ce relèvement de la bande de conduction dans la région dopée p, sous la grille à l'interface AlGaN/GaN, permet le fonctionnement du transistor en mode « normally-off ».

La Figure 15 (b) illustre comment la présence de la couche p-AlGaN entraîne une augmentation du potentiel de barrière à l'interface p-AlGaN/barrière. Cette modification engendre un déplacement vers le haut de la bande d'énergie de conduction à l'interface barrière/canal, provoquant ainsi un décalage positif de la tension de seuil V_{th} .

L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle est difficile à réaliser car elle nécessite une reprise d'épitaxie localisée.

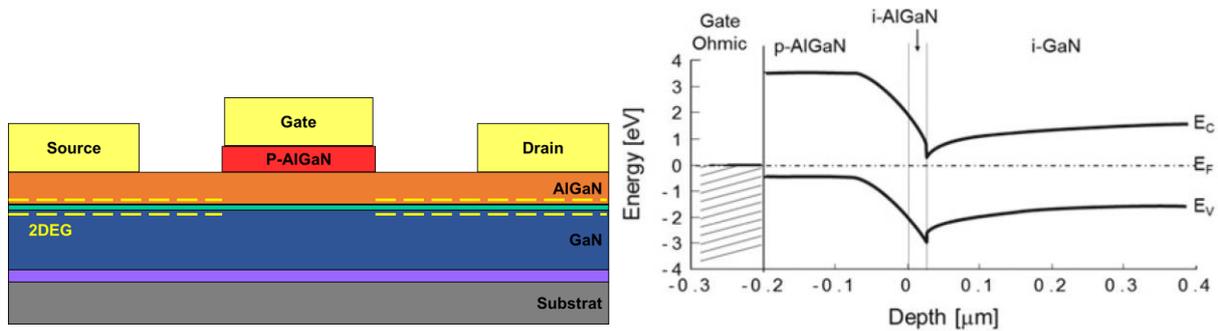


Figure 15 : (a) Représentation schématique d'un normally-off AlGaIn/GaN HEMT à grille p-AlGaIn, et (b) Diagramme de bande d'une hétérostructure p-AlGaIn/AlGaIn/GaN [41].

- La troisième technique consiste à réaliser une structure HEMT à grille p-GaN, comme illustré sur la Figure 16 (a). Elle permet d'appauvrir le gaz bidimensionnel en utilisant une grille GaN dopée p. Comme le présente Figure 16 (b), l'introduction de la couche p-GaN sur l'hétérostructure AlGaIn/GaN permet de relever la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi d'une énergie similaire à la bande interdite du GaN (3,4 eV), ce qui conduit à l'épuisement du 2DEG [34], [37], [43]. Ce relèvement est dû à la discontinuité de la polarisation entre la couche barrière d'AlGaIn et la couche p-GaN, qui crée une charge négative à l'interface p-GaN/AlGaIn.

Cependant cette approche présente l'inconvénient de devoir établir un compromis entre la tension de seuil et la résistance du canal en ajustant l'épaisseur et la concentration en Al dans la barrière AlGaIn, ainsi que la concentration en accepteurs dans la couche p-GaN. Ce compromis peut limiter les performances de ce type de HEMT.

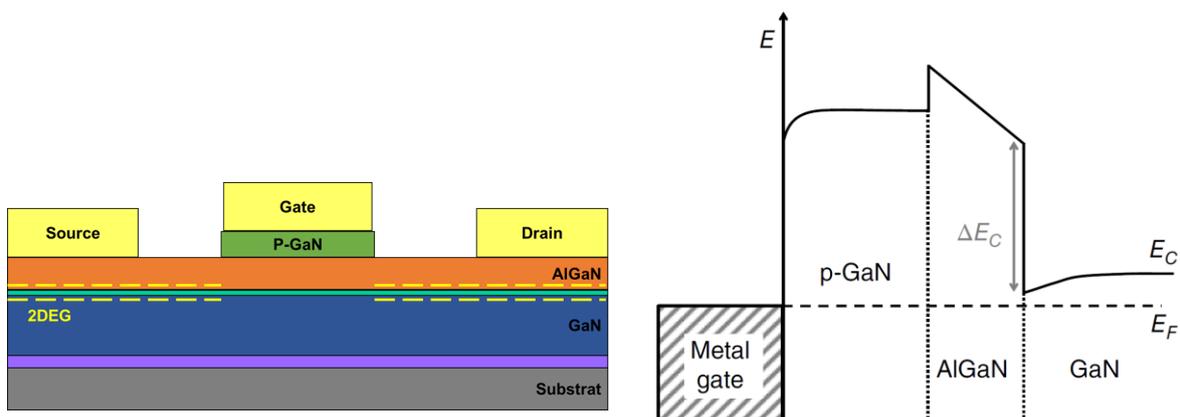


Figure 16 : (a) Représentation schématique d'un normally-off AlGaIn/GaN HEMT à grille p-GaN, et (b) Diagramme de bande d'une hétérostructure p-GaN/AlGaIn/GaN [34].

- La quatrième méthode est l'implantation de fluor, représentée sur la Figure 17(a). Elle consiste à traiter localement la barrière d'AlGaIn sous la grille par un plasma fluoré, tel que CF₄, avant le dépôt du matériau de l'électrode (gate). Lorsque le fluor capture un électron, il devient un ion négatif F⁻ chimiquement inerte. Ces ions F⁻ vont justement dépléter la zone du

canal (2DEG) sous la grille de ses électrons [34], [44], [45], [46], [47]. En effet, l'incorporation des ions F^- négatifs et immobiles dans la couche de barrière d'AlGaN entraîne une augmentation supplémentaire du potentiel de l'AlGaN, ce qui entraîne une élévation des bandes d'énergie dans la région du canal et conduit à l'épuisement du 2DEG. En conséquence, la tension de seuil V_{th} est déplacée positivement, basculant ainsi le transistor en mode enrichissement, comme illustré dans les diagrammes de bande de la Figure 17(b).

Le principal inconvénient de cette approche réside dans la stabilité des ions F^- dans la structure AlGaN/GaN. Ces ions F^- , susceptibles de se diffuser dans le matériau, ont la capacité d'interagir avec les atomes de l'AlGaN, entraînant ainsi des modifications indésirables de la structure cristalline, principalement par la création de lacunes, en particulier du type Ga [48], [49], [50]. De telles altérations pourraient engendrer des perturbations dans les propriétés électriques et mécaniques de cette couche.

Par conséquent, d'un point de vue fonctionnel, cette dégradation peut affecter les performances du HEMT AlGaN/GaN "normally-off". Il est également à noter que la présence de défauts dans la couche pourrait amplifier la diffusion du fluor. Des études ont démontré qu'un recuit après un traitement par un plasma fluoré d'un HEMT AlGaN/GaN "normally-off" assure une stabilité à des températures de 200 °C pour plus de 80 jours [51], grâce à la capacité du recuit à annihiler les lacunes de type Ga.

La stabilité du fluor au sein des hétérostructures AlGaN/GaN dépend de plusieurs facteurs, dont le post-recuit, la distribution des lacunes de type Ga et la présence de défauts étendus. Par conséquent, cela rend difficile de prédire avec précision le comportement du fluor dans cette structure. Ainsi, il est donc nécessaire de mener des études plus approfondies pour évaluer la durabilité à long terme et les effets potentiels de cette dégradation sur le fonctionnement du dispositif.

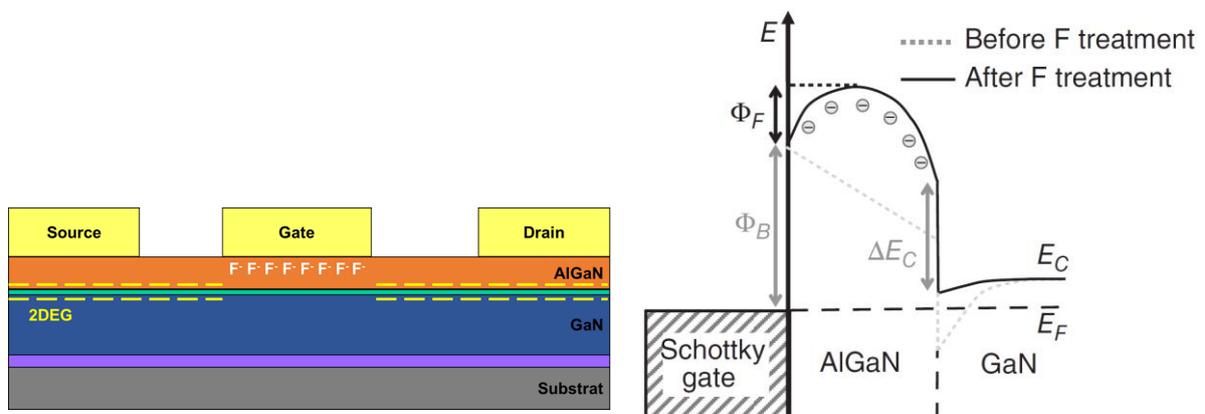


Figure 17 : (a) Représentation schématique d'un normally-off AlGaN/GaN HEMT réalisé par l'implantation de fluor, et (b) Diagrammes de la bande de conduction d'une structure HEMT fluorée (ligne continue) et de l'hétérostructure AlGaN/GaN avant l'implantation de fluor (ligne pointillée) [34].

- La dernière structure, appelée « Recessed Hybrid MISHEMT », est obtenue par une gravure complète de la barrière AlGa_N, suivie de la gravure partielle du GaN. Cette région gravée est ensuite recouverte d'un diélectrique et d'une électrode grille. La Figure 18 présente un schéma de cette structure, ainsi que le diagramme de bande de conduction dans la région gravée sous la grille. Cette gravure entraîne une coupure physique du 2DEG (voir la Figure 18 (a)) et résultant en un « normally-off » HEMT. Par conséquent, une polarisation positive doit être appliquée à la grille afin d'accumuler une charge négative dans la région gravée et permettre la conduction entre les électrodes source et drain. L'inconvénient de cette approche est que la gravure peut entraîner une dégradation du matériau lors de la conception et donc réduire la mobilité des électrons dans le canal sous la grille.

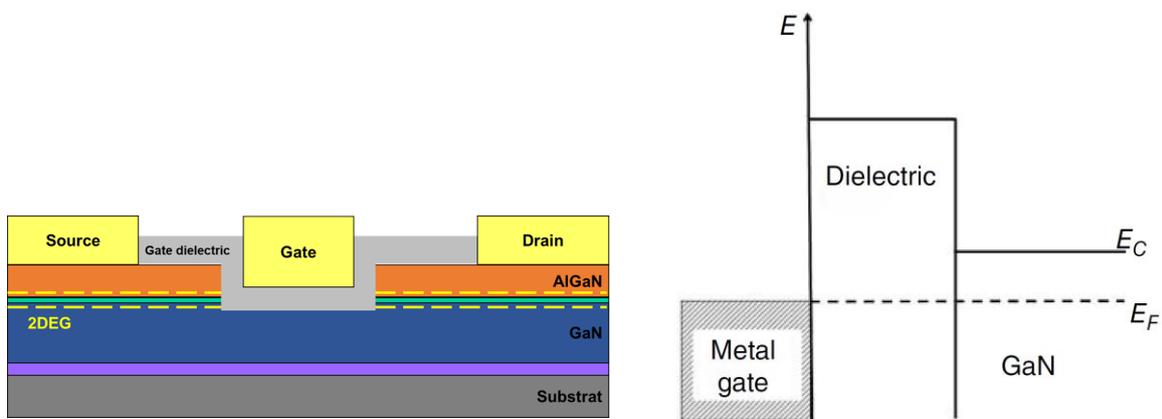


Figure 18 : (a) Représentation schématique d'un normally-off AlGa_N/Ga_N « recessed Hybrid MISHEMT », et (b) Diagramme de la bande de conduction dans la région « recessed-gate » [34].

Dans le cadre de cette thèse, l'architecture du normally-off AlGa_N/Ga_N HEMT que nous cherchons à produire est « recessed Hybrid MISHEMT » qui implique la gravure totale de la barrière AlGa_N suivie de la gravure partielle du GaN pour couper physiquement le 2DEG (voir Figure 18 (a)). Cette architecture permet d'utiliser des structures présentant des concentrations et mobilités élevées de porteurs dans le 2DEG sans altérer le V_{th} .

1.4. Les plasmas

Le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux, connu sous le nom « plasma » est un gaz partiellement ou totalement ionisé. La soumission d'une énergie suffisante au gaz permet d'arracher les électrons des atomes ou des molécules constituant le gaz. Ce phénomène appelé ionisation permet la création d'espèces chargées positivement et parfois négativement dans le plasma. Le plasma est donc constitué d'électrons, d'ions et de neutres (atomes, molécules, radicaux libres) caractérisés par un comportement collectif. La charge électrique globale du plasma est quasiment neutre.

Dans les années 1920, le physicien Irving Langmuir est à l'origine du terme "plasma" après avoir observé une certaine analogie de comportement avec le plasma sanguin. L'une des caractéristiques qui fait la spécificité d'un plasma par rapport à un gaz est liée aux interactions coulombiennes entre les particules chargées.

Les plasmas naturels sont très répandus dans l'univers, représentant plus de 99 % de toute la matière visible (principalement dans les étoiles). Par contre, ils sont plus rares sur notre planète, et nous pouvons les voir uniquement à travers les aurores boréales, les éclairs ou les flammes. Les plasmas que nous observons au quotidien sont néanmoins des plasmas artificiels créés en général pour répondre à des besoins industriels. Ils sont aussi bien générés à pression basse que haute.

La génération d'un plasma nécessite un apport d'énergie suffisant pour ioniser le gaz. Cette énergie peut provenir du chauffage du gaz ou sous forme d'électricité (décharge électrique) ou de lumière (laser).

Nous pouvons classer les plasmas en fonction de leur pression, de leur densité en espèces chargées, de leur degré d'ionisation et de leur température électronique. Cette classification nous permet de distinguer trois catégories de plasma.

- Les plasmas chauds, fortement ou totalement ionisés, se caractérisent par des températures électronique et ionique extrêmement élevées. Leur densité varie selon les conditions, allant de 10^{14} à 10^{16} particules par m^3 dans la couronne solaire et pouvant atteindre 10^{20} particules par m^3 dans des applications industrielles telles que la fusion nucléaire.
- Les plasmas thermiques en équilibre thermodynamique local sont fortement ionisés, avec des densités allant de 10^{14} à 10^{19} cm^{-3} . Ce type de plasma est le plus souvent réalisé à pression atmosphérique.
- Les plasmas froids sont hors équilibre thermodynamique. Ils sont caractérisés par un faible taux d'ionisation et une densité électronique typique comprise entre 10^8 et 10^{13} cm^{-3} [52]. Ce type de plasma est généralement obtenu à basse pression, mais il peut être produit à pression atmosphérique à travers des barrières diélectriques (DBD) [53] ou des micro-décharges dont la densité électronique est plus importante, de l'ordre de 10^{14} - 10^{15} cm^{-3} [54], [55], [56]. Ces plasmas ont une contribution importante dans la conception de circuits intégrés et de micro-processeurs dans le domaine de la microélectronique.

Les procédés de gravure développés au cours de cette thèse sont réalisés avec des plasmas froids à basse pression.

1.4.1. Plasmas basse pression et caractéristiques

Les plasmas à basse pression sont générés dans des enceintes sous vide, où la pression est maintenue à des valeurs très inférieures à la pression atmosphérique grâce à un système de pompage. La formation et le maintien de ce type de plasma nécessitent l'application continue d'une source d'énergie électrique.

Les électrons libres présents dans le gaz sont accélérés lorsqu'un champ électrique est appliqué. Cela leur permet d'entrer en collision avec les espèces présentes dans le gaz. Ce qui conduit à leur excitation, leur dissociation et/ou leur ionisation.

Les sources d'énergie électrique permettent l'excitation des électrons peuvent être continues (DC) ou alternatives (AC) à des fréquences dans les gammes des micro-ondes (MW) et des radiofréquences (RF). Dans le domaine de microélectronique, les plasmas RF sont les plus utilisés puisqu'ils permettent la réalisation de procédés sur tout type de substrats (conducteurs, semi-conducteurs et isolants). La fréquence la plus utilisée (13,56 MHz) est comprise entre la fréquence plasma électronique (f_{pe}) et la fréquence plasma ionique (f_{pi}), soit les deux fréquences propres du plasma. Elles sont définies par les équations suivantes :

$$f_{pe,i} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_{e,i} e^2}{m_{e,i} \epsilon_0}} \quad (1)$$

Avec $n_{e,i}$ la densité électronique ou ionique, $m_{e,i}$ la masse de l'électron ou de l'ion, ϵ_0 la permittivité du vide et e la charge de l'électron ou de l'ion.

À une fréquence de 13,56 MHz, les ions sont sensibles au champ électrique moyen, contrairement aux électrons qui, en raison de leur faible masse, suivent les variations instantanées du champ électrique.

De plus, les électrons, beaucoup plus mobiles que les ions, atteignent les parois beaucoup plus rapidement que les ions suite à l'allumage du plasma. Les parois non reliées à un potentiel donné se portent à un potentiel dit flottant (V_f). Cela entraîne la formation d'une région de charge positive entre le plasma et la paroi appelée gaine. Un potentiel plasma apparaît pour maintenir la quasi-neutralité du plasma. Celle-ci n'est pas assurée dans la gaine. Le plasma conserve sa neutralité à condition que le potentiel du plasma (V_p) soit supérieur au potentiel flottant (V_f). La Figure 19 présente un schéma des profils de densité et de potentiel du plasma à l'interface plasma/parois.

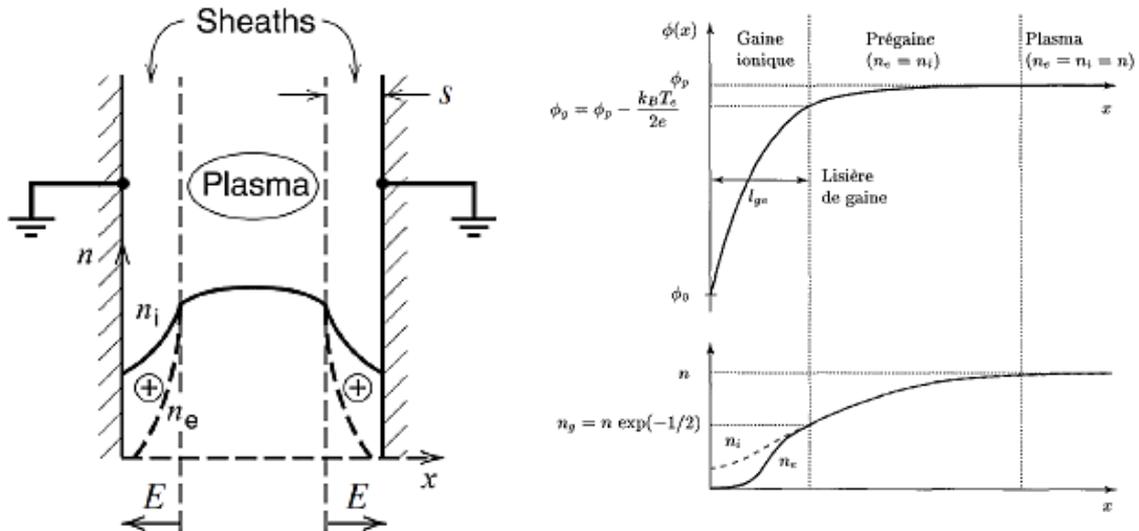


Figure 19 : Représentation des profils des densités électronique et ionique et du potentiel après la formation de gaine à l'interface plasma/paroi [52], [57].

En effet, l'introduction de toute surface dans un plasma permet la formation d'une gaine à l'interface plasma/surface. Cela est particulièrement avantageux en terme de traitement des matériaux. En fait, les ions subissent une accélération à cause du champ électrique formé à l'intérieur des gaines, entraînant un bombardement de la surface. L'équation 2 exprime ainsi la différence de potentiel à l'intérieur des gaines.

$$V_s = V_f - V_p = -kT_e \ln\left(\frac{m_i}{2\pi m_e}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Avec m_e et m_i sont la masse de l'électron et la masse de l'ion, T_e la température électronique et k la constante de Boltzmann. Ici, kT_e est exprimé en Volt.

La gaine doit être non-collisionnelle, autrement dit, son épaisseur doit être largement inférieure au libre parcours moyen des collisions entre ions et neutres, pour que cette différence de potentiel traduise l'énergie des ions en sortie du plasma. Ceci est valable en particulier dans les plasmas à basse pression dans lesquels l'épaisseur de la gaine est beaucoup plus faible que le libre parcours moyen entre deux collisions ion-neutre.

La taille de la gaine est une fonction de la longueur de Debye. Cette dernière est exprimée par l'équation ci-dessous :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} \quad (3)$$

Il est possible de polariser le porte-substrat dans le but d'augmenter l'énergie des ions participant au bombardement d'un substrat. Généralement, une puissance RF est appliquée au porte-substrat via une boîte d'accord. Cette dernière assure à la fois l'accord d'impédance

entre le générateur RF et le plasma et le rôle de capacité de blocage, permettant la création d'une tension d'auto-polarisation négative (V_{bias}). Comme le montre la Figure 20 (a), les électrons vont charger cette capacité lors de la première période d'excitation. Cependant, les ions auront besoin de plus de temps pour pouvoir neutraliser cette charge pendant l'alternance suivante, et jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, le signal RF se décalera vers les tensions négatives. Par conséquent, les ions subissent une accélération due à la différence de potentiel de $V_p - V_{bias}$.

La Figure 20 présente les premières oscillations RF du porte-substrat jusqu'à l'établissement de la tension d'auto-polarisation (a) et (b) montre le régime d'auto-polarisation une fois établi.

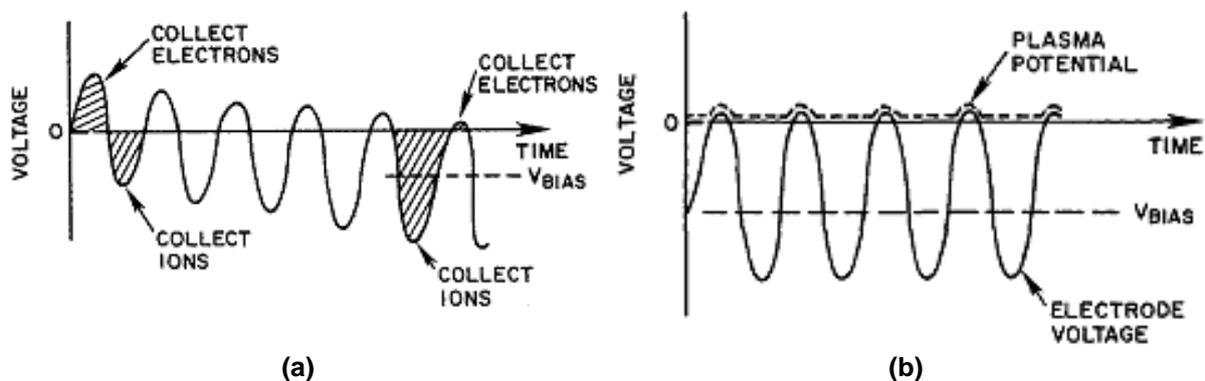


Figure 20 : Représentation des courbes de potentiels (a) des premières oscillations RF du porte-substrat, et (b) après l'établissement du régime d'auto-polarisation [58].

Les ions bombardent alors la surface du substrat avec l'énergie moyenne suivante :

$$E_i = e(V_p - V_{bias}) \quad (4)$$

La tension d'auto-polarisation peut dépendre de plusieurs paramètres, y compris la puissance RF appliquée au porte-substrat, sa surface, la fréquence d'excitation utilisée et la pression de création du plasma.

1.4.2. Gravure par plasma

La gravure par plasma, également appelée « gravure sèche », est l'élément indispensable de nombreux procédés de fabrication en microélectronique. Au-delà de l'amélioration des performances des composants électroniques, elle permet de réduire considérablement leurs coûts de production. Cette technique permet la gravure avec précision de petits motifs sur de grands substrats. La gravure par plasma permet également de réaliser des structures avec un rapport d'aspect élevé.

Pour les matériaux dont la gravure humide est difficile, et parfois impossible, comme le GaN, le recours à la gravure par plasma est une approche particulièrement pertinente.

1.4.2.1. Les grandeurs caractéristiques de la gravure

L'étude de la gravure nécessite la détermination de certaines grandeurs utilisées comme indicateurs de la qualité des procédés développés.

A. La vitesse de gravure moyenne

La vitesse de gravure moyenne correspond au rapport de la profondeur du motif gravé sur la durée de la gravure. La vitesse de gravure instantanée varie en fonction du rapport d'aspect et peut évoluer lors du procédé.

B. La sélectivité

La sélectivité est définie comme étant le rapport entre la vitesse de gravure du substrat et celle du masque. Elle permet de déterminer la nature du masque à utiliser et son épaisseur. Une forte sélectivité est requise pour le maintien de l'intégrité des motifs durant toute la durée du procédé.

C. Le degré d'anisotropie

La géométrie du profil de gravure est représentée par le degré d'anisotropie A . Ce paramètre est défini comme suit :

$$A = 1 - \frac{V_{GL}}{V_{GH}} \quad (5)$$

Avec V_{GH} la vitesse de gravure verticale et V_{GL} la vitesse de gravure latérale.

La gravure est isotrope dans le cas où $A = 0$ et anisotrope dans le cas où $A = 1$.

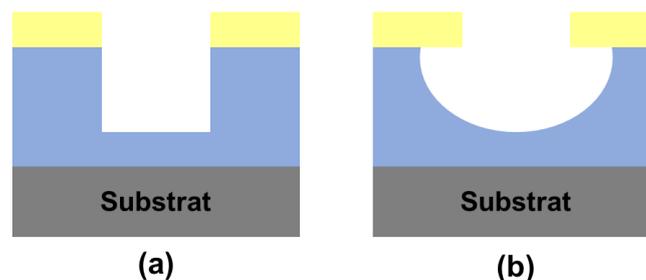


Figure 21 : Illustration du profil de gravure, (a) profil isotrope, et (b) profil anisotrope.

D. La pente

Dans le cas d'une gravure parfaitement anisotrope, la pente du profil de gravure est verticale et donc, l'angle entre le fond de la gravure et la paroi est de 90° . Si ce n'est pas tout à fait le cas, on parle de pente positive pour un angle inférieur à 90° et négative dans le cas d'un angle supérieur à 90° .

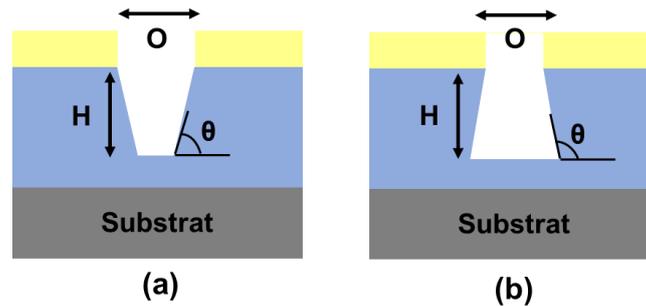


Figure 22 : Illustration de la pente du profil de gravure, (a) profil positif ($\theta < 90^\circ$), et (b) profil négatif ($\theta > 90^\circ$).

E. Le rapport d'aspect

Le rapport d'aspect est défini comme le rapport de la profondeur gravée H sur l'ouverture du profil O.

F. Le taux d'ouverture

Le taux d'ouverture correspond au rapport entre les surfaces gravées et celles protégées par un masque.

G. L'uniformité

Le procédé est dit uniforme lorsque le profil gravé est répété sur toute la surface du substrat. Ce point est plutôt crucial pour un procédé industriel car toutes les puces, qu'elles soient au milieu ou au bord du substrat, doivent être identiques.

1.4.2.2. Les mécanismes de gravure

A. La gravure physique

La pulvérisation est un mécanisme de gravure physique. Les particules chargées, généralement des ions, peuvent éjecter des atomes d'une surface. Ces ions peuvent être accélérés lorsqu'ils entrent dans la gaine et acquièrent de l'énergie. Puis ils bombardent la surface provoquant la pulvérisation des atomes en surface. Cela se fait par le transfert de leur énergie cinétique aux atomes, ce qui provoque des collisions en cascade. Ces collisions entraînent l'éjection d'atomes de la surface cible, qui se redéposent dans l'enceinte du réacteur. Le taux de pulvérisation (Y), représente le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Il est calculé par la formule suivante [52]:

$$Y \propto \Phi_i (\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{\text{seuil}}}) \quad (6)$$

Avec Φ_i le flux d'ions, E_i l'énergie des ions et E_{seuil} l'énergie minimum requise pour arracher un atome de la surface du substrat.

La pulvérisation ne peut se produire si l'énergie de l'ion incident est inférieure à l'énergie seuil. Cependant, d'autres mécanismes peuvent se manifester. Par exemple, les ions incidents peuvent entraîner une restructuration de la surface et favoriser le retrait des produits de gravure.

B. La gravure chimique

La gravure chimique est réalisée par des radicaux créés dans le plasma par des mécanismes de dissociation. Ces espèces neutres diffusent de manière isotrope et sont adsorbées en surface avec laquelle elles peuvent réagir, permettant la formation d'espèces volatiles. Ce type de gravure possède un caractère non directionnel, ce qui rend les profils obtenus par cette méthode, isotropes. Cependant, la gravure chimique peut limiter ou amplifier ce caractère isotrope, selon les plans cristallins du matériau. Cette méthode peut être très sélective en fonction des matériaux utilisés (substrat et masque). La vitesse de gravure peut être considérablement élevée en raison du flux important de réactifs vers le substrat dans ces procédés. Cependant, la vitesse de gravure est généralement limitée par les réactions complexes qui se produisent à la surface et qui entraînent la formation des produits de gravure. La chimie (le gaz) à utiliser pour la gravure doit donc être adaptée au matériau.

C. La gravure RIE

La gravure ionique réactive, ou RIE, est une combinaison de gravure chimique et physique. La gravure physique résultant du bombardement ionique favorise l'adsorption d'espèces réactives en brisant les liaisons sur la surface. Elle permet également la désorption des produits de gravure.

La gravure RIE présente un effet de synergie lorsque les deux mécanismes de gravure présentés précédemment sont combinés. Cette expérience a été réalisée pour la première fois sur du silicium par *J. Coburn* et *H.F. Winters* qui ont montré que l'augmentation de la vitesse de gravure en combinant les deux mécanismes physique et chimique était largement supérieure à celle obtenue par la simple addition des vitesses de gravure en isolant chaque mécanisme indépendamment [59]. La Figure 23 montre que la vitesse de gravure du Si a été multipliée par un facteur de 10 comparé à celles des deux méthodes séparément. De plus, cette technique permet de combiner la forte anisotropie du bombardement ionique avec la bonne sélectivité de la gravure chimique.

Cette technique de gravure est devenue indispensable en microélectronique pour les avantages qu'elle permet.

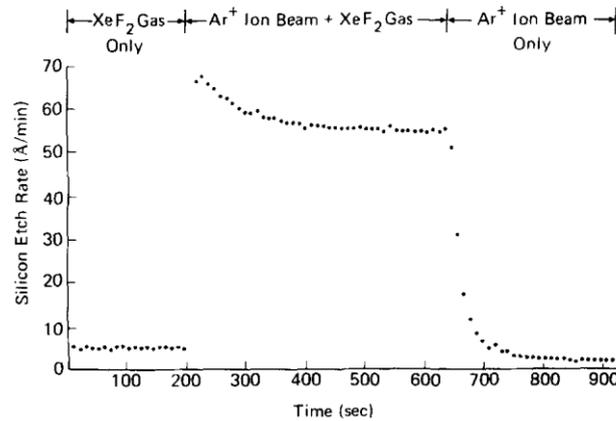


Figure 23: Représentation de l'effet de synergie entre la gravure chimique par le XeF_2 et le bombardement ionique par un faisceau d'ion Ar^+ pour un substrat de silicium [59].

1.4.3. Gravure couche par couche atomique (ALE)

La gravure par couche atomique, ou ALE (Atomic Layer Etching), est un procédé de gravure avancée qui permet une gravure uniforme, un contrôle fin de la profondeur et la limitation de l'endommagement de la surface et des dégradations induites dans les matériaux.

1.4.3.1. Principe de l'ALE

L'ALE est un procédé cyclique qui permet la gravure d'un matériau couche atomique par couche atomique. Comme schématisé en Figure 24 (a), chaque cycle est composé de deux étapes idéalement auto-limitantes, séparées par une étape de purge et qui se répète autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la profondeur désirée soit atteinte. La première étape de chaque cycle modifie la surface du matériau sur une monocouche et la seconde étape grave sélectivement cette couche modifiée.

Il existe quatre différents mécanismes de modification de la surface, comme montré sur la Figure 24 (b) : modification par chimisorption, dépôt, conversion ou extraction.

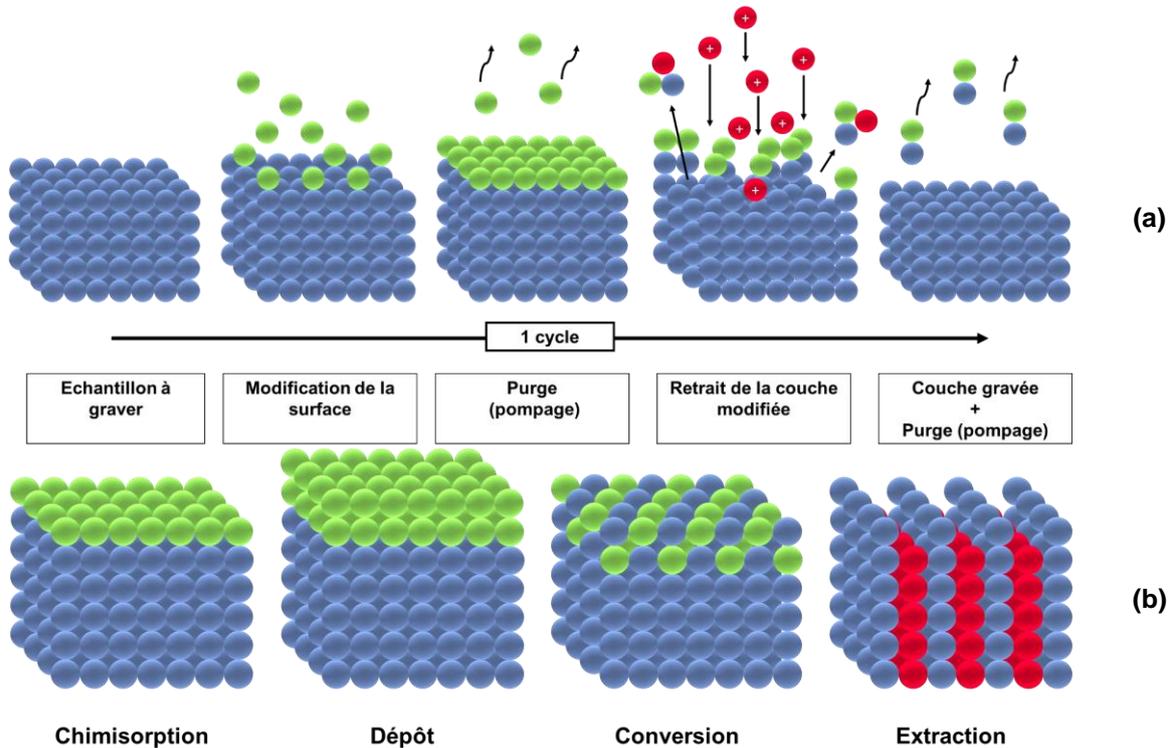


Figure 24 : Illustration (a) du procédé ALE, (b) des différents mécanismes de modification de la surface.

Le but de l'étape de modification est de former une couche superficielle mince et réactive avec une énergie de liaison de surface plus faible que celle du matériau non modifié et qui peut être retirée sélectivement lors de l'étape suivante. Généralement, les processus par chimisorption et par dépôt sont les plus utilisés pour activer la surface.

La modification par chimisorption permet la formation d'une couche réactive par adsorption de radicaux à la surface du matériau. Cette étape peut être auto-limitante. L'étape de retrait fournit l'énergie nécessaire pour former des produits de gravure volatils et ainsi retirer la couche modifiée. Dans l'industrie des semi-conducteurs, les radicaux réactifs sont formés en phase plasma.

En ALE, la chimisorption peut être remplacée par une étape de dépôt en phase plasma. Cette étape n'est pas autolimitante et sa durée doit donc être contrôlée au mieux. Par exemple, dans le cas de SiO_2 , le dépôt d'une couche fluorocarbonée fournit les espèces fluorées et carbonées pour graver la surface de SiO_2 lors de l'étape de retrait.

Le troisième mécanisme, la conversion de la surface, ou la modification en profondeur, se réalise par incorporation et par réaction chimique d'espèces réactives, comme par exemple l'oxygène. Cela revient dans ce cas à oxyder l'extrême surface du matériau.

La méthode de modification par extraction est différente des trois autres approches mentionnées. Elle est souvent utilisée pour les matériaux composés constitués d'éléments

différents, tels que les alliages. Pour un procédé ALE où l'étape de modification se fait par extraction, l'un des éléments qui composent l'alliage est retiré de manière préférentielle de la surface lors de l'étape d'extraction, tandis que l'autre élément est retiré lors de l'étape de retrait suivante.

L'étape de retrait, seconde étape du cycle ALE, permet de retirer la couche modifiée en apportant l'énergie suffisante pour qu'elle désorbe du substrat. Il existe trois façons de retirer la couche modifiée. La méthode la plus courante est le bombardement ionique. Il s'agit le plus souvent d'un plasma de gaz rare (comme l'argon) dont les ions de faible énergie permettent le retrait de la couche modifiée. Ce mécanisme est autolimitant si l'énergie des ions est suffisamment faible pour ne retirer que la couche chimiquement modifiée, mais insuffisante pour graver (par pulvérisation) les sous couches du matériau. Par conséquent, cela conduit à un processus très anisotrope. Les deux autres méthodes sont des approches isotropes, par exemple la désorption thermique qui se produit lorsque l'énergie cinétique des atomes de surface vibrant dépasse l'énergie de liaison de surface et subissent une sublimation. Pour le retrait par réaction chimique, le plasma peut être utilisé pour dissocier les gaz en radicaux réactifs qui sont adsorbés en surface et forment des espèces volatiles. Par exemple, la fluoration du Si réduit l'énergie de liaison de la surface et produit des espèces SiF_4 qui désorbent [60].

1.4.3.2. Caractéristiques

A. Etude de synergie

Le test de synergie consiste à s'assurer que les deux étapes principales, l'étape de modification et l'étape de retrait, ne gravent pas le matériau lorsqu'elles sont effectuées séparément l'une de l'autre. En pratique, il pourrait y avoir une certaine gravure dans les étapes individuelles, mais cette vitesse de gravure doit être négligeable par rapport à la vitesse de gravure lorsque les deux étapes sont combinées [61]. En ALE, on peut définir la synergie par le paramètre suivant [61] :

$$ALE\ Synergy\ (\%) = \frac{EPC - (\alpha + \beta)}{EPC} \cdot 100 \quad (7)$$

EPC (Etch per cycle) : épaisseur gravée par cycle

α : épaisseur gravée lors de l'étape de modification

β : épaisseur gravée lors de l'étape de retrait

B. Le scan en énergie

Le scan en énergie consiste à déterminer l'épaisseur gravée du matériau en fonction de l'énergie des ions (ou la tension d'auto-polarisation) pendant l'étape de retrait. Généralement, on peut observer 3 régimes en fonction de l'énergie.

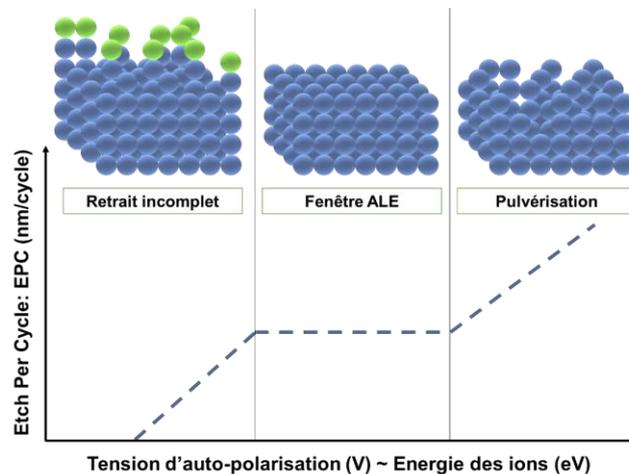


Figure 25 : Illustration du scan en énergie pour l'étape de retrait d'ALE.

Dans le premier, nommé « Retrait incomplet » en Figure 25, l'énergie de bombardement ionique est insuffisante pour retirer complètement la couche modifiée. L'EPC augmente donc en fonction de l'énergie jusqu'à un plateau correspondant au second régime. A ce stade, l'énergie appliquée permet de retirer seulement la couche modifiée, sans pulvériser le matériau non modifié. Tant que le seuil de pulvérisation de ce dernier n'est pas atteint, l'EPC reste constant et, dans ces conditions, l'étape de retrait est auto-limitante. Cette fenêtre en énergie correspond à ce qu'on appelle la fenêtre ALE que le scan en énergie permet de déterminer. Le troisième régime débute au-delà d'une énergie seuil pour laquelle le substrat est pulvérisé par le bombardement ionique. L'étape de retrait n'est donc pas auto-limitante.

C. L'autolimitation du procédé ALE (SLE)

En ALE, les étapes de modification et de retrait sont censées être auto-limitantes pour garantir une vitesse de gravure constante, la maîtrise de l'épaisseur gravée par cycle et une bonne uniformité.

L'autolimitation correspond à la saturation de la variation d'épaisseur en fonction de la durée de chaque étape. Ainsi, lors de l'étape de modification, cela signifie que l'épaisseur modifiée va se stabiliser à une ou quelques monocouches. Rappelons que cette étape n'est pas nécessairement auto-limitante, comme par exemple dans le cas du dépôt. Dans ce cas, nous parlerons de « quasi-ALE ». En revanche, l'étape de retrait est auto-limitante si le procédé se situe dans le deuxième régime du scan en énergie. Dans ces conditions, la gravure s'arrête

lorsque la couche modifiée est complètement gravée, l'énergie du bombardement ionique étant insuffisante pour sur-graver le substrat.

1.5. Gravure du GaN

1.5.1. Gravure du GaN en procédé continu

Le nitrure de gallium GaN fait l'objet de nombreuses recherches pour l'électronique de puissance ainsi que pour l'optoélectronique. C'est pourquoi il est important de maîtriser la gravure par plasma de ce matériau et de l'AlGaN également.

Les systèmes de gravure plasma haute densité, comme les ICP et les ECR sont les plus utilisés pour la gravure du GaN. Ils permettent des vitesses de gravure élevées et des profils anisotropes [62].

1.5.1.1 Plasmas chlorés

Les chimies plasma à base de chlore représentent un bon choix pour la gravure sèche du GaN car le produit de gravure chloré GaCl_3 est beaucoup plus volatil que le produit de gravure fluoré GaF_3 caractérisé par une température d'ébullition de 1000 °C à pression atmosphérique [63]. Pour améliorer les profils, des mélanges de gaz contenant du Cl_2 sont habituellement utilisés. Le rapport des débits de gaz est alors un paramètre critique de la gravure [62] car il joue aussi bien sur la vitesse de gravure que l'état de la surface après gravure. Les chimies les plus utilisées pour la gravure sèche du GaN et AlGaN sont : Cl_2/Ar [62], [64], [65], [66], [67] et $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ [63], [64], [68].

A. Plasmas de Cl_2/Ar

La gravure du GaN par plasma Cl_2/Ar a été étudiée par plusieurs équipes telles que [62], [64], [65], [67]. Dans cette partie, l'influence de différents paramètres sera présentée : la pression, les ratios de gaz, la puissance RF.

a. Effet de la pression sur la vitesse de gravure

Rawal et al [62] ont étudié la gravure du GaN en Cl_2/Ar et ont montré que, dans leurs conditions, la vitesse de gravure augmente progressivement avec la pression. Cette augmentation est principalement due à l'augmentation de la concentration d'espèces réactives de chlore qui favorise la composante chimique de la gravure. En revanche, la rugosité de la surface augmente avec la pression, ce qui serait dû, selon les auteurs, à la diminution du libre parcours moyen des ions, ce qui entraîne une diminution de la composante de pulvérisation lorsque la pression augmente. De plus, cette augmentation de rugosité est peut-être un effet

de micro-masquage qui se produit à haute pression. Une mesure de la tension de polarisation en fonction de la pression a été réalisée, et les résultats ont montré que la tension DC augmente avec la pression pour une puissance RF maintenue constante. Cette observation explique cet effet de micro-masquage.

Sheu et al [65] ont également constaté que la vitesse de gravure du GaN augmente en fonction de la pression de 2 à 7 mTorr dans un plasma de Cl_2/Ar . Selon les auteurs de [65], l'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la tension de polarisation DC et par conséquent de l'énergie de bombardement ionique. Cependant, les auteurs de [65] ont observé une saturation de la vitesse de gravure à partir de 7 mTorr. Ce phénomène, selon les auteurs de [62], [65], est dû à la désorption par pulvérisation des espèces réactives avant leur réaction avec la surface du GaN.

b. Effet des ratios de gaz sur la vitesse de gravure

Rawal et al [62] ont montré que la vitesse de gravure augmente avec le pourcentage de Cl_2 dans un plasma Cl_2/Ar , ce qui est principalement dû à l'augmentation de la densité des radicaux de chlore dans le plasma. Cependant, un excès d'ajout de Cl_2 (plus de 60 %) conduit à une diminution de la vitesse de gravure à cause de la présence des résidus de produits de gravure qui restent sur la surface. Ces produits de gravure empêchent les nouvelles espèces incidentes de réagir, saturant ainsi le processus de gravure.

Par ailleurs, *Lee Y.H. et al* [64] ont étudié l'effet du pourcentage d'argon dans la chimie Cl_2/Ar pour deux pressions, 10 et 30 mTorr. Ils ont constaté que l'augmentation du pourcentage d'argon à 10 % accroît la vitesse de gravure du GaN, principalement en raison de l'augmentation de la densité des radicaux Cl. Des mesures ont révélé que l'ajout d'argon réduit généralement la densité des radicaux de chlore, à l'exception d'un léger accroissement près de 10% d'argon. Par ailleurs, l'augmentation de la densité totale d'ions positifs observée suite à l'augmentation du pourcentage d'argon ajouté n'a pas eu d'effet sur la vitesse de gravure du GaN. Ces résultats suggèrent que les réactions chimiques entre les radicaux de chlore et le matériau GaN sont un facteur déterminant dans la vitesse de gravure du GaN. En revanche, les profils de gravure sont moins verticaux que ceux obtenus par Cl_2 pur mais avec des parois latérales assez lisses. Au-delà de 10%, la vitesse de gravure diminue et les profils de gravure deviennent moins verticaux avec des parois latérales plus rugueuses, ce qui est lié probablement à l'érosion accrue du masque.

Dans leur étude, *Sheu et al* [65] ont examiné l'effet du ratio de débit du mélange Cl_2/Ar dans un plasma Cl_2/Ar sur la gravure du GaN. Ils ont constaté que la vitesse de gravure du GaN augmente lorsque le ratio de débit Cl_2/Ar augmente. Selon ces auteurs, cette augmentation de

la vitesse de gravure peut être attribuée à une augmentation du bombardement ionique. En effet, les mesures de polarisation DC ont révélé une augmentation de celle-ci avec l'augmentation du ratio de débit du mélange Cl_2/Ar . Cette augmentation de la polarisation DC indique une intensification du bombardement ionique, ce qui permet un retrait plus efficace des produits de gravure.

Les différences dans les conditions expérimentales, telles que la puissance RF et la pression, utilisées dans chaque étude, expliquent les conclusions divergentes entre elles. Ces variations entraînent des différences dans les conditions de plasma et de bombardement ionique.

c. Effet de la puissance RF appliquée au porte-substrat

L'effet de la puissance RF appliquée au porte-substrat a également été étudié par *Rawal et al* pour un plasma Cl_2/Ar [62]. Leurs expériences montrent que la vitesse de gravure augmente avec la puissance RF. Cette tendance s'explique par une gravure physique (bombardement ionique) plus importante, à une puissance RF plus élevée. Cette augmentation accélère les réactions chimiques à la surface, favorisant ainsi la désorption des produits de gravure. De plus, des analyses du taux de pulvérisation ont révélé que ce dernier augmente avec la puissance RF grâce à l'augmentation de l'énergie des ions. Cela suggère la présence d'un mécanisme induit par les ions en plus de la forte contribution de composante de gravure chimique due aux radicaux Cl. De plus, l'augmentation de l'énergie des ions améliore la pulvérisation physique et contribue à la rupture des liaisons Ga-N. En revanche, rien n'a été mentionné sur la pulvérisation du matériau à une telle puissance.

De plus, une puissance RF élevée permet d'améliorer l'anisotropie des profils gravés et diminuer la rugosité de la surface, ce qui est probablement dû, d'après [62], à un équilibre entre la désorption des produits de gravure par bombardement ionique et la protection de la surface par les produits de gravure dans ce régime à basse pression.

Sheu et al [65] ont également examiné l'influence de la puissance RF sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma Cl_2/Ar . Ils ont constaté que la vitesse de gravure est quasi-constante pour des puissances RF de 100 à 200 W, puis augmente abruptement par la suite. Cette augmentation est principalement due à l'effet du bombardement ionique. Ce résultat suggère la présence d'un seuil d'énergie ionique permettant le retrait des produits de gravure par pulvérisation [65].

Ce paramètre a également été étudié par *Frye et al* [67] dans un plasma de Cl_2/Ar . Ils ont également observé que la vitesse de gravure du GaN augmente avec la puissance RF appliquée au porte-substrat pour deux températures de substrat différentes (50 °C et 200 °C).

La vitesse de gravure à 200 °C est légèrement élevée que celle à 50 °C. Les auteurs ont rapporté que, à faible puissance RF (> 100 W), la gravure est principalement chimique, tandis que, à mesure que la puissance RF augmente, la gravure devient plus physique [67].

d. Effet de la puissance ICP

Sheu et al [65] ont étudié l'effet de la puissance ICP sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma de Cl₂/Ar. Ils ont observé que l'augmentation de la puissance ICP de 400 W à 600 W permet une augmentation de la vitesse de gravure. Cependant, l'augmentation de la puissance ICP au-delà de 600 W entraîne une diminution de la vitesse de gravure. De plus, une augmentation de la puissance ICP entraîne une diminution de la tension de bias (énergie des ions) à puissance bias constante. Cela suggère que, pour les puissances ICP inférieures à 600 W, la vitesse de gravure est limitée par la réaction chimique, c'est-à-dire que la vitesse de gravure augmente avec l'augmentation de la densité du plasma, indépendamment de la diminution de l'énergie des ions [65].

Frye et al [67] ont constaté le même phénomène en variant la puissance ICP de 300 W à 2000 W dans un plasma de Cl₂/Ar pour deux températures différentes (50 °C et 200 °C). Ils ont observé que la vitesse de gravure du GaN augmente avec la puissance ICP jusqu'à 1000 W. Cette augmentation est attribuée à un flux plus élevé d'ions et/ou de radicaux à la surface. Cependant, une diminution de la vitesse de gravure a été constatée à partir d'une puissance ICP de 1500 W, probablement en raison de la diminution de l'énergie ionique associée aux tensions de bias mesurées à ces puissances ICP.

B. Plasmas de Cl₂/BCl₃/Ar

Pearton et al [63] ont mené une étude sur la gravure du GaN en utilisant la chimie Cl₂/BCl₃/Ar. Ils ont analysé les paramètres du plasma tels que la pression, la tension d'auto-polarisation et la puissance ICP. Les auteurs [63] ont constaté que la vitesse de gravure du GaN augmente avec la pression, puis diminue lorsque la pression atteint des valeurs élevées. Ils ont expliqué l'augmentation initiale de la vitesse de gravure par la limitation de la vitesse de réaction chimique due au flux des espèces réactives à basse pression. En revanche, ils ont attribué la diminution de la vitesse de gravure soit à de faibles densités de plasma (ions ou radicaux neutres), soit au redépôt ou à la formation de polymères à la surface du substrat.

Par ailleurs, *Pearton et al* [63] ont observé que la vitesse de gravure augmente avec la tension d'auto-polarisation (énergie ionique). Selon eux, cette augmentation est due à la désorption des produits de gravure de la surface, ainsi qu'à la rupture plus efficace des liaisons Ga-N. De plus, ils ont remarqué que la vitesse de gravure du GaN augmente avec la puissance de la

source. Cela s'explique par l'augmentation des concentrations d'espèces réactives à des puissances ICP élevées, ce qui renforce la composante chimique de la gravure et l'augmentation du flux ionique.

C. Mélanges plasma chloré/fluoré

a. Effet de l'ajout d'autres gaz sur la vitesse de gravure

Oubensaid et al [69] ont mené une étude pour évaluer l'effet de l'ajout de SF₆ au plasma SiCl₄ sur la vitesse de gravure du GaN. Ils ont constaté que la vitesse de gravure du GaN par plasma SiCl₄ est relativement lente dans leurs conditions expérimentales. Cependant, ils ont observé qu'en ajoutant un débit de SF₆ compris entre 15 et 25 sccm au plasma de SiCl₄, la vitesse de gravure a augmenté d'un facteur 2,8 [69]. *Karouta et al* [70] ont expliqué cette augmentation par le fait que dans le cas d'un mélange SiCl₄/SF₆, les produits de gravure GaCl₃ et NF₃ sont plus volatils que le NCl₃. En revanche, l'ajout d'un débit de 50 sccm de SF₆ a entraîné une vitesse de gravure nulle [69]. La diminution de la vitesse de gravure au-delà de 25 sccm de SF₆ peut être expliquée par deux raisons complémentaires. D'une part, une augmentation de la concentration en SF₆ dans le plasma peut consommer des radicaux de chlore par la formation de S₂Cl₂ [71], entraînant une diminution de la concentration en Cl ; d'autre part, la formation du composé non volatil GaF₃ peut empêcher la gravure en cas de débit élevé de SF₆.

Pour un plasma de Cl₂/Ar, *Shul et al* [72] ont étudié l'effet de l'ajout de SF₆ à ce plasma sur la vitesse de la gravure du GaN dans un réacteur ICP pour une pression et des puissances ICP et RF constantes. Ils ont observé que la vitesse de gravure diminue avec l'ajout de SF₆. Cette diminution, selon les auteurs [72] est peut-être due à la diminution de la concentration de Cl, qui est consommé par le soufre présent dans le SF₆.

Shul et al [72] ont également étudié l'effet du SF₆ ajouté au plasma BCl₃/Ar. Ils ont constaté que la vitesse de gravure a augmenté lorsque le pourcentage de SF₆ ajouté à cette chimie a été augmenté jusqu'à 20 %, puis a fortement diminué pour des pourcentages plus élevés. *Shul et al* [72] ont lié ce changement au fait que, pour de faibles concentrations de SF₆, ce dernier améliore la dissociation de BCl₃ et, par conséquent, la vitesse de gravure augmente. Cependant, pour des pourcentages plus élevés de SF₆ (> 20 %), le soufre consomme les radicaux de Cl, ce qui entraîne une réduction de leur concentration et, par conséquent, une diminution de la vitesse de gravure.

N. Gosset [13] a étudié l'effet de l'ajout de gaz fluorés dans la chimie Cl₂/Ar sur la gravure profonde du GaN dans un réacteur plasma ICP. Il a montré que l'ajout de CHF₃ au plasma de Cl₂/Ar n'a pas affecté la vitesse de gravure et cela de jusqu'un taux de 7 %. Cette observation

a été expliquée par la capacité du CHF_3 à graver également le GaN, ce qui compense la perte des espèces chlorées. Cependant, l'ajout d'un taux plus élevé de CHF_3 engendre une réduction de la vitesse de gravure. L'ajout de CHF_3 au plasma de Cl_2/Ar permet d'améliorer l'état de la surface gravée en réduisant les défauts surfaciques tels que la densité et le diamètre des cavités qui se forment au cours des longs procédés de gravures par plasma Cl_2/Ar .

Dans un second temps, l'ajout de plus de 7 % de SF_6 au plasma Cl_2/Ar a causé une forte chute de vitesse de gravure de GaN. Cette chute de vitesse s'est accompagnée d'une surface gravée sans aucun défaut, mais uniquement sur une faible épaisseur. Selon l'auteur [13], cette diminution de vitesse de gravure est due à la diminution de la densité de chlore avec l'augmentation du taux de SF_6 , ainsi qu'à la formation d'une couche $\text{Ga}_x\text{N}_y\text{F}_z$ résultant de la réaction entre le fluor et le GaN. Des analyses XPS ont confirmé cette hypothèse par la détection de fluor sur les surfaces gravées.

b. Effet de la pression sur la vitesse de gravure

L'effet de la pression sur la vitesse de gravure a été étudié par *Oubensaid et al* [69]. Ils ont montré que pour un plasma de $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$ la vitesse de gravure diminue avec l'augmentation de la pression de 1 à 2 Pa. Selon les auteurs [69], cette diminution est due à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des radicaux de chlore pour des pressions plus élevées.

D. Mélanges plasma à base de gaz chlorés et d'azote

a. Effet des ratios de gaz sur la vitesse de gravure

L'effet de l'ajout de N_2 au plasma SiCl_4 a été étudié par *Oubensaid et al* [69]. Ils ont montré que la vitesse de gravure de GaN est multipliée par un facteur de 4 lorsque 17 % de N_2 a été ajouté au plasma de SiCl_4 . Et elle a atteint une valeur maximale pour 44 % de N_2 . Le plasma SiCl_4/N_2 s'avère efficace pour augmenter la vitesse de gravure. L'augmentation de la vitesse de gravure du GaN est attribuée à l'augmentation de la densité de radicaux du chlore dans le plasma parce que l'addition de N_2 pourrait diminuer la recombinaison de Cl avec SiCl_x , ce qui a été confirmé par des mesures par spectrométrie de masse.

Pour un plasma de Cl_2/Ar , *Shul et al* [72] ont examiné l'effet de l'ajout de N_2 sur la vitesse de la gravure du GaN dans un réacteur ICP. En maintenant une pression et des puissances ICP et RF constantes, les auteurs ont observé que la vitesse de gravure diminuait avec l'ajout de N_2 . Selon *Shul et al* [72], cette diminution est attribuée à une réduction de la densité de Cl à mesure que le pourcentage de N_2 ajouté augmentait.

Dans leur étude, *Paramanik et al* [73] ont analysé l'effet de différentes chimies à base de Cl_2 sur la vitesse de gravure du GaN. Les résultats ont montré que la vitesse de gravure du GaN

était plus faible avec un plasma de Cl_2/N_2 qu'avec un plasma de Cl_2/Ar . Selon les auteurs, cette différence de vitesse de gravure pourrait être attribuée à la différence du taux de pulvérisation (Y), étant donné que la masse de N_2^+ est inférieure à celle de Ar^+ .

Les auteurs [73] ont également noté que l'ajout de l'argon dans le mélange Cl_2/N_2 permettait d'augmenter la vitesse de gravure, mais celle-ci restait inférieure à celle obtenue avec un plasma de Cl_2/Ar . Cette augmentation est liée à l'augmentation de la densité d'ions, due à l'ionisation de Penning [73].

L'effet de l'ajout de N_2 dans un plasma BCl_3/Ar a été également étudié par *Shul et al* [72]. Les auteurs ont constaté que la vitesse de gravure augmente jusqu'à 40 % de N_2 ajouté à la chimie et diminue brusquement à des pourcentages plus élevés. Selon les auteurs [72], l'augmentation de la vitesse de gravure pour 40 % de N_2 ajouté à BCl_3/Ar pourrait être due à une meilleure dissociation du BCl_3 par N_2 permettant d'augmenter la densité de radicaux de Cl et d'ions de Cl.

b. Effet de la pression sur la vitesse de gravure

Oubensaid et al [69] ont mené une étude sur l'impact de la pression sur la vitesse de gravure du GaN en utilisant un procédé à base de plasma SiCl_4/N_2 , la pression a été variée de 1 à 2 Pa avec un pas de 0,1 Pa. Leurs résultats ont montré que la vitesse de gravure diminue lorsque la pression augmente de 1 à 2 Pa et que la pression optimale est de l'ordre de 1 Pa. Cette diminution est due à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des radicaux de chlore à des pressions plus élevées.

Sheu et al [65] ont étudié l'effet de la pression dans un plasma de Cl_2/N_2 sur la vitesse de gravure du GaN dans un réacteur ICP. Ils ont observé une augmentation de la vitesse de gravure avec la pression, suivie d'une diminution à des pressions élevées. De plus, ils ont constaté que la tension de polarisation DC augmente avec la pression appliquée. Selon les auteurs de [65], l'augmentation de la vitesse de gravure peut être attribuée à l'augmentation de la tension de bias et, par conséquent, à l'augmentation des énergies de bombardement ionique. Cependant, la diminution de la vitesse de gravure pour des pressions plus élevées est attribuée à la faible densité de plasma. Cette diminution de densité est causée par l'augmentation de la tension de polarisation, qui peut résulter d'une recombinaison accrue par collision, réduisant ainsi la densité du plasma à des pressions plus élevées. De plus, cette diminution peut également être due à la désorption des espèces réactives du plasma par pulvérisation avant leur réaction la surface du GaN [65]. L'effet de la pression sur la gravure du GaN a été également étudié par *Paramanik et al* [73] dans un plasma de $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$. Ils ont

constaté que la vitesse de gravure diminue lorsque la pression augmente. La tendance de la variation de la vitesse de gravure avec la pression observée dans cette étude diffère de celle rapportée par *Sheu et al* [65]. La vitesse de gravure du GaN augmente souvent avec l'augmentation de la pression jusqu'à un certain point, puis diminue [63], [65], [72].

D'après *Paramanik et al* [73], cette diminution de la vitesse de gravure pourrait être attribuée à la perte d'énergie ionique résultant des collisions dans la gaine. Par conséquent, malgré une augmentation du flux ionique à des pressions élevées, l'énergie moyenne des ions qui bombardent le substrat diminue, ce qui entraîne une vitesse de gravure plus faible.

c. Effet de la puissance ICP sur la vitesse de gravure

Paramanik et al [73] ont étudié l'influence de la puissance ICP sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma de $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$. Ils ont observé une augmentation de la vitesse de gravure avec l'augmentation de la puissance ICP appliquée. Les auteurs ont expliqué ce résultat par l'augmentation des flux d'ions, ce qui a été démontré théoriquement *Despiau-Pujo et al* [74] et *Tinck et al* [75]. Selon les simulations réalisées, les flux d'ions subissent une augmentation considérable avec la puissance source, tandis que le flux de radicaux Cl, qui est toujours supérieur de plusieurs ordres de grandeur aux flux d'ions, reste relativement constant.

Sheu et al [65] ont étudié l'effet de la puissance ICP sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma de Cl_2/N_2 . Ils ont constaté que le comportement de gravure des plasmas de Cl_2/N_2 est similaire à celui des plasmas de Cl_2/Ar , décrit précédemment (voir section 1.5.1.1.A.d.). Cependant, ils ont observé des vitesses de gravure légèrement supérieures dans les plasmas Cl_2/N_2 par rapport aux plasmas de Cl_2/Ar , ce qui peut être attribué à un effet de bombardement ionique plus prononcé dû à une polarisation DC plus élevée.

d. Effet de la puissance RF sur la vitesse de gravure

Dans leur étude, *Sheu et al* [65] ont examiné l'effet de la puissance RF sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma de Cl_2/N_2 . Ils ont remarqué que la vitesse de gravure du GaN augmente d'une manière linéaire avec la puissance RF appliquée, ce qui est attribué à une énergie ionique plus élevée. De plus, ils ont souligné que la chimie Cl_2/N_2 génère des ions ayant des énergies suffisamment élevées pour permettre l'élimination de produits de gravure moins volatils ou une rupture plus efficace des liaisons.

Paramanik et al [73] ont étudié l'influence de la puissance RF sur la vitesse de gravure du GaN dans un plasma de $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$. Ils ont constaté que la vitesse de gravure augmente avec la puissance RF appliquée au porte-substrat. Cette augmentation est due à une augmentation

du taux de pulvérisation (Y) pour des énergies ioniques plus élevées, ainsi qu'à une amélioration de la désorption des produits de gravure.

1.5.1.2 Plasmas fluorés

L'utilisation de plasmas fluorés pour la gravure du GaN reste relativement limitée par rapport aux plasmas à base de chlore, principalement en raison de la création du produit de gravure non volatil, le GaF_3 . Les plasmas fluorés ont été plutôt ajoutés aux plasmas chlorés pour améliorer la gravure en générant certains produits volatils à des proportions spécifiques, comme présenté dans la section 1.5.1.2.C.

Parmi les plasmas à base de fluor utilisés dans le procédé de gravure du GaN, on trouve notamment le SF_6 [76], [77], ainsi que les mélanges SF_6/Ar et SF_6/N_2 [78]. Dans cette section, l'impact de la vitesse de gravure est étudié en fonction de différents paramètres tels que le débit de gaz, la puissance RF et la durée de gravure.

A. Plasmas de SF_6

a. Effet de la puissance RF/ tension d'auto-polarisation

Basak et al [76] ont été les premiers à étudier la gravure RIE du GaN/Si par le plasma de SF_6 . Leur étude a montré que la vitesse de gravure augmente progressivement avec la tension d'auto-polarisation de 250 V à 400 V. Cette augmentation de la vitesse de gravure est due à la prédominance de la composante physique dans ces conditions. Les auteurs [76] suggèrent que le mécanisme fondamental de ce phénomène est probablement la formation de composés volatils NF_x et de composés non volatils GaF_x , dont le retrait est optimisé grâce à la composante physique (pulvérisation) du procédé de gravure.

Cependant, aucune gravure n'a été observée à des tensions de bias inférieures à 250 V. Les auteurs [76] ont attribué cela à la présence d'une couche d'oxyde en surface, qui nécessite une énergie ionique plus élevée pour son retrait.

L'influence de la puissance RF sur la vitesse de gravure RIE du GaN par le plasma de SF_6 a été examiné par *Khan et al* [77], dans le contexte de la fabrication de LED. Les auteurs ont constaté une augmentation de la vitesse de gravure avec l'augmentation de la puissance RF. Cependant, aucune interprétation n'a été donnée quant à cette observation.

b. Effet du débit de SF_6

L'influence du débit de SF_6 sur la vitesse de gravure a également été étudiée par *Basak et al* [76]. Pour une pression et une tension d'auto-polarisation constantes, ils ont observé une augmentation de la vitesse de gravure en fonction du débit de SF_6 . Cependant, aucune explication n'a été fournie à ce sujet.

B. Plasmas de SF₆/Ar et SF₆/N₂

Sreenidhi et al [78] ont étudié les mélanges SF₆/Ar et SF₆/N₂, évaluant leur impact sur la vitesse de gravure en analysant l'effet de la durée de gravure ainsi que des proportions de gaz présentes dans ces mélanges..

a. Effet de la durée de gravure

Sreenidhi et al [78] ont constaté que l'épaisseur gravée du GaN augmente de manière linéaire avec le temps de gravure, que ce soit avec SF₆/Ar ou avec SF₆/N₂. Ils ont également observé que la vitesse de gravure est 56% plus élevée supérieure dans le cas du plasma SF₆/Ar par rapport à celui du plasma SF₆/N₂. Cela est principalement dû à une pulvérisation accrue provoquée par les ions d'argon, plus lourds que les ions de N₂ [78]. L'argon permet un retrait plus efficace de l'espèce non volatil GaF_x formé lors du procédé avec le SF₆, améliorant ainsi la vitesse de gravure.

b. Effet des ratios de gaz sur la vitesse de gravure

L'impact des ratios de N₂ et d'argon dans les mélanges SF₆/Ar et SF₆/N₂ a également été étudié par *Sreenidhi et al* [78]. Ils ont observé qu'en maintenant un débit total constant, la vitesse de gravure augmente à mesure que le pourcentage d'argon ou de N₂ dans le mélange augmente. Une chute drastique de la vitesse de gravure a été observée dans le cas de SF₆/Ar lorsque la concentration d'argon atteint des valeurs élevées (Ar > 87,5 %). Selon les auteurs [78], cette diminution est due à la réduction de la concentration de SF₆ associée à l'augmentation de l'argon, étant donné que le débit total est maintenu constant. Cette réduction impact la formation de GaF_x.

Cela montre clairement que la gravure du GaN ne dépend pas uniquement de la composante physique, car la création du composé GaF_x joue un rôle essentiel dans le procédé de gravure du GaN. En d'autres termes, il semble que le GaN ne puisse pas être gravé efficacement avec un plasma d'argon seul, et la modification de la surface par le plasma de SF₆ pourrait potentiellement permettre de générer des espèces fluorées qui sont plus faciles à éliminer par rapport au GaN.

1.5.2. Gravure par couche atomique (ALE) du GaN et AlGaN

1.5.2.1. Seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon

L'étude du seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon permet de déterminer la tension d'auto-polarisation pour laquelle aucune pulvérisation ne se produit. Cela est crucial dans un procédé ALE où un contrôle précis de la gravure est nécessaire. Ainsi, il est important de ne retirer que la couche modifiée, en veillant à ce que les ions d'argon aient une énergie inférieure au seuil de pulvérisation du substrat. Pour cette raison, il est nécessaire de déterminer le seuil

de pulvérisation au préalable. *Despiau-Pujo et al* [79] ont réalisé une étude théorique sur l'effet du bombardement d'ions Ar^+ sur des surfaces de GaN de structures cristallines wurtzite et zinc blende par dynamique moléculaire (MD). Pour chaque cas, les auteurs [79] ont simulé 500 impacts d'ions argon à différentes énergies, allant de 50 à 200 eV en incidence normale, afin d'estimer le taux de gravure total (Y) en fonction de l'énergie des ions. Ce dernier est exprimé par l'équation (6).

La Figure 26 représente le taux de pulvérisation du GaN en fonction de l'énergie de bombardement d'ions d'argon, calculés par *Despiau-Pujo et al* [79] et *Harafuji et al* [80]. Selon les résultats de *Despiau-Pujo et al* [79], la structure cristalline n'a pas d'influence significative sur le taux de pulvérisation, puisque la surface est rapidement amorphisée après quelques centaines d'impacts. Ils ont également rapporté que l'énergie de seuil de pulvérisation du GaN est d'environ 40 eV, comme illustré dans la Figure 26. Cette valeur est considérablement inférieure aux valeurs de pulvérisation de N et Ga rapportées par *Harafuji et al* [80], qui sont respectivement de 100 eV et 250-400 eV pour une incidence perpendiculaire. *Despiau-Pujo et al* [79], ont expliqué cette différence en soulignant que les valeurs d'énergie de *Harafuji et al* [80] ont été calculés en moyenne sur seulement 30 impacts d' Ar^+ , ce qui est insuffisant pour permettre à la surface d'atteindre un état de pulvérisation stable.

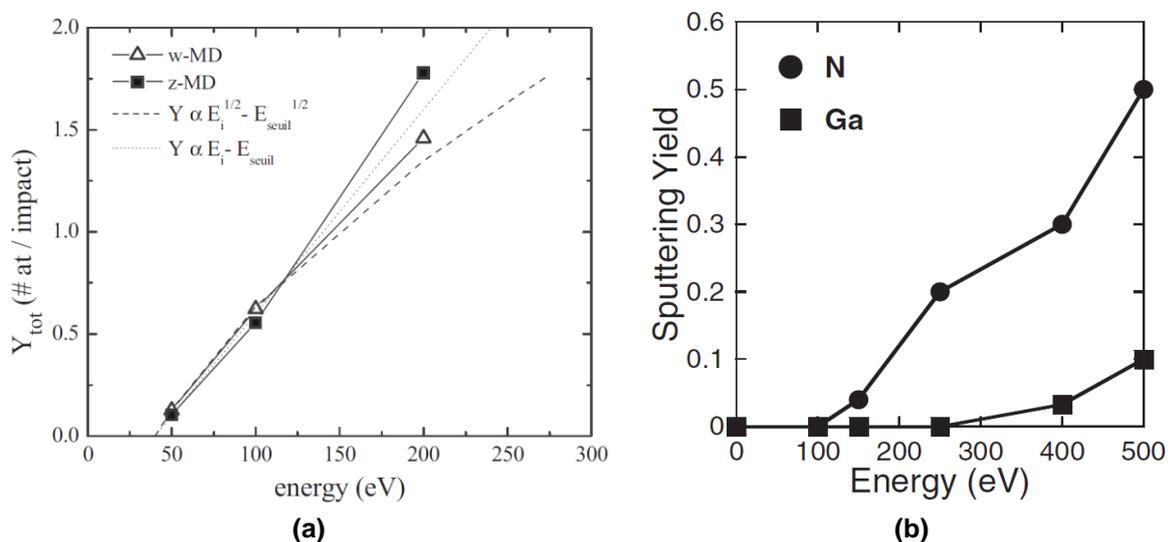


Figure 26: Taux de pulvérisation du GaN en fonction de l'énergie de bombardement calculés par : (a) *Despiau-Pujo et al* [79], et (b) *Harafuji et al* [80].

1.5.2.2. ALE du GaN

A. ALE du GaN par Cl_2/Ar

Les procédés de gravure ALE pour le GaN utilisent principalement des chimies chlorées pour modifier la surface, ainsi qu'un plasma de gaz rare, généralement l'argon, pour retirer les couches modifiées. Les résultats discutés dans cette partie ont été obtenus pour des procédés ALE qui consistent en une étape de chloration de la surface par plasma de Cl_2 sans appliquer de tension d'auto-polarisation, suivie d'une étape de retrait par plasma d'argon avec bombardement ionique de faible énergie.

a. Scan en énergie

Comme expliqué dans la section 1.4.3.2., le scan en énergie comprend trois régimes. *Ohba et al* [81] ont montré, lors d'un scan en énergie effectué en variant la tension de bias de 2 à 150 V, que la plage [50 V, 100 V] est la fenêtre d'ALE du GaN pour leur procédé d'ALE par Cl_2/Ar , avec un EPC quasi-constant de 0,4 nm/cycle. Le scan en énergie a été également étudié pour l'ALE du GaN par *Le Roux* [82], qui a également observé trois régimes de gravure avec une fenêtre ALE s'étendant de 70 à 100 V, ce qui est cohérent avec les résultats d'*Ohba et al* [81]. La Figure 27 présente les résultats des scans en énergie pour les procédés ALE utilisant les plasmas Cl_2/Ar réalisés par *Ohba et al* [81] ainsi que par *Le Roux* [82].

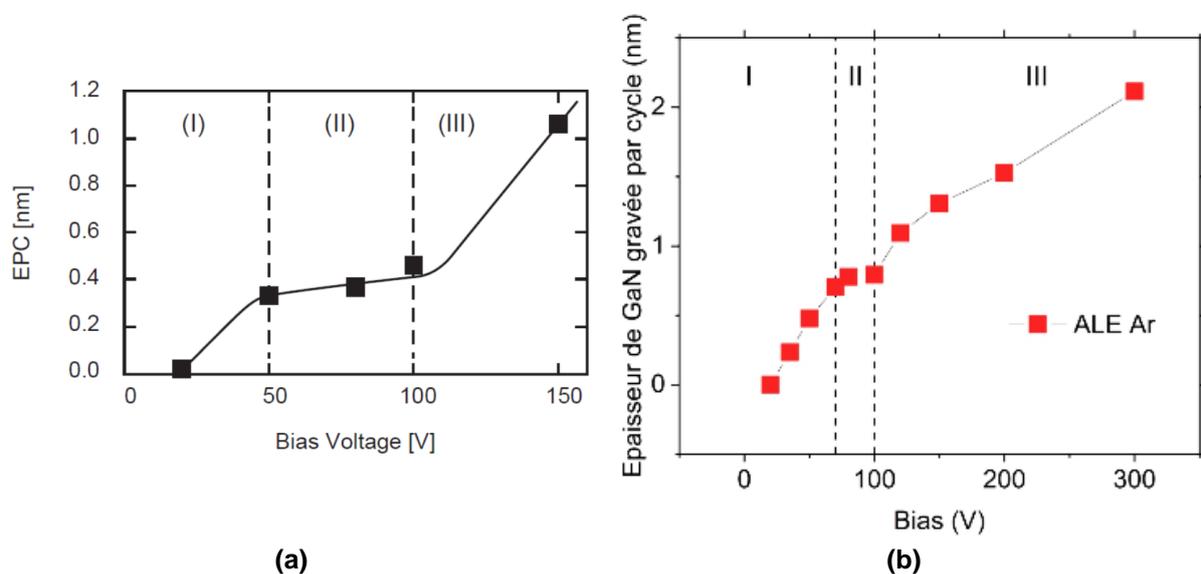


Figure 27 : Scans en énergie des procédés ALE en Cl_2/Ar effectués par : (a) *Ohba et al* [81], et (b) *Le Roux* [82].

b. Autolimitation des étapes d'ALE

Le Roux [82] a étudié l'autolimitation des étapes ALE pour le procédé Cl_2/Ar . Dans un premier temps, la durée d'exposition au plasma de Cl_2 a été variée pour analyser l'aspect autolimitant de l'étape de modification. L'auteur a constaté que la vitesse de gravure augmente avec le

temps de chloration et se stabilise à environ de 0,4 nm/cycle après 5 secondes. Pour l'étape de retrait par un plasma d'argon à 50 V de tension de bias, *Le Roux* [82] a montré que l'EPC augmente avec le durée du plasma d'argon de retrait et sature au bout de 10 secondes aux alentours de 0,67 nm/cycle. Ces résultats démontrent que les deux étapes ALE de ce procédé sont auto-limitantes [82].

c. Etude de synergie

Pour étudier la synergie d'ALE du GaN, *Ohba et al* [81] ont comparé l'épaisseur gravée par cycle de 90 cycles d'ALE et celle de chaque étape du cycle ALE effectuée individuellement. Ils ont utilisé pour cela l'ellipsométrie et la microscopie électronique en transmission (TEM). Ils ont observé que l'EPC mesuré lors de l'étape de chloration seule était négligeable. En revanche, l'EPC mesuré après le procédé ne contenant que l'étape de retrait par plasma d'argon était d'environ 0,05 nm, tandis que l'EPC du procédé ALE complet était 0,4 nm/cycle, ce qui donne une synergie de 86,5% pour ce procédé. *Le Roux* [82] a montré que l'étape de modification par plasma de Cl_2 seule ne produisait aucune gravure. Il a également montré que seulement 0,03 nm/cycle était gravés lors de l'étape de retrait seule par plasma pur d'argon sous bombardement ionique. Enfin, pour 40 cycles ALE, un EPC d'environ 0,41 nm/cycle a été obtenu, ce qui donne une synergie totale de 92,7% pour ce procédé. Les résultats de ces études montrent que la synergie peut atteindre des valeurs significatives, s'approchant d'un procédé ALE idéal, pour le procédés d'ALE du GaN par le plasma de Cl_2/Ar .

B. ALE du GaN par O_2/BCl_3

Un procédé de gravure cyclique utilisant deux étapes séparées d'un plasma d' O_2 et d'un plasma de BCl_3 a été réalisé par les auteurs [83] et [84]. Le premier plasma oxyde le GaN sur une épaisseur précise, tandis que le second grave sélectivement la couche oxydée.

Pour étudier cette technique d'ALE, les auteurs [83] et [84] ont gravé des échantillons de GaN en alternant un plasma d' O_2 de durée variable et un plasma BCl_3 à temps constant, afin d'évaluer l'effet de l'oxydation du GaN au cours du procédé. L'étude menée par *Burnham et al* [83] a été effectuée dans un réacteur plasma RIE, et *Le Roux et al* [84] ont mené cette étude dans un réacteur plasma ICP.

Burnham et al [83] ont montré que l'étape d'oxydation est auto-limitante car l'EPC sature au bout de 15 secondes de plasma d' O_2 à 2,5 nm/cycle dans leurs conditions expérimentales. *Le Roux et al* [84] ont constaté que l'EPC augmente avec le temps d'exposition au plasma d' O_2 et sature après 30 secondes à environ 1,2 nm/cycle. Des mesures XPS effectués par *Le Roux et al* [84] ont également montré que la surface est bien oxydée et que l'épaisseur de la couche oxydée sature au bout de 30 secondes. Il est également montré que l'oxygène se lie au gallium tandis que l'azote est éliminé de la surface.

Pour étudier l'effet de l'étape de retrait par plasma BCl_3 , les auteurs de [83] et [84] ont varié le temps de l'étape de retrait en maintenant constante la durée de l'étape d'oxydation.

Burnham et al [83] ont observé que l'EPC augmente avec la durée d'exposition au plasma BCl_3 , ce qui montre que l'étape de retrait par plasma de BCl_3 n'est pas auto-limitante. Selon *Le Roux et al* [84], cette augmentation est probablement due à l'énergie de bombardement élevée obtenue dans le réacteur plasma CCP utilisé. Cependant, dans leur études, *Le Roux et al* [84] ont constaté que l'EPC reste constant autour de 1,5 nm/cycle malgré l'augmentation de la durée d'exposition au plasma de BCl_3 . Cela suggère que l'autolimitation de l'étape de retrait est atteinte pour ce procédé. *Le Roux et al* [84] ont analysé le plasma d'argon utilisé dans l'étape de retrait par XPS et ont constaté que l'augmentation de la durée de l'étape de retrait ne produisait aucune gravure supplémentaire du GaN non modifié. En revanche, une accumulation de composés de bore et de chlore a été observée sur la surface du GaN non oxydé, ce qui peut être expliqué par le fait que le plasma BCl_3 passe en régime de dépôt après le retrait de la couche modifiée. Cela montre que le plasma de BCl_3 est sélectif entre le GaN non oxydé et le GaN oxydé pour lequel une gravure est observée.

C. ALE du GaN par Cl_2/He

Le Roux [82] a réalisé un autre procédé de gravure ALE du GaN par chimie chlorée Cl_2 mais en remplaçant le plasma d'argon de l'étape de retrait par un plasma d'hélium. L'utilisation du plasma d'hélium présente un double avantage. Son rôle principal réside dans le retrait de la couche de GaN chloré et d'autre part, il induit une modification profonde du GaN par l'implantation d'ions de petite taille. Cette modification entraîne une diffusion du chlore sur une plus grande épaisseur. Cela permet une gravure à des énergies plus faibles et une vitesse de gravure par cycle plus importante. Cependant, cette approche peut entraîner une diminution de la sélectivité de gravure.

Le scan en énergie pour ce procédé a montré que le palier en énergie correspondant au régime 2 est entre 50 et 80 V. Cette fenêtre ALE est plus réduite comparée à celle obtenue pour le cas de l'argon. Cette observation peut être expliquée par le fait que les ions d'hélium pénètrent plus profondément dans le GaN, jusqu'à 40 Å, contre 18 Å pour l'argon. De plus, la désorption des composés GaCl_x est favorisée à des énergies ioniques plus faibles.

Pour étudier la synergie de ce procédé, *Le Roux* [82], a exposé des échantillons de GaN individuellement au plasma de Cl_2 pur, au plasma d'hélium pur et à 40 cycles de procédé ALE Cl_2/He . Les plasmas Cl_2 et He pris séparément ne provoquent pas de gravure contrairement au procédé ALE. Ces procédés ont été effectués avec des conditions de pression, de puissance ICP, de puissance RF et des débits de gaz identiques, Les vitesses de gravure de plasma Cl_2 , de plasma d'He et de 40 cycles de procédé ALE Cl_2/He sont respectivement de

0 nm/cycle, 0,01 nm/cycle et 0,97 nm/cycle. Ces résultats ont conduit à estimer une synergie très élevée de 99 %. Le comportement observé lors du procédé ALE Cl_2/He est similaire à celui du procédé ALE alternant plasma de Cl_2 et plasma d'argon, mais la synergie obtenue est bien supérieure.

En ce qui concerne l'autolimitation des étapes, il a été observé que l'étape de chloration par plasma de Cl_2 est auto-limitante, avec une vitesse de gravure qui sature à environ 0,4 nm/cycle après seulement 3 secondes. Cela avait déjà été démontré pour le procédé ALE Cl_2/Ar . En revanche, l'étape de retrait par plasma d'hélium a montré un aspect non autolimitant. Cela est probablement dû à la taille réduite des atomes d'hélium, qui leur permet de diffuser facilement dans la maille du GaN, créant ainsi des défauts qui altèrent la structure cristalline. De plus, une augmentation de la durée du plasma d'hélium entraîne une augmentation du degré de désordre.

D. ALE du GaN par Cl_2/Kr

Mannequin et al [85] ont étudié la gravure ALE du GaN dans un réacteur ICP-RIE. Leur procédé comprend une étape d'adsorption par plasma de Cl_2 et une étape d'activation par plasma de Kr. Cette étude avait pour but d'examiner l'effet du gaz rare utilisé lors de l'étape d'activation sur la gravure ALE du GaN. Le krypton est un gaz noble plus lourd que l'argon.

L'étude du scan en énergie a révélé que le fenêtrage ALE de ce procédé se situe entre les tensions de polarisation $|V_{DC}|$ de 16 et 22 V, avec un EPC de 0,52 nm/cycles.

L'étude du caractère autolimitant des deux étapes du cycle ALE par les plasmas de Cl_2 et de Kr a été effectué par *Mannequin et al* [85]. Dans premier temps, ils ont varié la durée d'adsorption de 2 à 4 secondes et ont constaté que la durée d'exposition au plasma de Cl_2 n'a pas eu d'influence sur l'EPC, qui est resté constant. En effet, l'autolimitation a été systématiquement observée dans le plasma de Cl_2 utilisé pour la modification.

Pour l'étape d'activation par plasma de Kr, ils ont effectué la même procédure en variant uniquement la durée d'exposition au plasma de Kr sous bombardement ionique de 5 à 50 secondes. Ils ont remarqué la présence d'un plateau entre 10 et 30 secondes, où l'EPC est resté constant à 0,5 nm/cycle. Cependant, pour une durée d'activation supérieure à 30 secondes, ils ont observé une augmentation de l'EPC. Selon les auteurs, l'augmentation constatée peut être attribuée à un effet de dose résultant du bombardement ionique. Ils ont avancé l'hypothèse que l'exposition prolongée du GaN au bombardement d'ions krypton doux entraîne un fort désordre et un affaiblissement de sa structure cristalline. Cela peut réduire son énergie de liaison initiale en dessous de 8,6-9,12 eV, ce qui à son tour peut réduire

l'énergie de seuil requise pour la pulvérisation du GaN ou augmenter la densité de sites d'adsorption à sa surface.

En ce qui concerne la synergie de ce procédé, *Mannequin et al* [85] ont réalisé une étude en exposant individuellement des échantillons de GaN à trois procédés distincts : 400 cycles de plasma de Cl_2 seul, 400 cycles de plasma de Kr pur et 200 cycles du procédé ALE Cl_2/Kr . Ils ont constaté que le GaN exposé au plasma de Cl_2 n'a subi aucune gravure, et que l'étape d'activation seule a produit une gravure d'une épaisseur de 0,20 nm par cycle, ce qui montre d'ailleurs que le plasma de Kr permet la pulvérisation du GaN. Pour le procédé ALE, un EPC de 0,53 nm/cycle a été mesuré, ce qui a donné une synergie de 62%.

E. ALE du GaN par chimie fluorée

A notre connaissance, seul un abstract de conférence a été publié sur l'ALE du GaN par plasma en chimie fluorée. Il s'agit d'un papier de *C. Mannequin et al* [86]. Les auteurs ont testé la gravure ALE du GaN en chimie fluorée dans un réacteur de gravure ICP. Ils ont effectué un procédé ALE composé d'une étape de modification (adsorption) par plasma de $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et une étape de retrait (activation) par plasma d'argon avec l'application d'une tension de bias, séparées par une étape de purge. La Figure 28 représente la variation de l'EPC en fonction de la tension d'auto-polarisation (DC) lors de l'étape d'activation pour un plasma $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ avec deux débits d'oxygène.

Dans cette étude, les auteurs de [86] ont analysé l'effet du plasma de $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ durant l'étape de modification et le bombardement d'ions d'argon sur l'EPC. Ils ont réalisé une étude du scan en énergie pour deux débits d' O_2 différents (10 sccm et 20 sccm) lors de l'étape de modification. Pour un débit d'oxygène de 10 sccm, ils ont identifié deux régimes distincts en fonction de la tension de bias appliquée durant l'étape d'activation. Ils ont constaté que l'EPC diminue avec la tension de bias DC (régime I), puis augmente lorsque la tension de bias augmente davantage à plus de 26 V (régime II).

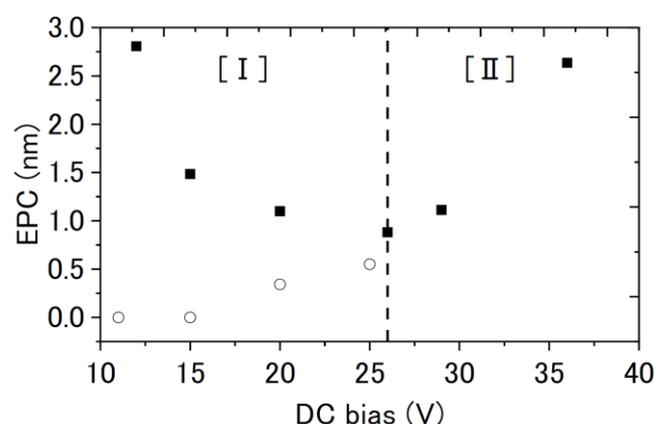


Figure 28 : EPC en fonction de la polarisation DC lors de l'étape de retrait par plasma d'argon, pour un plasma $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ avec un débit d'oxygène de 10 sccm (noir) et 20 sccm (blanc) [86].

Les auteurs [86] ont expliqué que la diminution de l'EPC observée dans le régime I est causée par le fait que les ions d'argon de faible énergie défluorent la couche de C_xF_y , qui se dépose lors du plasma $CF_4/O_2/Ar$, libérant des espèces F supplémentaires qui permettent la fluoration du GaN. Cependant, à mesure que la tension DC augmente dans le régime I, les ions Ar^+ endommagent davantage la couche de C_xF_y , ce qui entraîne la recombinaison des espèces F libérées avec le CF_x pulvérisé. Cette recombinaison forme du CF_4 volatil et réduit ainsi la quantité d'espèces F nécessaires pour la fluoration du GaN. Dans le régime II, l'augmentation de l'EPC provient principalement de la pulvérisation du GaN non modifiée. Par conséquent, aucune fenêtre ALE n'a été observé dans ces conditions expérimentales.

En revanche, Les auteurs [86] ont remarqué que lorsque le débit d'oxygène est augmenté à 20 sccm, le GaN n'est plus gravé pour de faibles tensions de bias. Cette augmentation du débit d'oxygène entraîne une concentration plus élevée d'oxygène dans le plasma, ce qui empêche la formation de la couche C_xF_y responsable de la fluoration du GaN. En effet, les radicaux réactifs de l'oxygène favorisent la formation de CO et CO_2 , qui réduit la formation de C_xF_y , ce qui explique le faible EPC obtenu dans de telles conditions. Par conséquent, le débit d' O_2 a un rôle critique dans le contrôle de la fluoration du GaN lors de l'étape d'adsorption. La présence des espèces d'oxygène entraîne un décalage du seuil d'énergie requis pour un retrait efficace.

L'ALE thermique du GaN par chimie fluorée a été étudié par *Johnson et al* [87]. Ils ont réalisé un procédé ALE thermique du GaN en utilisant les gaz XeF_2 et BCl_3 en fonction de la température. Les auteurs [87] ont identifié deux méthodes possibles. La première méthode consiste à modifier la surface avec le gaz XeF_2 et ensuite retirer la couche modifiée avec le gaz BCl_3 . La deuxième méthode implique l'injection du BCl_3 au début pour former une couche de BN, qui peut être retirée par la suite avec le XeF_2 . Dans leur étude, les auteurs [87] ont choisi d'utiliser la première voie pour étudier la gravure ALE thermique du GaN. Chaque cycle commence par une exposition au gaz XeF_2 suivie d'une étape de purge par argon et d'une exposition au gaz BCl_3 . Ils ont observé que, pour les mêmes conditions et après 30 cycles de gravure, l'EPC augmente avec la température (0,55 Å/cycle à 195 °C ; 0,18 Å/cycle à 170 °C ; 0,72 Å/cycle à 300 °C).

1.5.2.3. ALE de l'AlGaIn par chimie chlorée

La plupart des transistors HEMT conventionnels à base de GaN sont composés d'une structure épitaxiale AlGaIn/GaN (voir Figure 11). La différence de bande interdite entre ces deux matériaux crée un gaz 2DEG qui est essentiel pour le fonctionnement et l'activité du transistor HEMT. Comme expliqué en détail dans la section 1.3.2., pour passer du mode

« normally-on » au mode « normally-off », notamment pour les architectures de type « recessed gate » (voir Figure 14 (a)) et « recessed Hybrid MISHEMT » (voir Figure 18 (a)), une étape de gravure est nécessaire. Ainsi, pour graver la couche de GaN, il est préalablement nécessaire de graver la couche de l'AlGaIn située au-dessus.

L'AlGaIn est un alliage de nitrure d'aluminium et de nitrure de gallium, qui appartient à la même famille que le GaN. Cependant, ces deux semi-conducteurs III-V se gravent quelque peu différemment. En effet, lors d'une gravure ICP classique par des chimies chlorées, l'AlGaIn a des vitesses de gravure plus faibles que celle du GaN. Cela est principalement dû à la présence et du taux de l'aluminium dans le matériau, ainsi que l'énergie de liaison plus élevée entre Al-N. De plus, l'aluminium a une tendance à s'oxyder facilement, formant des espèces non volatiles d'AlO [88], [89] qui entraîne une augmentation de la rugosité de la surface. Dans leur étude, *Ohba et al* [81] ont ajouté du BCl₃ au plasma de Cl₂ de l'étape de modification afin de surmonter le problème d'oxydation. Cette technique a permis d'améliorer l'état de la surface et même d'obtenir une surface assez lisse.

Les chimies les plus utilisées pour la gravure ALE de l'AlGaIn sont : BCl₃-Cl₂/Ar [81], Cl₂/Ar [90], [91] et O₂/BCl₃ [92].

A. Scan en énergie

Dans le cas de la gravure ALE de l'AlGaIn par Cl₂/Ar, *Fukumizo et al* [90] ont étudié l'effet de la variation de la tension d'auto-polarisation sur l'EPC. Ils ont fait varier la tension de bias pendant l'étape de retrait de 0 à 100 V et ont obtenu un EPC constant de 0,5 nm/cycle pour une fenêtre d'ALE entre 35 et 50 V.

B. Autolimitation des étapes d'ALE

Afin d'évaluer l'aspect autolimitant du procédé ALE de l'AlGaIn en plasma Cl₂/Ar, *Fukumizo et al* [90] ont effectué des analyses XPS sur des échantillons d'AlGaIn après des durées différentes de plasma de Cl₂ et de plasma d'argon. Pour l'étape de chloration, ils ont démontré que le rapport de composition atomique Cl/Ga augmente avec le temps d'exposition au plasma, puis sature après 30 secondes. En ce qui concerne l'étape de retrait, après avoir exposé les échantillons au plasma de Cl₂ pendant 30 secondes et en variant la durée d'exposition au plasma d'argon, les auteurs [90] ont observé que l'EPC augmente avec la durée d'exposition au plasma d'argon, puis sature après 30 secondes. Par conséquent, les étapes de modification par plasma de Cl₂ et de retrait par plasma d'argon sont toutes deux auto-limitantes pour ce procédé ALE.

Cependant, *Hwang et al* [92] ont utilisé un procédé ALE O₂/BCl₃. Ils ont étudié le caractère autolimitant de l'étape de modification par plasma d'O₂ en variant la durée de cette étape pour

deux temps différents de l'étape de retrait par plasma de BCl_3 . Ils ont constaté que la vitesse de gravure augmente avec la durée d'oxydation et devient relativement constante au-delà de 60 secondes pour les deux durées d'exposition au plasma de BCl_3 . De même, ils ont montré que la vitesse de gravure sature après 45 secondes d'exposition au plasma de BCl_3 . Ainsi, on peut conclure que les étapes de modification par plasma de O_2 et de retrait par plasma de BCl_3 sont toutes deux auto-limitantes pour ce procédé ALE.

C. Etude de synergie

Aroulanda et al [91] ont mené une étude sur l'AlGaIn, en utilisant un procédé ALE en Cl_2/Ar . Ils ont effectué un procédé ALE de 50 cycles et des procédés pour chaque étape individuelle du cycle ALE. Ils ont observé qu'aucune gravure ne s'est produite au cours de l'étape de chloration. Cependant, les résultats du procédé de retrait seul ont montré une augmentation de l'EPC en fonction de la durée d'exposition au plasma d'argon. Ainsi, en augmentant la durée de l'étape de retrait de 20 à 120 secondes, la synergie du procédé diminue de 65 % à 43 %, ce qui indique que la combinaison des deux étapes pour ce procédé est moins efficace. Cela est dû au fait que l'étape de retrait est en régime de pulvérisation.

Lors de cette étude bibliographique, nous avons constaté que la plupart des procédés ALE du GaN ont été réalisés en utilisant des chimies chlorées pour l'étape de modification, tandis que l'utilisation de chimies fluorées est moins courante. Par conséquent, il est important de mener des études approfondies sur les procédés ALE du GaN utilisant des chimies fluorées afin de comprendre les différences entre ces deux types de chimies et d'évaluer leur efficacité respective.

1.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons récapitulé les éléments clés de la littérature concernant le nitride de gallium (GaN), ses propriétés physiques et son importance dans la microélectronique pour les applications de la haute puissance via les transistors à haute mobilité d'électrons « HEMT ». Nous avons également donné un aperçu des types de plasmas fréquemment utilisés pour les procédés de gravure du GaN, avant de discuter des résultats de la gravure plasma de ce matériau, que ce soit par des procédés de gravure continue ou par des procédés de gravure couche atomique par couche atomique (ALE). Nous avons mis en évidence les différences entre ces deux types de procédés et souligné les avantages de la gravure ALE, que nous allons explorer en détail dans la suite de notre étude.

Ainsi, le GaN est un matériau semi-conducteur qui présente d'excellentes propriétés physiques. Il est actuellement considéré comme un matériau clé pour la future génération de dispositifs de haute puissance, car il peut remplacer le silicium qui a atteint ses limites

théoriques. Le GaN est particulièrement bien adapté pour la fabrication de dispositifs HEMT, grâce à son champ de polarisation naturel qui permet la création d'un canal de gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) lors de l'épitaxie de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sur le GaN, créant ainsi un HEMT « normally-on ». Cependant, pour les applications de commutation de puissance, il est souvent nécessaire de réaliser des HEMT « normally-off ». Cela peut être réalisé par différentes techniques, telles que la technique « gate-recess » ou l'implantation de fluor. La gravure par plasma est l'une des techniques les plus utilisées pour cette réalisation.

Des résultats prometteurs ont été obtenus en gravure continue du GaN par plasma. La chimie chlorée, qui est la plus utilisée, permet d'obtenir des vitesses de gravure élevées. D'autres travaux ont été menés pour explorer les effets de l'ajout de différents gaz tels que le fluor et l'azote, entre autres.

Le développement du procédé ALE a été motivé par la nécessité d'obtenir des surfaces plus lisses, un aspect crucial dans la fabrication des dispositifs HEMT. L'introduction de l'ALE pour la gravure du GaN et de l'AlGaIn permet désormais d'atteindre une meilleure qualité de surface tout en assurant un contrôle plus précis et plus fin du procédé de gravure.

La gravure ALE est un procédé intéressant pour limiter les dégradations des propriétés physiques des matériaux. Les plasmas chlorés ont montré leur efficacité dans la gravure continue et ont donc été largement étudiés pour les gravures ALE du GaN. En revanche, bien que les plasmas fluorés aient obtenu de meilleurs résultats pour la gravure ALE du silicium, par rapport aux plasmas chlorés, ils n'ont pas été beaucoup étudiés pour le GaN en raison de la non-volatilité des produits de gravure, de type GaF_x , qui peuvent réduire la vitesse de gravure.

Néanmoins, il est important de souligner que la non-volatilité de ces produits de gravure peut être un avantage pour atteindre de l'aspect autolimitant, caractérisé par la saturation de l'épaisseur gravée, nécessaire pour un procédé ALE optimal. Par conséquent, cette caractéristique pourrait être avantageuses pour les gravures ALE du GaN.

L'objectif de cette thèse est de développer, analyser et optimiser un procédé de gravure ALE du GaN en utilisant une chimie fluorée. Le but de ce procédé ALE est de contrôler la vitesse de gravure à l'échelle nanométrique, d'obtenir une surface lisse avec une rugosité minimale, et minimiser l'endommagement et les impuretés de contamination. Cette étude comprend des caractérisations plasma pour comprendre les mécanismes impliqués dans la gravure, ainsi que des caractérisations physico-chimiques pour une meilleure compréhension des interactions entre la surface et le plasma.

La suite du manuscrit est organisée en 3 chapitres :

Le chapitre 2 sera consacré à la présentation des techniques et des dispositifs expérimentaux utilisés pendant la thèse.

Le chapitre 3 présentera les résultats des études de caractérisation du plasma d'argon utilisé pour l'étape de retrait.

Enfin, le chapitre 4 détaillera le développement et l'étude des procédés cycliques ALE Cl_2/Ar et SF_6/Ar pour la gravure du GaN.

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

2.1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous présenterons à la fois les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des gravures GaN ALE ainsi que les techniques de caractérisation exploitées au cours de ces travaux de thèse. Nous présenterons d'abord de manière détaillée les différents éléments constituant chacun des deux réacteurs de gravure dont nous nous servons. Ensuite, les différents outils de diagnostic permettant l'analyse du plasma seront présentés. Ils nous permettent de mieux comprendre les interactions plasma - matériau. Nous poursuivons avec une présentation de la méthode expérimentale suivie pour la préparation des échantillons de GaN préalablement au procédé de gravure. Et pour finir, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation. Ils nous permettent de mesurer l'épaisseur gravée, de caractériser l'état des surfaces après le procédé de gravure ALE. Ils nous permettent également une meilleure compréhension des mécanismes chimiques en surface.

2.2. Equipements de gravure

Pour les travaux de gravure réalisés durant cette thèse, nous avons utilisé deux réacteurs de gravure de type ICP (Inductively Coupled Plasma) : le réacteur plasma Corial 200IL et le réacteur plasma Alcatel A601E, installés au laboratoire GREMI. Grâce à ces réacteurs, nous avons pu examiner et étudier la gravure de type couche atomique par couche atomique (ALE) du nitrure de gallium (GaN). Ils permettent de générer des plasmas haute densité ($n_e > 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Les deux réacteurs présentent des similitudes dans leur conception, possédant une structure globale semblable, et sont tous deux équipés de cinq modules essentiels à leur fonctionnement. Dans les sections suivantes, nous décrirons en détail leurs structures ainsi que leurs modes de fonctionnement.

2.2.1. Le réacteur Corial 200IL

Le premier équipement est un réacteur de gravure de type ICP-RIE. Le réacteur Corial 200 IL est équipé d'un système monoplaque de chargement manuel.

Cet équipement est utilisé pour la gravure du nitrure de gallium, du titane et d'autres matériaux. Il dispose pour cela d'une grande variété de gaz. (Cl_2 , O_2 , SF_6 , CHF_3 , SiCl_4 , Ar). Pour maintenir la stabilité des procédés développés, il est nécessaire de mettre en œuvre des séquences de reconditionnement et de nettoyage de manière régulière.

La Figure 29 présente à la fois une illustration schématique ainsi que la photo du réacteur Corial 200 IL installé dans la salle blanche du laboratoire GREMI.

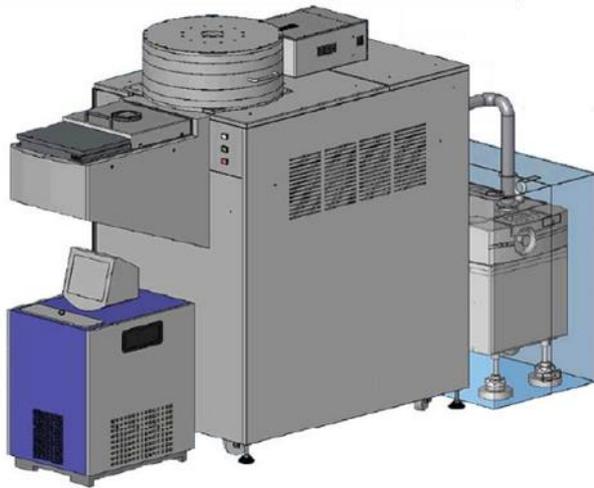


Figure 29 : Schéma représentatif et photo prise du réacteur ICP de gravure Corial 200IL.

Les principaux modules sont présentés ci-après :

La **source** est composée d'un tube en quartz de 265 mm de diamètre pour une hauteur de 170 mm. Ce tube est enroulé par une antenne RF de quatre spires. L'antenne est reliée à un générateur RF dit « basse fréquence » (2MHz) d'une puissance maximale de 2 kW par l'intermédiaire d'une boîte d'accord automatisée (voir Figure 30). L'utilisation d'un générateur d'une fréquence de 2 MHz permet, entre autre, d'éviter d'éventuelles interférences avec le générateur relié au porte-substrat (13,56 MHz).

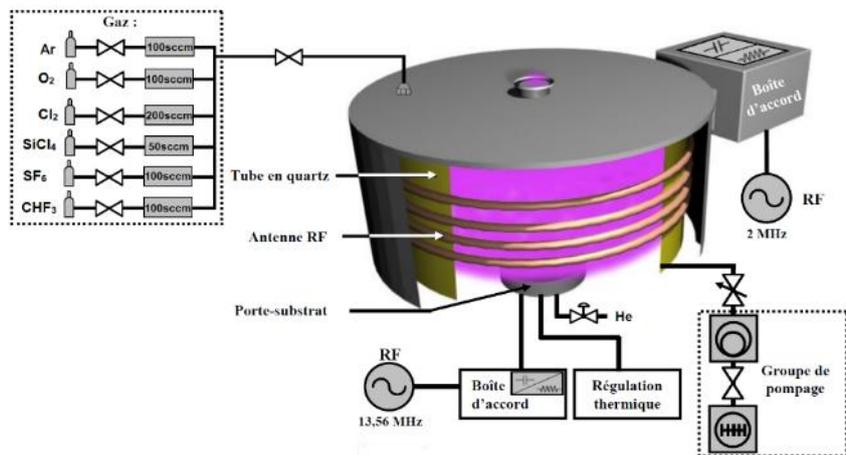


Figure 30 : Schéma représentatif de la source du réacteur ICP de gravure Corial 200IL.

L'injection des gaz est réalisée au travers d'une « pomme de douche » constituée d'un disque en aluminium anodisé percé à divers endroits couvrant la section de la source pour assurer une bonne uniformité de l'injection de gaz. En procédé, un flux d'azote est également injecté autour de la source afin d'éviter la formation d'ozone (O₃) autour de l'équipement.

Le refroidissement dans la partie supérieure de la source (disque de métal anodisé) est assuré par un circuit d'eau.

Deux entrées permettent de mettre en place quelques diagnostics plasma. La première correspond à un orifice de 7 mm de diamètre situé sur le côté de la source, qui permet d'effectuer des mesures de spectroscopie optique d'émission. Le deuxième hublot placé sur la partie supérieure de la source permet de réaliser des mesures par sonde de Langmuir.

La pression de travail dans l'enceinte est évaluée par une jauge Baratron située dans la partie inférieure de la source.

Le **système de pompage** est constitué d'une pompe primaire sèche (Alcatel ADP 122 – $110 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et d'une pompe turbo-moléculaire (Alcatel ATH 500M – $500 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$). Ce système permet d'atteindre un vide secondaire limite de 2×10^{-7} mbar dans l'enceinte du réacteur hors procédé. La régulation de pression réalisée par une vanne tiroir, permet d'effectuer des procédés de gravure avec des pressions comprises entre 0,5 Pa et 5 Pa. Ce réacteur dispose d'un sas de transfert. Le vide dans ce dernier est maintenu à travers la même pompe primaire via une vanne « by-pass » spécifique.

Le **porte-substrat** de ce réacteur dispose d'un système qui permet d'utiliser des navettes de clamping de diamètre différent et, par conséquent, de travailler avec des substrats de différentes tailles, notamment de 4 et 6 pouces.

En principe, une navette se compose simplement d'un disque en aluminium anodisé sur lequel le substrat est placé. Sur ce disque, un ou plusieurs anneaux de clamping sont positionnés, en fonction du diamètre du substrat. Ces anneaux sont souvent en quartz ou en graphite, en fonction de la chimie du plasma utilisée.

Un générateur RF (13,56 MHz) est raccordé au porte-substrat via une boîte d'accord et permet d'appliquer une tension d'auto-polarisation au substrat. La puissance maximale du générateur est de 600 W. Ce réacteur permet de former une décharge à couplage capacitif (CCP). Dans le réacteur Corial 200 IL, l'allumage du plasma doit d'abord se faire par couplage capacitif au niveau du porte substrat avant de passer en mode inductif au niveau de la source. C'est la raison pour laquelle une étape d'environ 5 secondes en couplage capacitif est insérée systématiquement en début de procédé pour amorcer le plasma et initier le couplage inductif par la suite.

La régulation thermique des substrats se fait à travers un groupe de refroidissement utilisant un fluide fluoré (Galden) associé à une injection d'hélium en face arrière entre le wafer et le porte-substrat. Les valeurs de température qui peuvent être appliquées lors des procédés sont comprises entre 0 et $+80^\circ\text{C}$.

Le **module de transfert** se compose d'un sas de petit volume ainsi que d'un bras de chargement/déchargement. Ce dernier permet de déplacer le substrat pré-positionné dans la

navette du sas vers l'enceinte du réacteur, sans remettre à l'air cette dernière. La navette est fixée sur un anneau qui coulisse vers l'enceinte du réacteur grâce à des palets magnétiques. Dès que cette action est achevée la cathode se soulève et élève la navette jusqu'au dispositif de clamping.

2.2.2. Le réacteur Alcatel A601E

L'Alcatel 601 est une machine automatisée principalement adaptée pour la gravure profonde du silicium. Ce réacteur ICP est équipé d'une source plasma qui permet de générer des plasmas de haute densité (10^{11} cm^{-3}) à des basses pressions comprises entre 0,5 Pa à 10 Pa. De plus, il dispose d'une chambre de diffusion qui assure l'homogénéisation du plasma après sa génération.

Cet équipement est polyvalent, pouvant exécuter les procédés de gravure Bosch et cryogénique ainsi que des procédés de gravure de type ALE. Il est indispensable de procéder à un nettoyage et à un reconditionnement du réacteur avant le passage d'une configuration à une autre pour éviter les problèmes de contamination et de reproductibilité.

Ce réacteur dispose d'un système monoplaque à chargement manuel, et est configuré pour recevoir des plaquettes de 150 mm de diamètre (6 pouces). La Figure 31 illustre de manière schématique le réacteur ICP de gravure Alcatel A601-E utilisé dans le cadre de cette thèse.

Le réacteur Alcatel A601 E est composé de 5 modules distincts que nous détaillons par la suite :

- Le module de procédé, partie principale de l'équipement, se compose du réacteur (source et chambre de diffusion), du porte-substrat cryogénique (PSC), des groupes de pompage, des alimentations et des boîtes d'accord.
- Le module de transfert permet le chargement et le déchargement des substrats sans remettre l'enceinte du réacteur à la pression atmosphérique.
- Le module de contrôle assure l'interface avec l'opérateur (interface homme-machine).
- Le module de gaz permet la distribution en toute sécurité les différents gaz requis pour la gravure.
- Le module des servitudes regroupe le raccordement électrique, les fluides de refroidissement (eau, air comprimé, azote liquide, azote, hélium, gaz de procédés).

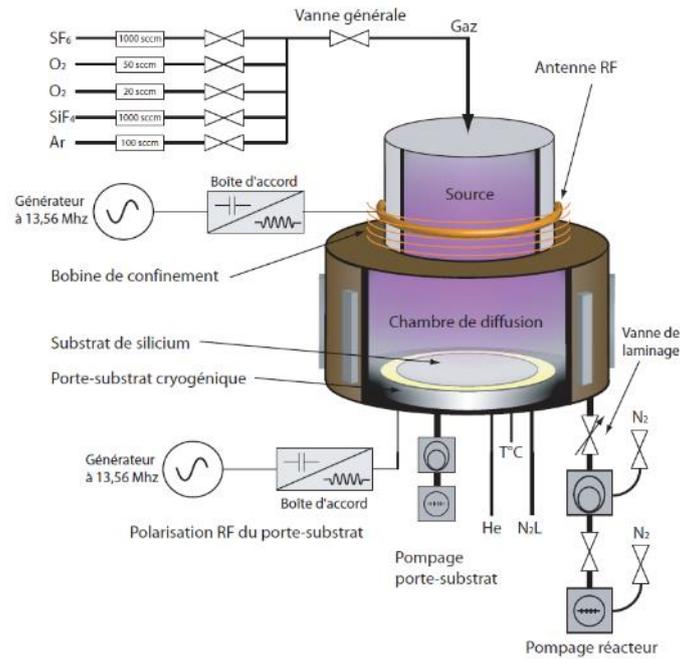


Figure 31 : Schéma du réacteur ICP de gravure Alcatel A601-E.

Le module de procédé

Ce module comporte plusieurs éléments qui sont décrits ci-dessous.

- **La source** est située au niveau supérieur du réacteur. Le plasma est créé grâce à une antenne mono-spire composée de deux demi-cercles en cuivre qui entourent un tube en alumine de 180 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur. Cette antenne est reliée à un générateur RF à 13,56 MHz (RFPP) via une boîte d'accord automatique, capable de délivrer une puissance maximale de 3 kW. Cette boîte d'accord assure l'adaptation d'impédance entre le générateur et la source afin de maximiser la puissance transmise au plasma tout en minimisant la puissance réfléchiée. Elle est placée au-dessus de la source, à proximité de l'antenne, et est refroidie par une circulation d'eau afin de limiter l'échauffement.

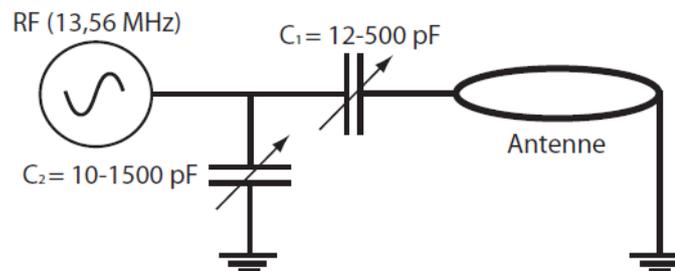


Figure 32 : Schéma du circuit électronique de la boîte d'accord de la source du réacteur A601-E.

Le circuit d'accord dispose de deux condensateurs accordables sous vide ($C_1 = 12-500$ pF et $C_2 = 10-1500$ pF pour une tension de claquage de 3 kV) disposés en L (voir Figure 32).

En principe, les circuits d'accord possèdent une inductance en plus de deux condensateurs. Dans ce cas, c'est l'antenne qui fonctionne comme une inductance.

Une bobine entourant la source assure le confinement du plasma et limite les pertes d'électrons par diffusion aux parois. Elle est alimentée en 12 V et traversée par un courant de 0,8 A permettant la génération d'un champ magnétique statique de 16,4 Gauss. La partie supérieure de la source possède un accès DN25 pour l'installation d'un système d'injection rapide des gaz ainsi que d'un système de détection de fin d'attaque (DFA). Ce hublot permet aussi l'insertion des sondes électriques. L'installation du système d'injection rapide à cet emplacement permet de raccourcir les conduites de gaz, ce qui réduit le temps nécessaire pour entrer dans le réacteur ou pour le purger.

- **La chambre de diffusion**, située en-dessous de la source, permet d'homogénéiser le plasma généré dans la source avant d'atteindre le substrat. Elle est constituée d'un cylindre d'aluminium anodisé d'une épaisseur de 5 mm, de 394 mm de diamètre et de 270 mm de haut. Elle dispose d'un orifice DN16, à travers lequel la jauge Baratron assure la mesure de pression lors d'un procédé dans l'enceinte.

Trois autres hublots DN25 sont situés à différents points de la chambre permettant l'installation des diagnostics plasmas (spectroscopie optique d'émission, sonde de Langmuir et ellipsométrie spectroscopique).

Le porte-substrat cryogénique d'un diamètre de 250 mm est situé en position standard à 200 mm du bas de la chambre de diffusion.

Le pompage s'effectue entre le porte-substrat et la paroi de la chambre de diffusion à travers une grille de pompage anti-plasma. Cette dernière est placée à la même hauteur que le porte-substrat. Elle permet de réaliser un pompage homogène (ne perturbant pas le flux de radicaux) et empêche le plasma de pénétrer dans l'espace situé sous le porte-substrat (dont le système de pompage).

- **Le système de pompage** est composé de trois groupes distincts. Le premier est associé à l'enceinte du réacteur (source et chambre de diffusion) et comprend une pompe primaire sèche (Alcatel ADP 81:25 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) couplée à une pompe secondaire turbo-moléculaire (Alcatel ATH 1300 M:1250 $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette dernière est thermalisée à 60°C pour éviter la condensation ou la formation de dépôt sur ses parois. Ceci est particulièrement utile dans le cas d'utilisation des gaz SiCl_4 et C_4F_8 qui pourraient endommager la pompe en se condensant.

Ce groupe de pompage permet d'atteindre un vide limite de 2×10^{-7} mBar. En gravure cryogénique, où une telle température n'est pas nécessaire, la pompe est régulée à environ 20 °C.

La pression du procédé est mesurée par une jauge Baratron et régulée par une vanne de laminage motorisée (VAT) placée entre le système de pompage et l'enceinte du réacteur. Elle permet de réguler la pression de travail entre 0,5 Pa et 10 Pa. Cette dernière offre les possibilités de travailler en régulation de pression ou en régulation de position (ouverture de vanne fixée).

Le second groupe permet de maintenir un vide secondaire dans le porte-substrat afin d'éviter l'apparition d'arcs électriques au niveau des électrodes RF et des électrodes de clampage.

Le dernier groupe de pompage est composé d'une pompe primaire sèche assurant le pompage du sas de chargement. Selon les modèles des réacteurs A601-E, une pompe turbo-moléculaire du porte-substrat peut être rajoutée pour permettre d'atteindre un vide plus poussé dans le sas de chargement.

- **Le porte-substrat** d'un diamètre de 250 mm permet d'accueillir uniquement des substrats de 150 mm (6 pouces). Il est optimisé pour les procédés cryogéniques. Il permet de gérer différentes opérations lors d'un procédé, notamment le maintien du substrat (clampage), le refroidissement, la régulation de la température et l'auto-polarisation.

Ce porte substrat est à clampage mécanique où le maintien des wafers 6" se fait par une couronne métallique (couronne de clampage). Ce type de clampage présente deux limitations, l'inhomogénéité en température manifestée par des écarts supérieurs à 5°C sur le bord des plaquettes. D'autre part, la couronne de clampage induit une déformation de la gaine autour de celle-ci. Par conséquent, les ions ne se dirigent plus verticalement à cet endroit, créant des profils de gravure inclinés, voire détériorés [94].

Ce porte-substrat est refroidi par une circulation d'azote liquide ayant une température de -196 °C. Un système de chauffage constitué de six résistances thermiques disposées en étoile est installé pour réchauffer le porte-substrat cryogénique à la température souhaitée. Cette dernière est régulée par un système PID (Proportionnal Integral Derivative). Ceci permet alors de régler une consigne de température entre -150°C et 40°C pour les procédés de gravure.

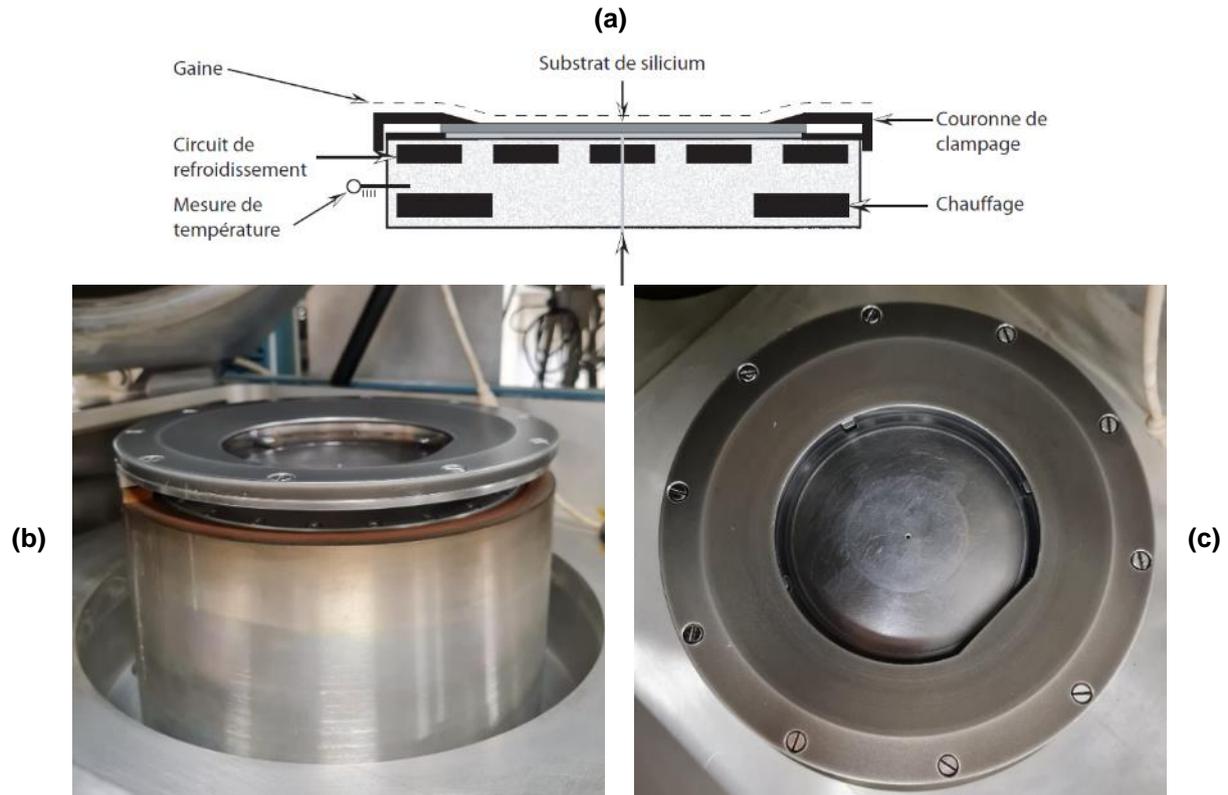


Figure 33 : (a) Schéma représentatif [93] et (b,c) photos prises du porte-substrat mécanique utilisé sur le réacteur Alcatel A601-E.

Le contact thermique entre le substrat et le porte substrat est assuré par une injection d'hélium à une pression fixée à 10 mbar. Ce gaz est introduit à travers un orifice situé au centre du porte-substrat. Le débit maximal autorisé est de 5 sccm. Cependant, afin de maintenir une température homogène sur toute la surface du substrat, un débit d'hélium de 2 sccm maximum est en général suffisant.

Dernièrement, le porte-substrat est connecté à un générateur RF à 13,56 MHz via une boîte d'accord automatisée. Ce générateur permet un fonctionnement en puissance comme en tension. Une puissance RF maximale de 500 W peut être délivrée. La tension d'auto-polarisation appliquée ne doit pas dépasser 200 V pour ne pas endommager le porte-substrat cryogénique.

Le module de transfert

Comme pour le réacteur Corial 200 IL, l'Alcatel A601 E est muni d'un sas de chargement des substrats. Ce module permet le chargement et le déchargement rapide des substrats sans avoir à ventiler l'ensemble du réacteur. En effet, le sas, qui présente un petit volume, est rapidement pompé par une pompe primaire indépendamment de l'enceinte du réacteur en moins de 25 secondes. Le temps total de chargement/déchargement ne dépasse pas 3 minutes. Le processus de chargement des substrats se déroule comme suit : le wafer est

placé manuellement sur le satellite sas, le vide est établi à l'aide de la pompe primaire. Ensuite, le satellite sas descend, et le bras de chargement transfère le substrat vers le réacteur, où il est déposé sur le porte-substrat. Puis le porte-substrat remonte et se met en position de procédé, à la base de la chambre de diffusion dans le cas de la position standard. Il est possible de régler la position verticale du porte-substrat dans la chambre de diffusion sur quatre positions : 100 mm, 150 mm, 200 mm et 250 mm. Pour atteindre des densités plus élevées, le porte-substrat peut être rapproché de la source.

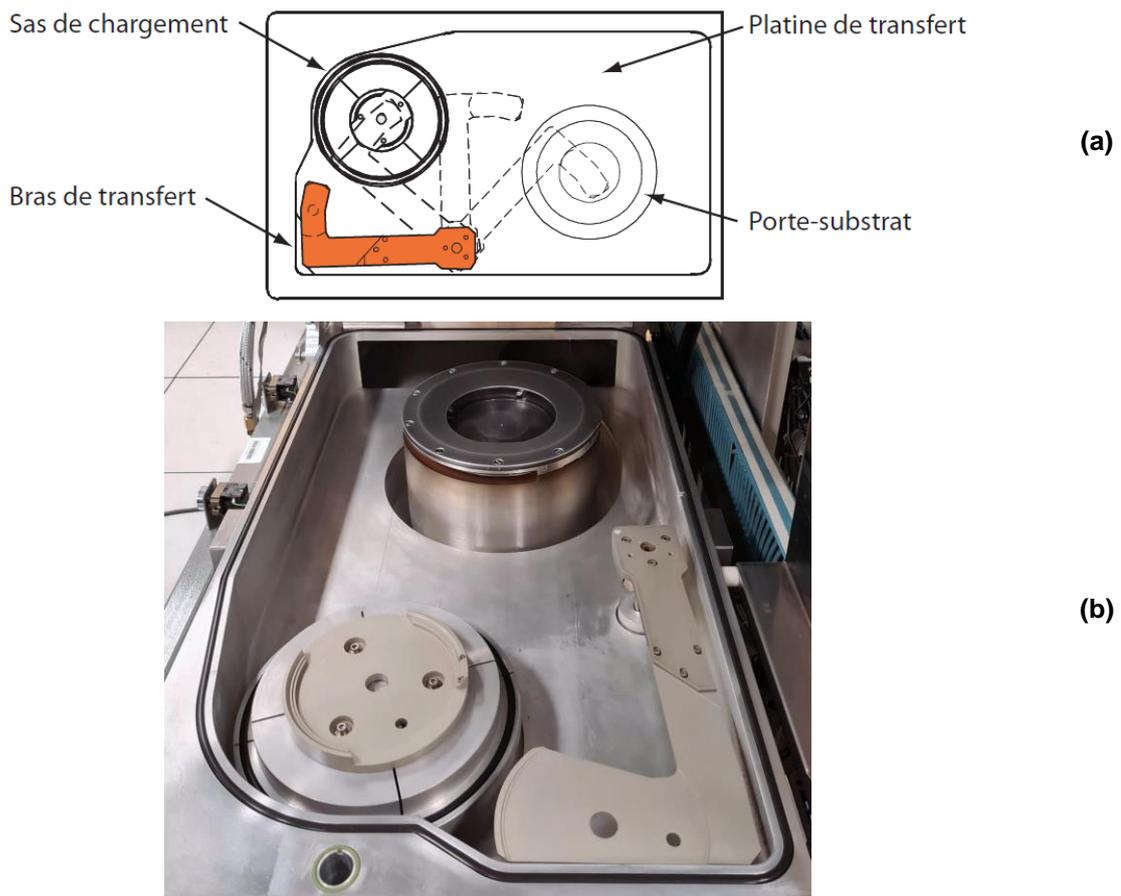


Figure 34 : (a) Schéma illustratif et (b) photo prise du système de transfert des substrats du réacteur A601-E.

Le module de contrôle

Le réacteur Alcatel 601 est une unité complètement automatisée. Son fonctionnement est commandé via un automate programmable industriel (API) qui est connecté à un ordinateur agissant en tant qu'interface utilisateur. Toutes les fonctionnalités de surveillance et de contrôle sont accessibles via le panneau de commande de l'ordinateur (IHM), comme illustré sur la Figure 35. Cette interface IHM assure la gestion et le contrôle des composants du réacteur A601 E, comprenant le transfert des plaquettes ainsi que la mise sous vide ou en pression atmosphérique du réacteur. Elle permet également une manipulation simple de la

gravure, donnant à l'utilisateur la possibilité de démarrer manuellement un procédé ou de le programmer.

L'utilisateur a la possibilité de programmer des procédés variés en ajustant des paramètres tels que les débits de gaz, la pression, la durée, la puissance, la température....

Une fois ces procédés programmés, la machine les exécute et enregistre tous les réglages effectués dans des fichiers de sauvegarde.

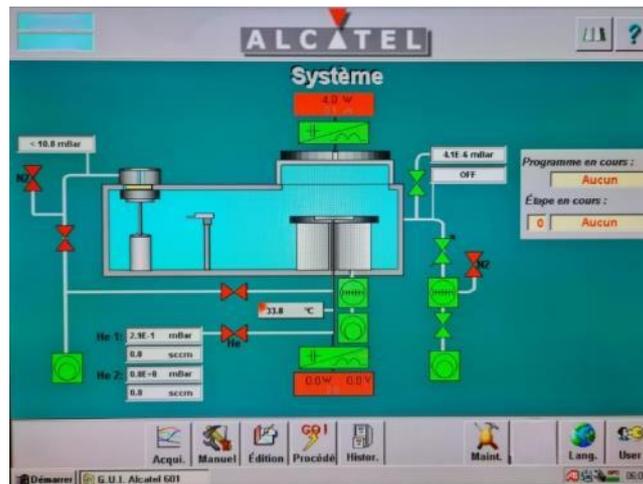


Figure 35 : Interface graphique du panneau de commande du réacteur A601-E.

Le module de gaz

Le système d'injection des gaz de procédé du réacteur dispose de sept lignes de gaz, Ar, SF₆, O₂, H₂, N₂, C₄F₈, SiCl₄ se rejoignant à la même entrée en haut de la source plasma. Ces lignes comprennent des débitmètres massiques (MFC) et des vannes permettant le contrôle du débit injecté.

Toutes les lignes peuvent être utilisées en mode rampe ou en mode pulsé avec des temps de réponse d'une seconde. Le temps nécessaire pour atteindre le débit souhaité sur ces lignes est d'environ une seconde. Deux nouvelles lignes à débit plus rapide ont été ajoutées permettant de réduire ce temps. Au cours de la thèse, seul le gaz SF₆ a été utilisé sur l'une de ces lignes.

2.3. Diagnostics plasma

2.3.1 Sonde de Langmuir

Appartenant à la catégorie des sondes électrostatiques, la sonde de Langmuir est l'outil de diagnostic le plus utilisé permettant la caractérisation des plasmas atmosphériques et à basse pression. Cette technique a été inventée dans les années 1920 par Langmuir [95], [96]. Il s'agit d'introduire une surface conductrice de petite dimension dans le plasma et d'effectuer un

balayage en tension de polarisation afin de mesurer le courant et d'enregistrer la caractéristique courant-tension. L'analyse de cette dernière permet de déterminer le potentiel flottant (V_f), le potentiel plasma (V_p), la température électronique (T_e), la densité électronique (N_e), la densité ionique (N_i) ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF).

La surface conductrice de la sonde peut prendre plusieurs géométries. Elles peuvent être planes, sphériques ou cylindriques. Le choix de la géométrie peut conduire à des résultats différents en fonction de la théorie.

2.3.1.1. Principe général

La théorie des sondes en plasma électropositif repose sur plusieurs hypothèses [97]–[100] :

- La gaine autour de la surface collectrice est non-collisionnelle.
- La fonction de distribution en énergie des électrons est maxwellienne.
- Les dimensions de la sonde sont inférieures au libre parcours moyen des espèces collectées.
- Les particules chargées incidentes sont neutralisées en surface.
- Il n'y a pas d'émission secondaire.

Les courants collectés sont fortement associés aux conditions de formation de la gaine. L'une de ces conditions est dite "critère de Bohm" [101]. La formation de la gaine dépend de la vitesse des ions au bord de la gaine, qui doit être supérieure ou égale à la vitesse de Bohm, qui est définie par :

$$v_B = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (8)$$

Avec k la constante de Boltzmann, T_e la température électronique et la masse m_i de l'ion majoritaire.

La surface de collection des sondes cylindriques dépend de leur polarisation, par conséquent les courants des branches ioniques et électroniques ne saturent pas. Comme illustré sur la Figure 36, le rayon de la gaine augmente avec la tension appliquée.

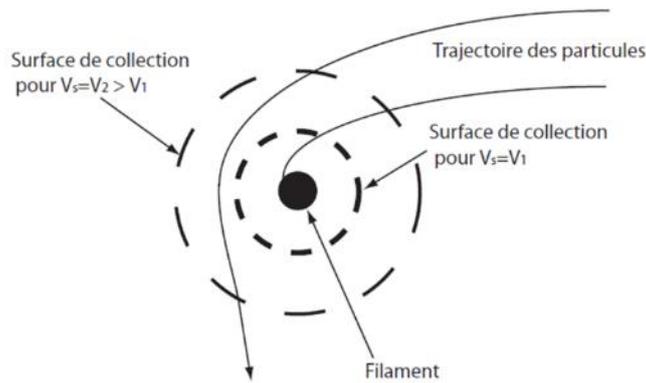


Figure 36 : Représentation de la position de la gaine pour deux polarisations de sonde, notées V_1 et V_2 , avec V_2 étant supérieur à V_1 ($V_s = V_1$ et $V_s = V_2 > V_1$), et l'allure des trajectoires de particules chargées pour une sonde cylindrique.

L'expression des courants collectés pour les potentiels attractifs est principalement déterminée par deux théories.

- **Les théories radiales ABR (Allen-Boyd-Reynolds)** [102] s'appliquent pour un mouvement radial des particules. Ces théories sont plus adaptées aux décharges RF capacitives où la pression est comprise entre environ 50 et 150 Pa et la densité électronique est relativement faible ($<10^{11}\text{cm}^{-3}$).
- Les théories orbitales sont particulièrement appropriées pour les plasmas à haute densité tels que l'ICP. Parmi celles-ci, nous trouvons **la théorie OML (Orbital Motion Limited)** définie par Langmuir [95]. Selon cette théorie, les particules chargées circulent en orbite autour de la surface de la sonde dans la gaine et seules celles qui se trouvent suffisamment proches de la sonde sont collectées (voir Figure 36).

La Figure 37 présente la caractéristique I-V typique obtenue dans un plasma d'argon (50 sccm, à une pression de 3 Pa et une puissance ICP de 1200 W) par le biais de la sonde cylindrique (Smartprobe). Nous constatons trois régions démarquées par les tensions V_f et V_p .

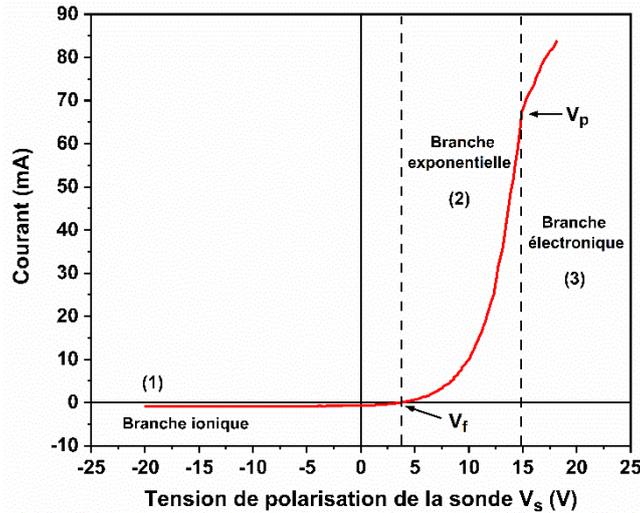


Figure 37 : caractéristique courant-tension mesurée par une sonde cylindrique (Smartprobe) dans un plasma d'argon (50 sccm, 1200 W, 3 Pa).

- **La zone (1)** est la branche ionique. Lorsque ($V_s \ll V_p$), une gaine ionique se forme autour du filament. La sonde repousse alors tous les électrons (à l'exception des électrons chauds), et le courant collecté (le courant ionique I_i) correspond aux ions positifs attirés par la sonde. Le courant ionique est exprimé par la formule suivante dans le cadre de la théorie OML :

$$I_i = A_s q n_i \sqrt{\frac{kT_i}{2\pi m_i}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{q(V_p - V_s)}{kT_e}} \quad (9)$$

Avec A_s la surface de la sonde. n_i et m_i sont la densité et la masse des ions respectivement. T_e est la température électronique.

- **La zone (3)** est la branche électronique ($V_s > V_p$). Dans cette région, les ions positifs de faible énergie sont repoussés par la sonde, et seuls les électrons sont capturés. Un courant électronique I_e , est donc collecté par la sonde. En effet, à cause de la grande différence de masse importante entre un ion et un électron et de leur mobilité, ce courant I_e est considérablement plus élevé que I_i dans un plasma électropositif. Le courant électronique s'écrit comme suit, toujours selon la théorie OML :

$$I_e = A_s q n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{q(V_p - V_s)}{kT_e}} \quad (10)$$

Où est n_e la densité électronique et m_e la masse de l'électron.

En effet, le filament doit avoir une longueur inférieure à trois fois la longueur Debye pour que ces courants électroniques et ioniques soient valables. Or, en pratique, les filaments sont de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Les conditions ne sont donc pas réunies pour

utiliser cette équation. Mais, *J. G. Laframboise* [103] a étendu cette théorie en résolvant l'équation de Poisson pour une gaine quelconque. Les résultats obtenus par *J. G. Laframboise* [103] sont présentés sous forme d'abaques, tandis que *Peterson* et *Talbot* [104] les ont ultérieurement exprimés sous forme analytique :

$$I_{x_{sat}} = A_s q n_x \sqrt{\frac{2kT_x}{\pi m_x}} (\beta + |\chi|)^\alpha \quad (11)$$

Où ($x = e$ ou i), $\alpha = g(a, b, c, \dots, T_e, n_i)$, $\beta = h(a, b, c, \dots, T_e, n_i)$ et $|\chi| = e^{\frac{e(V_p - V_s)}{kT_x}}$. Avec, a, b et c des coefficients dépendants du rapport T_e/T_i .

Elle est alors adaptée à des sondes à géométries cylindrique et sphérique dont les rayons sont 5 à 100 fois plus grands que la longueur de Debye. Pour cette raison, la théorie de Laframboise est fréquemment utilisée et intégrée dans des logiciels d'acquisition et d'analyse tels que le logiciel Smartsoft de la Smartprobe.

- **La zone (2)** correspond à la branche exponentielle ($V_f < V_s < V_p$). Au début de cette zone, à V_f , la sonde collecte autant d'ions que d'électrons. Le courant collecté par la sonde est donc nul, car il est la somme des deux courants. En augmentant ensuite la tension appliquée à la sonde, une gaine se forme autour d'elle. Un potentiel de répulsion se crée pour les électrons. Leur densité n_e est exprimée par la relation de Boltzmann :

$$n_e = n_0 e^{\frac{q(V_s - V_p)}{kT_e}} \quad (12)$$

Avec n_0 la densité du plasma.

Seuls les électrons ayant une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel atteignent la sonde. Par conséquent, bien que le potentiel soit légèrement répulsif, le courant croît de manière exponentielle avec la tension appliquée. Le courant électronique de la partie exponentielle est alors défini par l'équation suivante :

$$I_e = I_{e_{th}} e^{\frac{q(V_p - V_s)}{kT_e}} \quad (13)$$

Où $I_{e_{th}}$ est le courant correspondant au flux aléatoire d'électrons généralement appelé «courant thermique électronique». Il représente le courant au potentiel plasma V_p :

$$I_{e_{th}} = A_s q n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \quad (14)$$

Ainsi, le courant total collecté est exprimé par les expressions suivantes :

$$\text{Dans le cas où : } V_s < V_p \quad I_{Total} = I_e + I_{i_{sat}} \quad (15)$$

$$\text{Et si : } \quad V_s > V_p \quad I_{Total} = I_{e_{sat}} \quad (16)$$

2.3.1.2. Analyse de la caractéristique I-V

Le premier paramètre à déterminer est le potentiel flottant V_f , qui correspond à la tension appliquée pour laquelle le courant collecté est nul. Le potentiel du plasma V_p , qui correspond au point d'inflexion de la caractéristique, est un paramètre qui peut être déterminé par plusieurs approches [105].

- L'intersection des tangentes des branches exponentielle et électronique donne V_p .
- Le point d'inflexion d'une caractéristique est celui pour lequel sa dérivée première passe par un maximum et sa dérivée seconde s'annule. Le V_p peut être déterminé en traçant l'un ou l'autre.

En effet, le recours à ces approches est primordial pour le cas des sondes cylindriques, puisque V_p n'apparaît pas aussi clairement comme pour le cas des sondes planes.

Pour la détermination des autres paramètres du plasma, un traitement plus complexe impliquant des théories adaptées est indispensable.

Pour la température électronique T_e , le tracé semi-logarithmique du courant de la branche exponentielle permet de calculer ce paramètre. La pente de la droite obtenue, p , est donc inversement proportionnelle à T_e et permet de déduire facilement cette dernière.

$$p = \frac{e}{kT_e} \quad (17)$$

La densité électronique N_e peut être calculée avec T_e , en utilisant le courant électronique thermique (voir l'équation 6) obtenu au potentiel du plasma. La densité ionique est calculée à partir de la branche ionique ($V_s \ll V_p$) de la courbe I-V en utilisant les expressions de la théorie de Laframboise (voir l'équation (11)).

Les caractéristiques obtenues pour les plasmas réactifs (plasma de SF_6 dans notre cas) peuvent être déviées à cause d'un dépôt ou d'une modification de la surface de la sonde. Ce problème peut être pallié en nettoyant régulièrement la sonde et en effectuant des mesures de référence dans l'argon. Pour le nettoyage du filament, il faut porter le potentiel à un niveau suffisamment élevé dans un plasma d'argon de manière à le faire rougir. La haute température permet alors de désorber les espèces indésirables sur le filament.

2.3.1.3. Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué les mesures à l'aide d'une sonde cylindrique commerciale de Scientific Systems (Smartprobe).

Le filament cylindrique est en platine (Pt) de 400 μm de diamètre et de 6,08 mm de longueur est monté à l'extrémité du système. Comme illustré sur la Figure 38, ce filament est raccordé au contrôleur par une compensation RF et un câble coaxial qui est protégé par un tube en alumine.

Une sonde de Langmuir est un outil de diagnostic perturbateur. En effet, lorsque cette sonde est introduite dans le plasma, sa surface polarisée crée une modification locale de celui-ci. Cet effet est amplifié dans le cas où les parois du réacteur sont bien isolées ou mal référencées à la masse. Afin d'éviter toute erreur de mesure due à ce problème, une électrode de référence non polarisée est installée à quelques centimètres derrière l'électrode de compensation. Cette électrode de référence est maintenue à un potentiel flottant, et elle permet de tenir compte des éventuelles variations de potentiel du plasma causées par la présence de la sonde. L'électrode de compensation permet de filtrer et d'éliminer les perturbations dues à la fréquence RF. L'électrode de référence et l'électrode de compensation permettent ainsi d'obtenir des mesures plus fiables et une meilleure précision lors du diagnostic du plasma.

Le tube en alumine de la sonde dispose d'une entrée d'air comprimé. Cela permet de refroidir la sonde lors de son fonctionnement en présence du plasma et d'éviter la surchauffe des inductances.

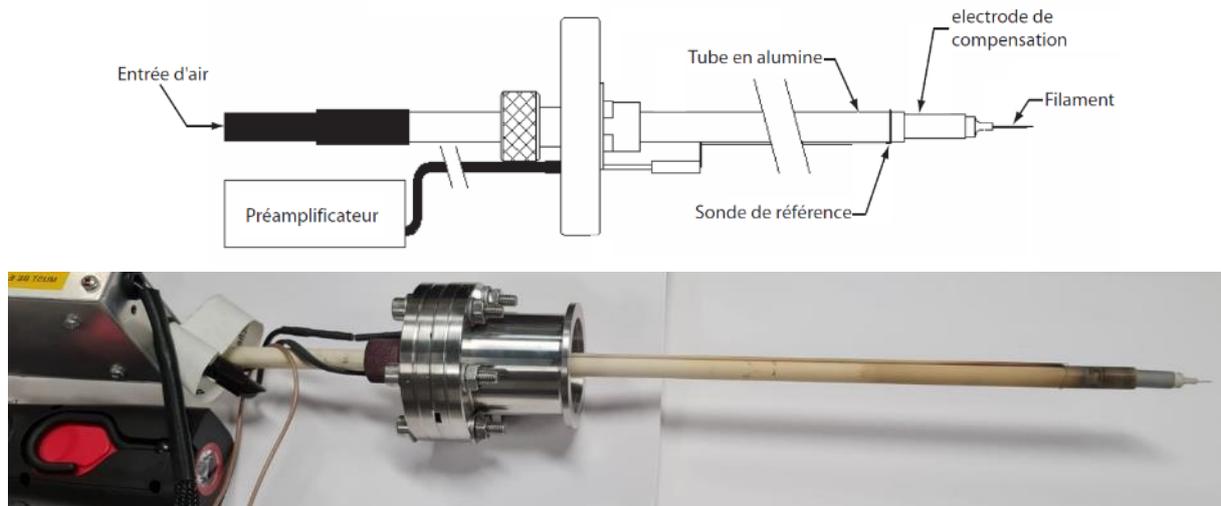


Figure 38 : (a) Schéma illustratif [105], et (b) photo prise de la sonde de Langmuir Smartprobe.

Cette sonde a été utilisée dans le réacteur Alcatel A601-E de gravure. Elle est introduite dans la chambre de diffusion par des hublots latéraux de telle sorte que le filament soit positionné

au-dessus du porte-substrat. Les parois de ce réacteur étant constituées de matériaux isolants, nous avons installé un anneau métallique relié à la masse dans la partie de la source de manière à fermer le circuit de la sonde (voir Figure 39).

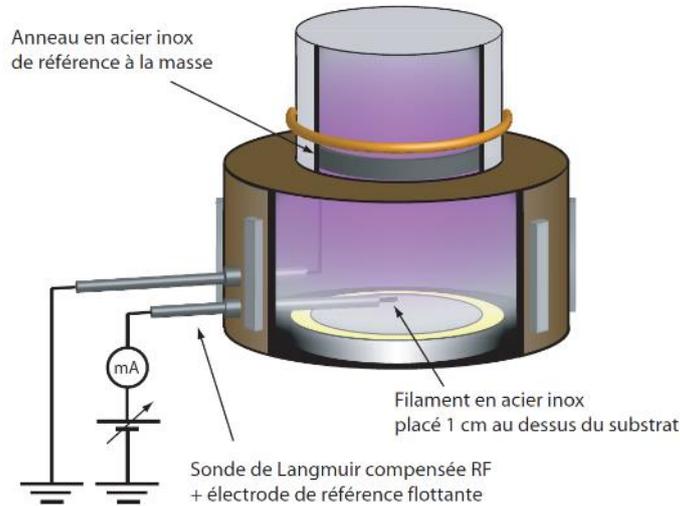


Figure 39: Illustration du montage de la sonde au niveau de la paroi de la chambre de diffusion [93].

Le logiciel Smartsoft permet de piloter l'ensemble de ce dispositif (sonde et boîtier de contrôle). Ce logiciel est également en mesure de paramétrer les acquisitions (plage de balayage de tension, calcul des moyennes) et permet l'analyse des caractéristiques enregistrées. Il permet de déterminer les potentiels plasma et flottant, ainsi que de calculer la température électronique et les densités électronique et ionique.

2.3.2. RFEA: Retarding Field Energy Analyser

L'analyseur d'énergie ionique à champ retardé ou RFEA (Retarding Field Ion Energy Analyser) est un dispositif de diagnostic utilisé couramment pour déterminer à la fois les fonctions de distribution en énergie des ions et le flux ionique dans un plasma. Cependant, la fiabilité des mesures du flux d'ions est jugée peu fiable du fait du manque de données concernant la transmission des ions à travers les grilles de la RFEA [106].

Pour le développement et le contrôle de nombreux procédés, il est important de bien connaître la fonction de distribution d'énergie des ions (IEDF) ainsi que le flux d'ions. Les analyseurs RFEA sont utilisés pour plusieurs procédés, tels que la gravure ionique réactive (RIE) [107], la gravure de couches atomiques (ALE) [108]–[110] et le dépôt de couches atomiques (ALD) [111]–[113].

2.3.2.1. Principes de fonctionnement de la RFEA

Pendant un procédé de gravure, le substrat est placé sur d'une électrode en contact avec le plasma. Ceci entraîne la formation d'une gaine. Cette dernière a, en effet, un impact

considérable sur les résultats des procédés, puisqu'elle permet de contrôler le flux et l'énergie des ions qui arrivent sur le substrat. La Figure 40 (a) présente un schéma descriptif de la structure de la sonde RFEA utilisée dans cette thèse. Le schéma illustre un seul orifice, cependant, un réseau d'orifices avec une surface d'échantillon d'environ 20 mm² permet de maintenir un flux d'ions quantifiable à travers l'analyseur.

Une sonde RFEA peut être définie comme une séquence de grilles empilées suivie d'une platine collectrice. Ces grilles permettent de distinguer les ions de différentes énergies issus d'un plasma. Les ions entrent à travers l'orifice de l'analyseur. Le potentiel appliqué à chaque grille est optimisé de manière à faire passer les ions selon leur énergie. Ils sont alors détectés par le collecteur. Ce dernier absorbe le courant, qui est mesuré et enregistré par un capteur de courant externe au niveau de l'électrode collectrice.

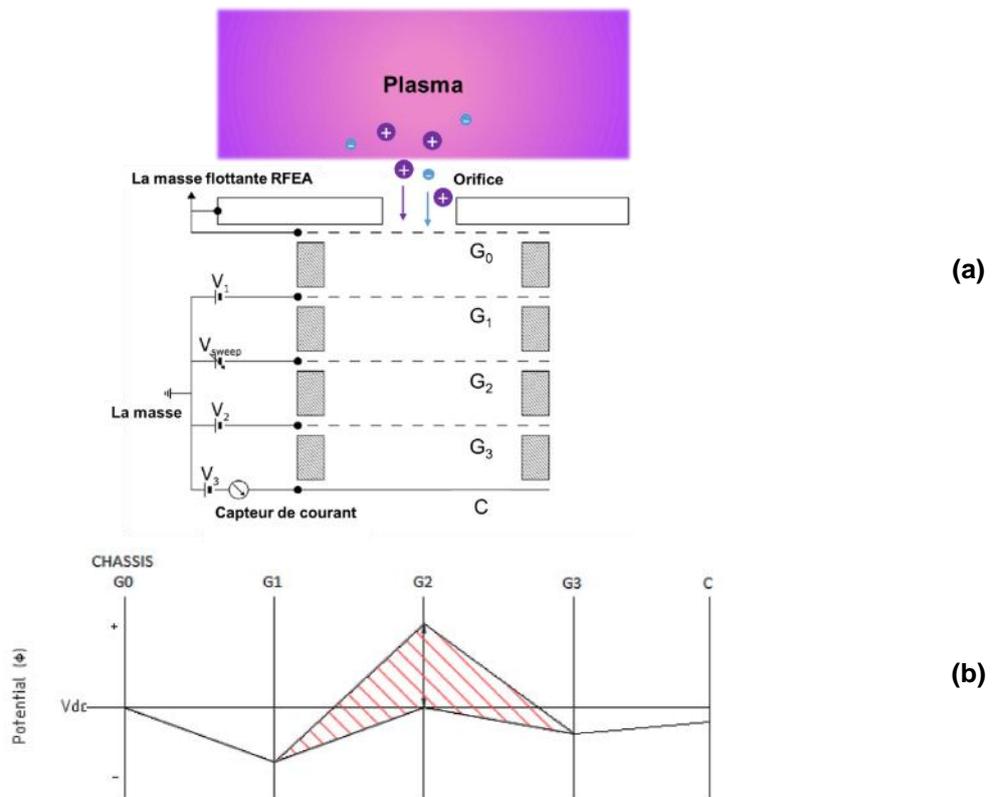


Figure 40 : Représentation graphique (a) de la structure d'une RFEA à quatre grilles, et (b) du profil du potentiel électrique résultant de l'application des tensions aux grilles, adaptés de [114].

Les orifices de 800 microns de diamètre, orientés vers le plasma, assurent le passage d'ions dans la sonde RFEA afin de les analyser.

Les quatre grilles sont toutes identiques et comportent des ouvertures de 20 microns de diamètre, ce qui permet à chacune d'assurer une transmission de 50 %. La grille G₀ est placée à l'arrière de la matrice d'orifices à laquelle elle est reliée électriquement. Le rôle de cette grille est de réduire la surface exposée et visible par le plasma. De ce fait, et dans la majorité des configurations de plasma étudiées, le diamètre de la surface ouverte visible par le plasma est

inférieure à la longueur de Debye, soit 20 microns. Cette conception de G_0 permet d'éviter la formation de plasma à l'intérieur de l'orifice de la RFEA en le réduisant à une valeur inférieure à la longueur de Debye.

La grille G_1 , chargée négativement par rapport à G_0 , permet de repousser les électrons qui entrent dans l'analyseur. En effet, les mesures de l'IED peuvent être altérées par la présence d'électrons. La tension négative par rapport à G_0 permet de former un champ retardateur pour les électrons.

Pour pouvoir distinguer les ions selon leur énergie, la grille G_2 est utilisée. Une rampe de tension est appliquée à G_2 , créant ainsi un champ électrique DC entre G_2 et G_0 . Cette technique permet de mesurer le courant d'ions en fonction de cette tension. Lorsque le potentiel DC de G_2 est supérieur à celui de G_0 , un champ retardateur se forme pour les ions chargés positivement, permettant ainsi de les différencier selon leur énergie.

Le collecteur, C , collecte et enregistre le courant des ions en fonction du potentiel du discriminateur G_2 lorsque ceux-ci franchissent le champ discriminant.

La grille G_3 , située entre la grille G_2 et le collecteur C , est polarisée plus négativement d'environ 10 V par rapport au collecteur C . Cette polarisation permet de créer un potentiel qui permet de repousser les électrons secondaires émis à la surface de C suite à l'impact des ions énergétiques. Ces électrons secondaires sont donc immédiatement réfléchis vers C , évitant d'avoir de l'ionisation à l'intérieur du dispositif, ce qui perturberait la mesure de la distribution en énergie des ions du plasma.

La courbe rouge de la Figure 41 représente une caractéristique RFEA obtenue dans un plasma d'argon à une tension d'auto-polarisation de 10 V, une pression de 3 Pa, une puissance ICP de 1500 W.

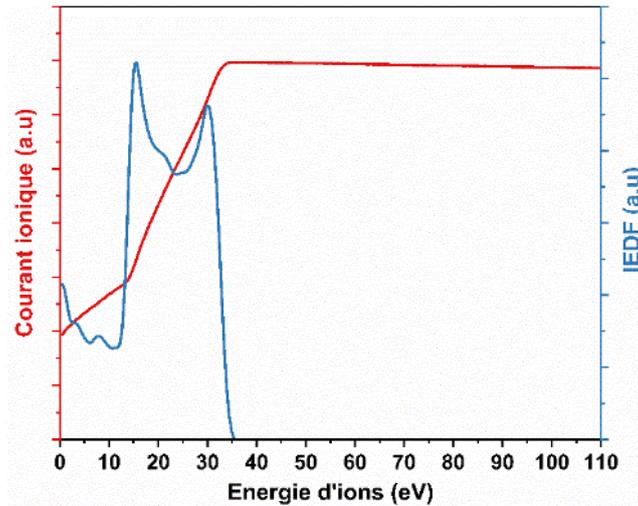


Figure 41: Exemple de profil de courant mesuré et IEDF associée pour un plasma d'argon à 1500 W de ICP, pression de 3 Pa et tension de biais de 10 V.

La fonction de distribution IEDF (courbe bleue de la Figure 41) est obtenue en calculant la dérivée de la caractéristique du courant de collecteur par rapport à la tension de polarisation du discriminateur.

$$f(x_i) = \frac{\sum_{j=1}^n y_{i+j} - \sum_{j=1}^n y_{i-j}}{\sum_{j=1}^n x_{i+j} - \sum_{j=1}^n x_{i-j}} \quad n \geq 2 \quad (18)$$

Avec x et y représentant les valeurs de tension et de courant, respectivement. Et n étant le nombre de points de l'IEDF.

Nous remarquons que la fonction de distribution d'énergie (IEDF) est bimodale. Cela signifie que l'énergie des ions Ar^+ dans ces conditions est distribuée entre les valeurs d'énergie définies par les deux pics de la distribution.

La densité de courant ionique total J_i [Am^{-2}] est calculée par le logiciel Semion par l'équation suivante:

$$J_i = \frac{0,5 f(x_i)}{A \times T} \quad (19)$$

$f(x_i)$ est la fonction de distribution IEDF. A est la surface de collecte des ions, c'est-à-dire le produit du nombre d'orifices par leur surface πr^2 . T est la transmission totale des quatre grilles qui vaut 1/16 puisque la transmission individuelle de chaque grille est de 50%.

Le flux ionique Γ_i [$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] est calculé par la formule suivante :

$$\Gamma_i = \frac{J_i}{e} \quad (20)$$

Avec J_i la densité de courant ionique total et e la charge élémentaire.

2.3.2.2. Sonde RFEA

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons effectué les mesures à l'aide d'une sonde RFEA à quatre grilles (Semion d'Impedans Ltd.).

Afin de mesurer le flux ionique et l'énergie ionique dans différentes conditions et analyser leur influence sur les résultats du procédé de gravure, la sonde RFEA a été placée sur le porte-substrat du réacteur Alcatel A601-E, comme illustré dans la Figure 42. Pour assurer un meilleur contact lors des mesures, un scotch en aluminium a été utilisé pour fixer la sonde et éviter tout mouvement indésirable.

L'analyseur RFEA est équipé d'un support en aluminium anodisé de 50 mm de diamètre conçu pour maintenir en place une sonde à bouton. Ce support permet d'installer une seule sonde à bouton de 33 mm de diamètre.

L'analyseur RFEA est connecté au boîtier électronique Semion Multi Control, situé à l'extérieur de l'enceinte, par l'intermédiaire du système Semion Multi Feedthrough. Ce dernier permet la transmission des signaux électriques entre la sonde et le boîtier. Ce boîtier électronique permet de fournir une source de haute tension contrôlée et de réaliser des mesures de faible courant de haute précision.

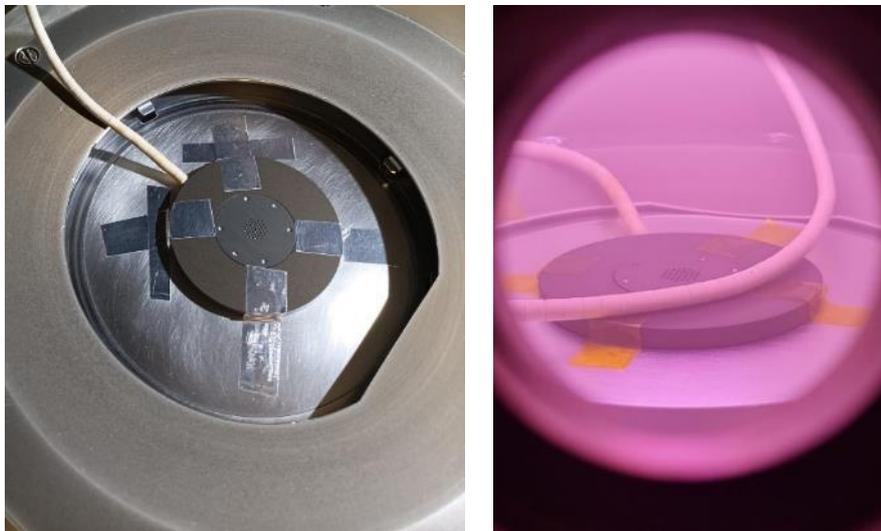


Figure 42 : Photos prises de l'installation de la sonde RFEA sur le porte-substrat du réacteur A601-E.

Les différentes commandes sont exécutées par le logiciel Semion Multi Software, qui permet de configurer les propriétés d'acquisition des données pour la génération de la caractéristique courant-tension et de la fonction de distribution IEDF résultante.

2.4. Protocole expérimental suivi pour la préparation des échantillons

Avant de commencer le procédé ALE du GaN, un certain nombre d'étapes est nécessaire afin de préparer les échantillons. Pour les travaux de gravure, nous avons utilisé des échantillons de GaN provenant de deux plaquettes de GaN épitaxiées sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre (8 pouces). Nous avons obtenu ces plaquettes auprès de notre partenaire dans le projet IPCEI-Nano 2022, le laboratoire CEA-LETI, qui assure la production de wafers de GaN par la méthode de croissance MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition).

2.4.1. Découpe et nettoyage

Pour des raisons de quantité limitée de substrats GaN disponibles, nous avons effectué toutes les expériences sur des échantillons de taille de 10 x 10 mm².

Nous avons reçu une plaque entière (8 pouces) de GaN épitaxiée sur silicium, que nous avons découpée par la suite. Cette opération de découpe est délicate et peut endommager les échantillons. Afin de préserver la couche superficielle de GaN, nous avons tracé une ligne d'amorçage sur la face arrière de l'échantillon à l'aide d'un crayon à pointe de diamant. Ensuite, nous avons appliqué une force mécanique sur l'échantillon à l'aide d'une pince de clivage. Cependant, en raison de l'épitaxie du GaN sur un substrat de silicium orienté selon (111), nous rencontrons des difficultés pour obtenir des échantillons carrés, car le clivage ne se fait pas toujours dans la direction souhaitée. Cela entraîne la formation des morceaux inutilisables de forme irrégulière. Pour éviter ce problème, la seconde plaquette, fournie par le CEA-LETI, a été prédécoupée par STMicroelectronics (Tours) et nous a été transmise.

Une fois les échantillons découpés, un nettoyage de la surface du GaN est entrepris. Pour les échantillons découpés à l'aide de pointe de diamant et de pince de clivage, un nettoyage à l'acétone suivi d'isopropanol dans un bain à ultrasons a été effectué. Pour les échantillons prédécoupés sur le site de STMicroelectronics (Tours), un nettoyage par bain de 20 minutes d'acide de Caro (H₂SO₄ (97%):H₂O₂ [1:3]) a été effectué pour éliminer toute pollution organique et métallique provenant des équipements de découpe, suivi d'un bain à ultrasons d'acétone et d'un rinçage à l'isopropanol. Et enfin, la procédure se termine par un séchage à l'azote.

2.4.2. Photolithographie

La photolithographie est la méthode utilisée pour structurer la majorité des composants des circuits intégrés conçus jusqu'à présent. La photolithographie permet de déposer de manière sélective une résine photosensible, celle-ci étant utilisée comme masque pour créer des motifs sur le substrat et pour protéger les zones qui ne doivent pas être gravées. Cette technique de

préparation peut être réalisée, notamment, dans le cadre des procédés de gravure par voie sèche, ou par voie humide, ou encore pour les procédés de dépôt.

2.4.2.1. Principe

La photolithographie comporte trois étapes principales permettant de transférer et reproduire un motif d'un masque à la couche superficielle d'un substrat. Il s'agit du revêtement, de l'insolation et du développement.

La surface des wafers est préalablement traitée afin d'obtenir une meilleure adhérence et absorption de la résine photosensible. Ce conditionnement consiste à recouvrir le substrat d'une solution chimique, qui est souvent de l'hexaméthylsilazane (HMDS).

Ensuite, et pour recouvrir les substrats et obtenir des films minces de grande uniformité (de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres), les résines photosensibles sont généralement déposées par centrifugation en utilisant un dispositif de rotation (tournette).

Après le dépôt de la couche de résine, il est nécessaire d'effectuer un recuit pour durcir la couche de résine et évaporer le solvant.

Ensuite, le substrat est placé dans un dispositif d'alignement et d'insolation (MABAGen4-SÜSS). Ce dernier permet de structurer la couche de résine photosensible. Pour cela, le substrat est d'abord aligné avec le masque (qui est en général une plaque de verre de silice avec des motifs en chrome (matériau opaque aux rayonnements UV)). Puis, l'ensemble (masque + substrat) est exposé à des rayonnements ultraviolets permettant de transférer les motifs du masque sur la couche de la résine photosensible.

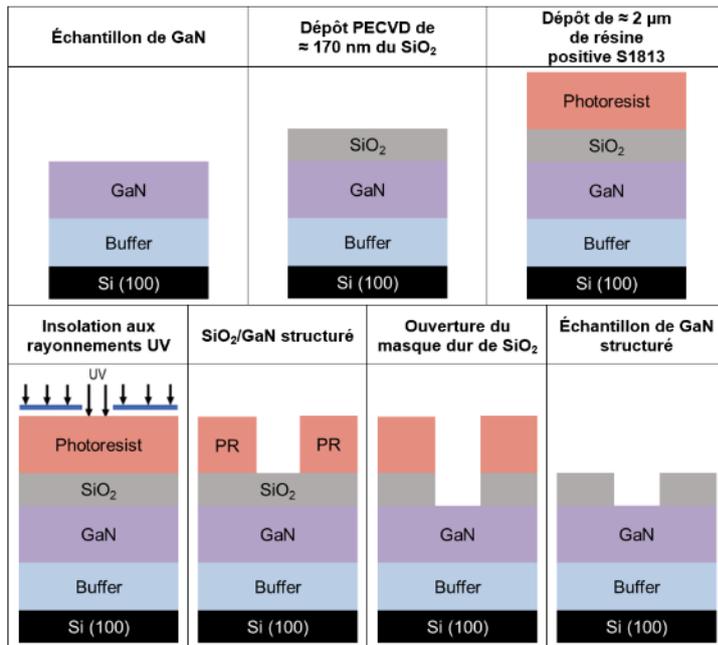
Enfin, le substrat est immergé dans une solution basique de développement. Le développeur permet de dissoudre les zones exposées ou non exposées de la couche de résine (selon le type de résine positive ou négative), faisant ainsi apparaître la partie structurée du substrat.

La dernière étape, optionnelle, correspond à la mesure et à l'inspection. Elle permet de déterminer si les motifs de résine sur le substrat sont bien dimensionnés et s'ils ne présentent pas de défauts.

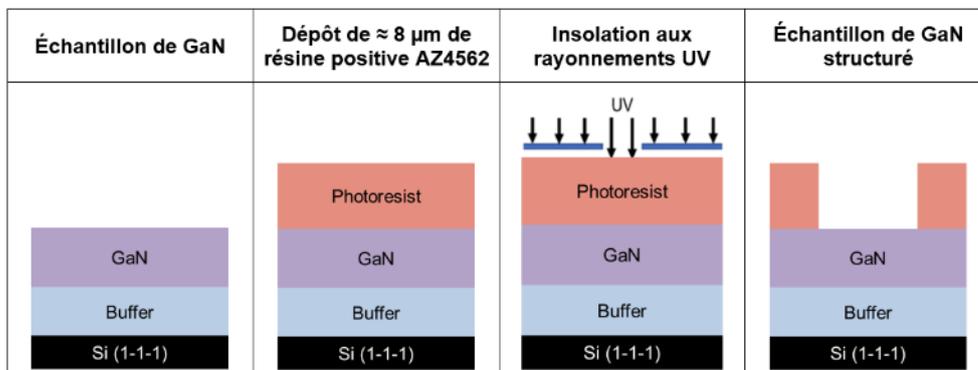
2.4.2.2. Echantillons de GaN

Nous avons adopté la technique de la photolithographie sur de petits échantillons prédécoupés de dimensions 10x10 mm². Dans les travaux de thèses sur la gravure profonde du GaN de *J. Ladroue* [18] et *N. Gosset* [13], des masques durs de nickel (Ni), de dioxyde de silicium (SiO₂), de nitrure de silicium (Si₃N₄) entre autres ont été utilisés pour structurer les échantillons. Ce choix a été motivé par la résistance de ces matériaux aux chimies utilisées dans le procédé de gravure, ce qui garantit une meilleure sélectivité.

Dans cette optique, nous avons essayé de procéder en utilisant un masque dur de dioxyde de silicium (SiO_2) pour les échantillons de GaN. La Figure 43 (a) présente schématiquement les étapes de préparation des échantillons. La première étape est le dépôt de la couche de SiO_2 de 170 nm d'épaisseur. Cette couche est obtenue à une température de 300 °C par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), à l'aide des gaz précurseurs de silane dilué (mélange SiH_4/Ar) et de protoxyde d'azote (N_2O) dans un réacteur Oxford Instruments. Ensuite, une couche de résine positive (S1813) de 2 μm d'épaisseur est déposée et structurée par photolithographie. Puis, la prochaine étape qui consiste en l'ouverture du masque dur de SiO_2 est réalisée par gravure plasma CHF_3 pur (40 sccm, 4 mTorr, 500 W de puissance ICP et 100 W en puissance CCP-bias) dans le réacteur Corial 200IL en maintenant un refroidissement du wafer à 5°C [115] pendant 60 secondes. Enfin, le retrait de la résine est effectué par acétone et nettoyage à l'isopropanol dans un bain à ultrasons avant le séchage à l'azote.



(a)



(b)

Figure 43: Etapes de préparation des échantillons GaN : (a) masque dur SiO_2 , (b) masque en résine photosensible AZ4562.

Après les étapes de préparation et afin de vérifier et s'assurer que le GaN n'a pas été gravé lors de l'ouverture du masque SiO_2 , nous avons retiré par voie humide la couche de SiO_2 en utilisant une solution de BOE (Buffered Oxide Etch) diluée dans l'eau [1:3]. Cette solution permet de retirer uniquement le SiO_2 sans avoir aucun impact sur le GaN. Ensuite, nous avons procédé à l'analyse de la surface de GaN au microscope à force atomique (AFM). La Figure 44 révèle une sur-gravure d'environ 14 nm du GaN lors de l'ouverture du masque dur. Or, cette sur-gravure peut varier légèrement d'un échantillon à l'autre, ce qui amène une incertitude significative sur la mesure de la profondeur gravée par ALE.

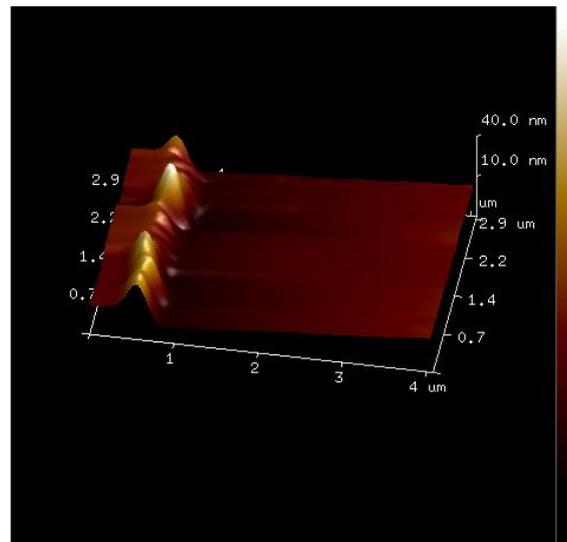


Figure 44: Image AFM de la sur-gravure du GaN pendant l'ouverture de SiO_2 .

Pour pallier ce problème, nous avons initialement réduit le temps de gravure de 60 secondes à 30 secondes. Cependant, nous avons observé que la gravure était partielle, laissant des résidus du masque en SiO_2 au niveau des bords, comme illustré dans la Figure 45 (a). Par conséquent, nous avons exploré la possibilité d'ajouter une gravure humide par BOE pour retirer ces résidus. Nous avons constaté que, soit après 30 ou 15 secondes, le BOE s'infiltre et attaque la couche de SiO_2 à travers l'interface SiO_2/GaN , comme le montrent les images MEB (b) et (c) de la Figure 45. Ces images comparent les ouvertures du masque en SiO_2 obtenues par gravure plasma seule (Figure 45 (a)) et par la combinaison de la gravure plasma et la gravure humide par le BOE (Figure 45 (b) et (c)).

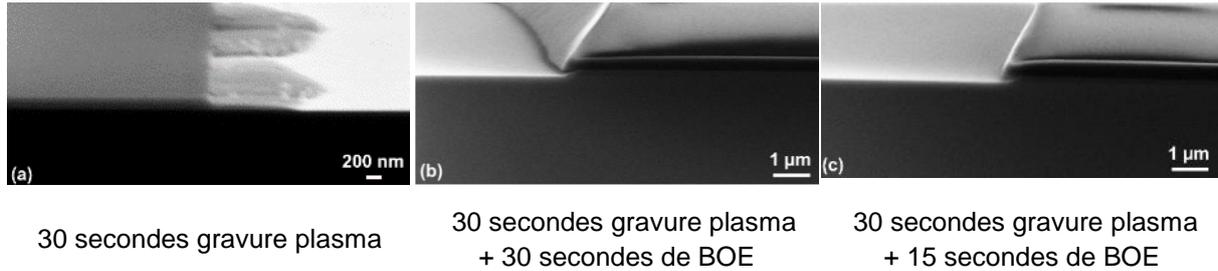


Figure 45 : Images MEB en section transversale de l'ouverture du masque dur en SiO_2 par (a) gravure plasma, (b) et (c) gravure plasma et BOE.

Afin d'éviter les problèmes liés à l'ouverture du masque dur en SiO_2 , qu'il s'agisse de la surgravure ou de la sous-gravure, nous avons décidé de privilégier l'utilisation des masques de résine photosensible AZ4562 (résine épaisse). De plus, étant donné que l'épaisseur gravée par ALE est faible, l'utilisation d'un masque dur n'est pas nécessaire, et un masque en résine suffisamment épais sera amplement suffisant.

La structuration des échantillons GaN par photolithographie avec la résine AZ4562 est décrite schématiquement et brièvement dans la Figure 43 (b).

Tout d'abord, nous avons commencé la préparation par un dépôt de HMDS pour assurer une bonne adhésion de la résine. Ensuite, nous avons déposé une couche de $8 \mu\text{m}$ de résine sur l'échantillon de GaN par enduction centrifuge, mis en rotation à une vitesse de 3500 rpm pendant 30 secondes. Cela a été suivi par un recuit à l'aide d'une plaque chauffante à une température de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 100 secondes. Après cette étape, l'échantillon est refroidi à l'air libre pour une durée de 4 heures. Ensuite, l'échantillon est exposé aux rayonnements UV (200 mJ/cm^2) au travers d'un masque définissant les zones insolées (exposées) de celles devant être protégées du rayonnement. Pour l'insolation, nous avons utilisé l'aligneur (MABAGen4-SÜSS) équipé d'une lampe à mercure (Hg) émettant un rayonnement dans une gamme de longueurs d'ondes allant de 365 à 436 nm.

Pour l'étape de développement, nous avons placé l'échantillon dans un solvant chimique AZ400K dilué dans l'eau [1:3] pendant 3 minutes tout en remuant à l'aide d'un agitateur magnétique. L'échantillon a ensuite été séché à l'azote avant de réaliser les mesures et vérifications. Nous avons utilisé à cet effet un microscope optique (Zeiss) et un profilomètre mécanique (DektakXT-Bruker Nano Surfaces) pour mesurer l'épaisseur finale du masque et vérifier que le développement n'était ni excessif ni incomplet.

Le masque que nous avons adopté pour nos travaux se caractérise par un motif basique comprenant de multiples rectangles qui couvrent certaines des zones dont la largeur est de $100 \mu\text{m}$ tout en exposant d'autres de $200 \mu\text{m}$ de large, comme le montre la Figure 46 (a).

La Figure 46 présente des schémas illustratifs du motif du masque utilisé (a), dont la largeur des zones masquées est $100\ \mu\text{m}$ et celle des zones exposées de $200\ \mu\text{m}$, et d'un échantillon GaN structuré (b) collé sur un substrat de SiO_2 .

Les réacteurs de gravure utilisés au cours de cette thèse ne permettent pas de recevoir des échantillons de petite taille. Par conséquent, nous avons opté pour le collage de ces échantillons sur des wafers de support couverts de SiO_2 de 4 ou 6 pouces, comme illustré sur la Figure 46 (b). Le transfert thermique et le collage des échantillons ont été assurés par de la graisse à vide pour expériences réalisées dans le réacteur Corial 200IL et avec une solution de PEG (polyéthylène glycol) pour les procédés effectués dans le réacteur Alcatel A601E.

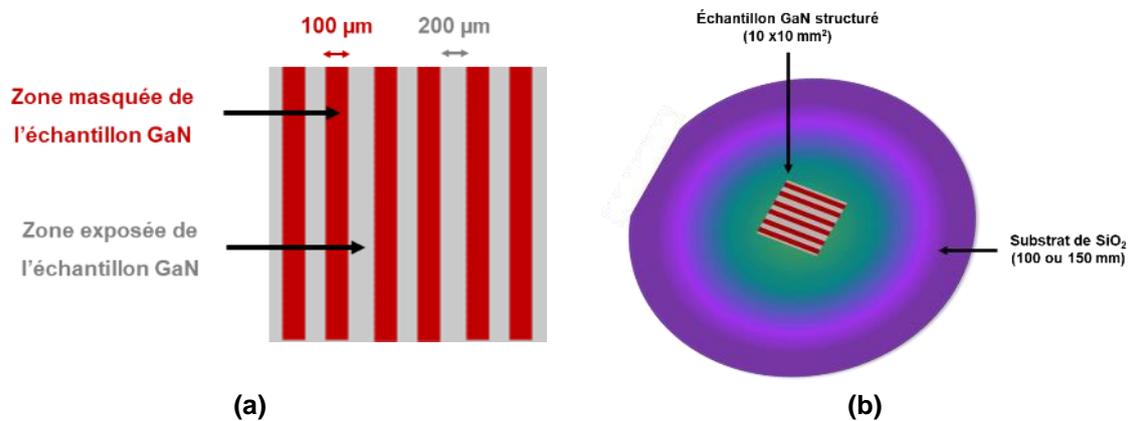


Figure 46 : Illustrations de (a) motif du masque utilisé pour structurer l'échantillon de GaN, et (b) échantillon GaN structuré collé sur un substrat de SiO_2 .

2.5. Techniques de caractérisation

2.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage (Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'analyse de surface par imagerie. Cette technique est basée sur le balayage des surfaces à analyser avec un faisceau d'électrons et la détection d'un signal d'électrons réfléchis après leur interaction avec cette surface.

Le faisceau provient d'une source d'électrons, également appelée canon à électrons. Le type de source le plus couramment utilisé en MEB est un émetteur thermoïonique, tels que des filaments de tungstène. Dans ce mécanisme d'émission, les électrons sont libérés d'un matériau par chauffage résistif sous un courant. Lorsque l'énergie fournie par la chaleur dépasse la fonction de travail de la surface, les électrons sont émis. Les sources en tungstène sont moins coûteuses, mais moins performantes que les canons à émission de champ (FEG), en raison de la plus grande surface d'émission du filament.

Cependant, notre équipement est équipé d'un canon à émission de champ haute résolution. Une pointe fine chauffée (Schottky) permet l'émission d'électrons. Ce type de canon d'électrons utilise la diffusion tunnel d'électrons pour émettre ces derniers. Les électrons sont ensuite dirigés par une série de lentilles électromagnétiques et d'une bobine de balayage, en suivant une direction particulière, afin de produire un faisceau d'électrons focalisés. Ce faisceau balaye la surface et interagit avec celle-ci, émettant ainsi un signal.

Ce signal est composé des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci permettent de produire une image. Les électrons secondaires sont émis par l'échantillon et jouent le rôle principal de détection de la morphologie et de la topographie de l'échantillon alors que les électrons rétrodiffusés révèlent le contraste dans la composition des éléments de l'échantillon. L'interaction des électrons avec le matériau émet également des rayons X. L'émission des rayons X est caractéristique du matériau.

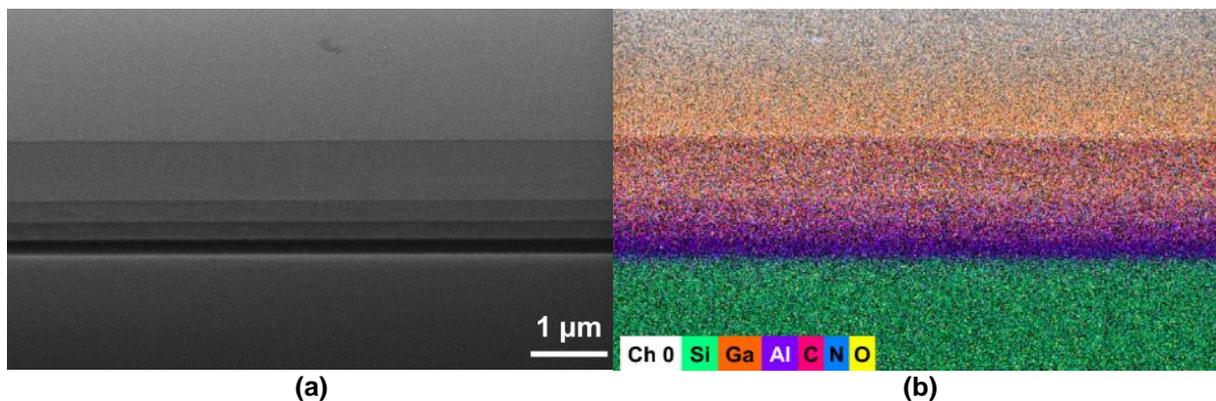


Figure 47 : (a) Image MEB en section transversale présentant les couches composant d'un échantillon de GaN, et (b) cartographie par EDX mettant en évidence les composants élémentaires de chaque couche, à savoir GaN/couches tampon (buffer)/Si.

Lorsqu'un MEB est connecté à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (**Energy Dispersive X-ray spectrometer** - EDX ou EDS), ces rayons peuvent être utilisés comme signal pour fournir rapidement des informations sur la composition chimique d'un échantillon, notamment les éléments présents, leur distribution et leur concentration.

Durant cette thèse, l'équipement MEB utilisé est le Zeiss SUPRA 40. Cet équipement, est associé à un détecteur EDX de la marque Bruker, le Quantax EDX. Il a été utilisé pour examiner la morphologie des motifs après gravure et pour déterminer la composition des couches constituant les échantillons.

Les couches qui composent l'échantillon de GaN sont représentées sur la Figure 47 par (a) une image MEB en coupe transversale et (b) une cartographie EDX de la composition élémentaire de chaque couche, à savoir GaN/couches tampon (buffer)/Si.

La Figure 48 présente deux images MEB d'un échantillon de GaN après 100 cycle de gravure en ALE par les plasmas de SF₆ et d'argon. Nous remarquons que l'épaisseur gravée est très

faible et non mesurable par MEB. L'EPC mesuré par AFM est de l'ordre de 100 nm par cycle ALE. La Figure 48 (a) montre la surface du GaN gravé après le retrait du masque en résine. Nous pouvons observer les motifs laissés par le masque, qui se distinguent par une différence de contraste. Nous observons sur l'image de la Figure 48 (b) que l'angle du profil de la gravure n'est pas complètement droit, et que le bord de la marche n'est pas proprement gravé. En effet, cela est lié aux effets de bord engendrés par le développement du masque en résine photosensible.

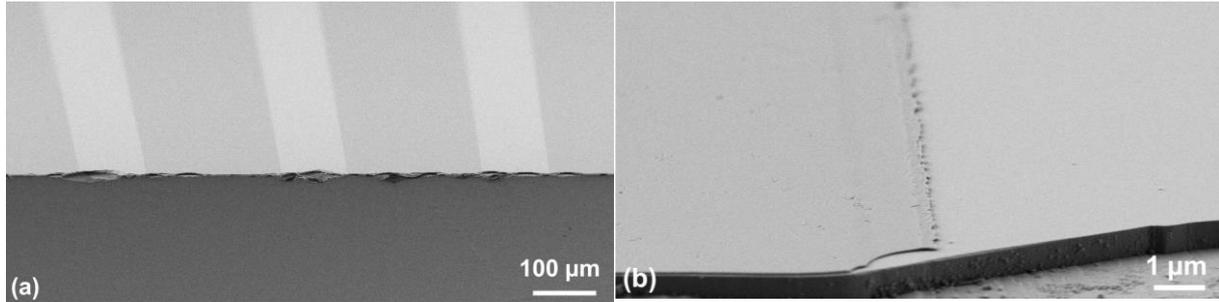


Figure 48 : Images MEB en coupe transversale avec un support tilté à 20° de (a) la surface de GaN après le procédé de gravure ALE et le retrait du masque révélant les zones gravées et non gravées, et (b) zoom sur la marche de gravure (l'épaisseur gravée est d'environ 100 nm).

2.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) est une technique puissante de caractérisation non optique à haute résolution. Cette technique non destructive permet d'effectuer des mesures précises des propriétés topographiques de la surface d'un échantillon. En plus de la topographie, la microscopie à force atomique permet de déterminer d'autres propriétés électriques, magnétiques, chimiques, optiques et mécaniques des surfaces avec une haute résolution dans l'air, les liquides ou sous ultravide [116].

Le principe de fonctionnement de l'AFM est basé sur la mesure des forces attractives et/ou répulsives entre l'ensemble cantilever/pointe (appelé sonde AFM) et la surface d'un échantillon. La pointe AFM est généralement en silicium ou en nitrure de silicium. Elle est intégrée près de l'extrémité libre d'un cantilever flexible. L'ensemble cantilever/pointe permet d'effectuer un balayage de la surface grâce à une plateforme piézoélectrique. Cette dernière, placée sur l'autre extrémité du cantilever, permet les déplacements latéral et vertical de la sonde.

Lorsque la pointe AFM se déplace sur des surfaces de différentes hauteurs, cela entraîne des déformations du cantilever en torsion ou en déflexion. Ces déformations sont suivies par un faisceau laser réfléchi par la face arrière du cantilever AFM et envoyé vers un photo-détecteur sensible à la position qui permet de mesurer les déplacements vertical et latéral de la pointe et la force d'interaction en action. La pointe de l'AFM trace les différentes positions de la

surface au cours du balayage, permettant ainsi de générer une image topographique tridimensionnelle de celle-ci.

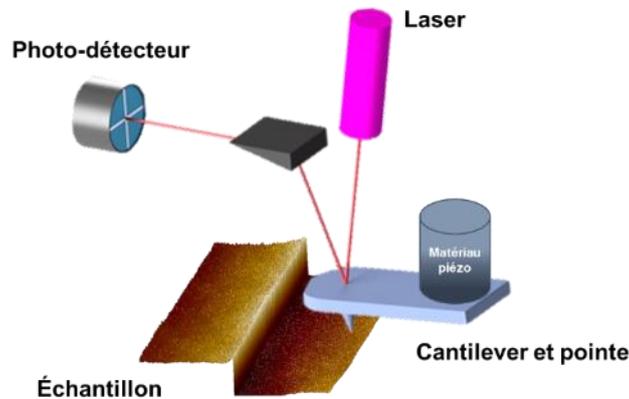


Figure 49 : Représentation graphique du fonctionnement du microscope AFM.

Modes de fonctionnement de l'AFM

Il existe deux modes fondamentaux : Le mode statique (ou mode contact) et le mode dynamique.

En mode contact, la pointe est déplacée sur la surface de l'échantillon tout en maintenant un contact régulier avec celle-ci. Lorsque la pointe détecte des changements dans la topologie de l'échantillon, le cantilever se déforme pour les suivre. Pour ce mode, des cantilevers souples sont généralement utilisés afin de minimiser l'endommagement des surfaces ainsi que pour augmenter la sensibilité. Ce type de sonde AFM est influencé à la fois par les forces latérales et par l'adhérence à la couche de contamination surfacique présente sur la plupart des surfaces exposées à l'air ambiant. Cela peut donc engendrer l'usure rapide de la pointe et l'endommagement des échantillons fragiles.

Le mode dynamique, quant à lui, est subdivisé en deux modes : le mode tapping (ou contact intermittent) et le mode non-Contact, en fonction des forces d'interaction entre la pointe AFM et la surface.

Dans le mode tapping, le cantilever de la sonde AFM est mis en oscillation par un actionneur piézoélectrique à sa fréquence de résonance ou à une fréquence proche de celle-ci. Suite aux interactions avec la surface, la fréquence va changer et le cantilever devra ajuster sa position pour retrouver à nouveau la fréquence requise. À chaque oscillation, la pointe touche légèrement la surface, ce qui limite les éventuels endommagements (Figure 49). Des cantilevers AFM rigides sont utilisés pour le fonctionnement dans ce mode. Ces derniers ne risquent pas de coller à la surface lors de mesures dans l'air libre.

Durant cette thèse, l'AFM a été l'équipement principal utilisé pour la caractérisation des échantillons en raison de contraintes spécifiques. La mesure de la marche de gravure après les procédés ALE présentait des difficultés en raison de sa taille très réduite, rendant l'utilisation d'autres techniques de caractérisation moins précises. Par exemple, le MEB ne fournissait pas la précision nécessaire, tandis que l'utilisation d'un ellipsomètre était limitée en raison de la complexité de la composition des couches empilées dans les échantillons. Ainsi, l'AFM s'est révélé être l'outil le plus adapté pour cette caractérisation.

Les marches de gravure ainsi que la rugosité de surface des échantillons ont été mesurées grâce à l'équipement AFM, ICON4-SYS Burker. Le mode « Scan Asyst », similaire au mode « tapping », a été utilisé pour réaliser des images de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, suivant 512 lignes à une vitesse de scan de 0,988 Hz.

La Figure 50 présente des images AFM en 2D et 3D de la surface de GaN avant gravure (a), avec une rugosité mesurée de RMS Rq 1,27 nm et Ra 1,02 nm, ainsi que (b) d'une marche de gravure obtenue après un procédé d'ALE et après retrait de la résine.

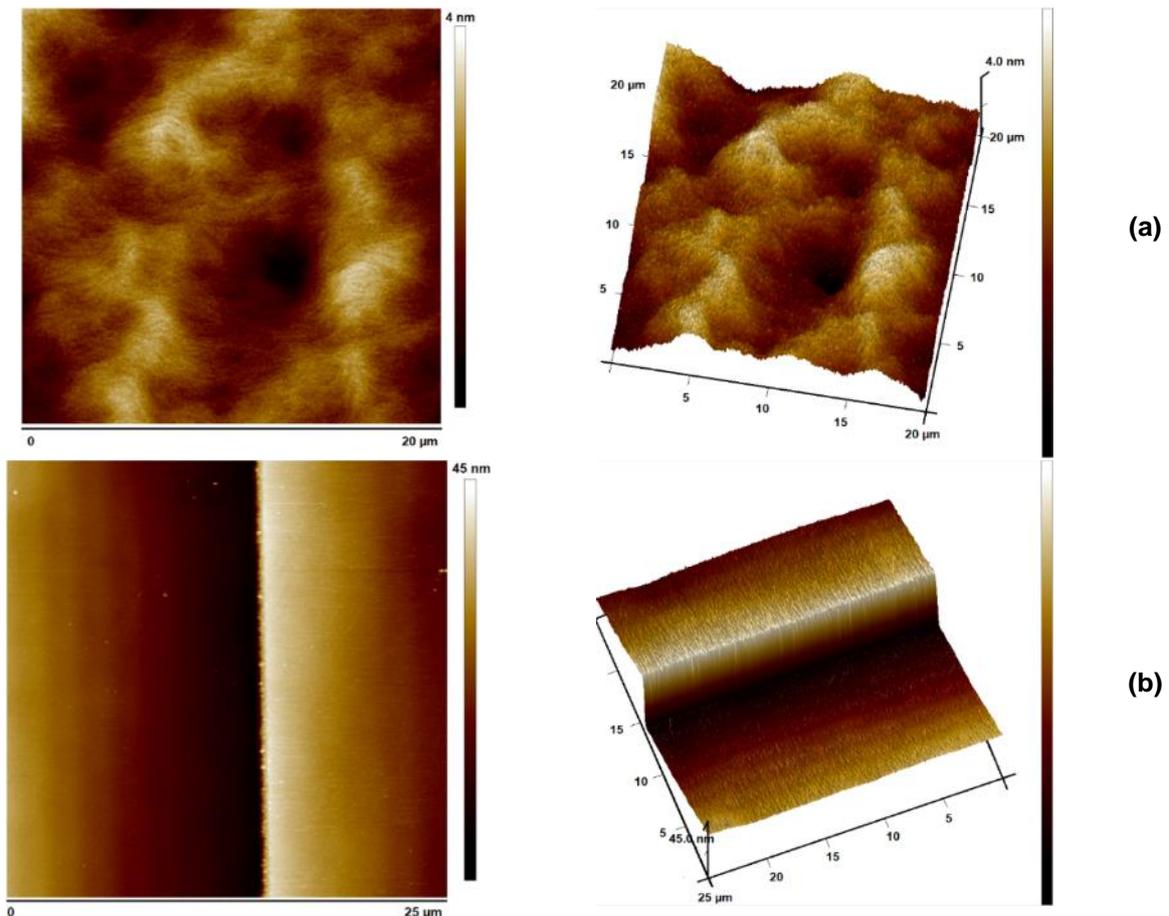


Figure 50 : Images AFM (2D et 3D) de (a) la surface de GaN non gravée, et (b) la marche de gravure d'un échantillon de GaN après 100 cycles d'un procédé ALE.

2.5.3. Spectrométrie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est une technique non destructive qui permet de caractériser la surface d'un échantillon et d'analyser ses éléments, leur composition et leur état de liaison chimique. Elle permet également de fournir une quantification de la majorité des éléments chimiques et donner des informations sur les environnements chimiques des atomes.

2.5.3.1. Principe

La technique XPS est basée sur l'effet photoélectrique. Elle consiste à exposer la surface à étudier à un rayonnement X. L'énergie des photons incidents est transmise aux électrons de cœur. Ces électrons sont éjectés de leur orbite atomique puis émis depuis la surface du matériau à une certaine énergie cinétique sous la forme de photoélectrons. Ces photoélectrons sont ensuite collectés par un analyseur suivant leur énergie.

La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déduire l'énergie de liaison de l'électron grâce à la relation de conservation de l'énergie. Cette énergie est caractéristique des niveaux d'énergie des couches électroniques des éléments. Elle permet donc de fournir des informations sur la nature et l'environnement chimique des atomes en surface de l'échantillon.

L'équation de conservation de l'énergie est :

$$E_{\text{liaison}} = E_{\text{incident}} - E_{\text{cinétique}} - \phi_s \quad (21)$$

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_s le travail de sortie du spectromètre.

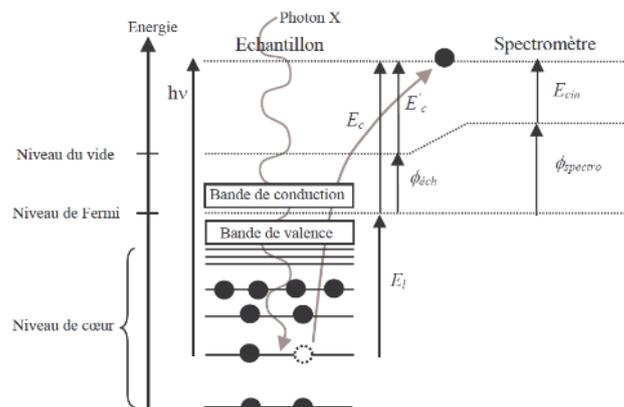


Figure 51 : Diagramme représentant l'énergie des photoélectrons effectuée par XPS [117].

2.5.3.2. Équipements expérimentaux

Dans le cadre de cette thèse, des analyses XPS ex-situ ont été menées au laboratoire d'analyse Science et Surface du groupe SERMA et des analyses XPS in-situ ont été réalisées au laboratoire IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes).

A. Ex-situ

Les analyses XPS ex-situ ont été réalisées avec l'équipement PHI Quantera SXM. Cet équipement dispose d'une source monochromatique Al K α (1486,6 eV). Nous avons utilisé cette source pour effectuer des mesures XPS sur des échantillons de GaN avant et après la gravure ALE.

Les mesures XPS ont été effectuées à un angle d'incidence de 45°, et pour une surface de 200 μm de diamètre, la profondeur analysée étant inférieure à 10 nm.

B. In-situ

Le laboratoire IMN est équipé d'un réacteur de gravure Alcatel couplé à une chambre d'analyse de surface (SPECS) par un système de transfert sous vide, dont un schéma représentatif est visible sur la Figure 52. La chambre d'analyse sous ultravide (SPECS) dispose de trois sources de rayons X : une source non-monochromatique Mg (1253,6 eV), une source monochromatique Al K α (1486,6 eV), une source monochromatique Ag L α (2984,3 eV). Les trois sources ont été utilisées pour effectuer des mesures XPS sur des échantillons de GaN avant et après les procédés de gravure ALE.

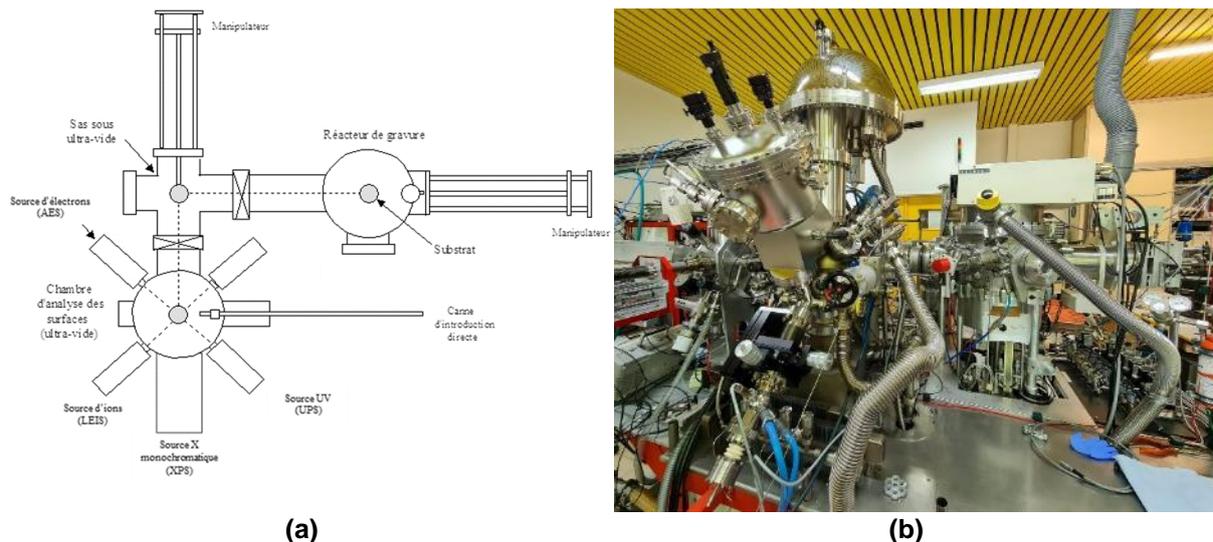


Figure 52 : (a) Schéma de transfert de l'échantillon sous ultravide entre la chambre Alcatel et la chambre d'analyse de surface SPECS, et (b) photo prise de système XPS au laboratoire IMN.

L'échantillon est d'abord collé sur un substrat, lequel est ensuite placé sur le porte-substrat à l'intérieur de la chambre du réacteur. Une fois la gravure terminée, l'ensemble (échantillon et substrat) est déplacé vers la chambre d'analyse XPS sous ultravide à l'aide d'un système de transfert motorisé. L'analyse est lancée immédiatement après la définition des paramètres requis.

2.5.3.3. Analyse des spectres

Les spectres XPS permettent l'identification de l'état chimique des éléments par la mesure précise de la position des pics et de leurs séparations en énergie. Cependant, la quantification des éléments peut être également extraite de ces spectres XPS normalisés à partir de la hauteur des pics et de l'aire sous ces derniers.

Tout spectre se décompose en pics spécifiques aux photoélectrons, pics satellites, pics caractéristiques des transitions Auger, et un fond continu (background) dont la principale source est la collection d'électrons secondaires.

La compréhension de la position et de l'intensité des pics sur les spectres à haute résolution est la base de l'analyse XPS. Pour interpréter les données XPS, nous devons donc connaître ces éléments, la position de pic et son intensité.

La position d'un pic en abscisse, correspondant à "l'énergie de liaison", indique la composition élémentaire et chimique. L'énergie de liaison est définie par la différence d'énergie entre la source de rayons X et le photoélectron détecté. L'axe des ordonnées représente l'intensité exprimée en nombre de coups par seconde (CPS). Cette intensité est liée à la concentration atomique d'un élément en surface, indiquant ainsi la quantité de cet élément.

La Figure 53 présente les spectres larges obtenus pour le GaN non gravé réalisés par les trois sources, Al et Ag monochromatiques et Mg. Les éléments sont présentés sur les spectres par ordre croissant d'énergie de liaison. La source monochromatique Al permet une résolution spectrale et une intensité élevée. Cependant, les signaux des transitions Auger LMM du gallium interfèrent avec le signal N 1s (~ 400 eV). Ce problème est pallié avec la source Mg mais elle n'est pas monochromatique. De plus, son niveau d'énergie plus faible rend plus complexe l'analyse des niveaux 2p du gallium. La source monochromatique d'Ag élimine complètement l'interférence Ga LMM/N 1s, mais sa profondeur d'analyse est plus grande et sa section transversale de photo-ionisation est faible pour les niveaux peu profonds, et cela, en plus de sa plus faible intensité de signal.

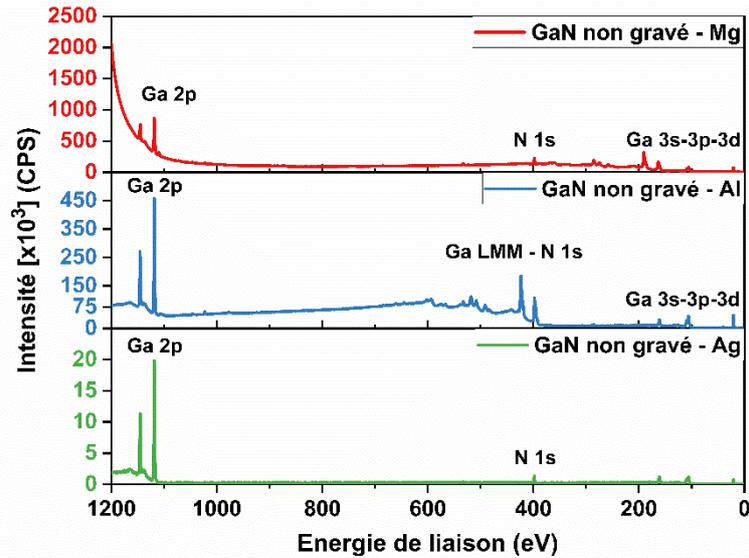


Figure 53 : Spectres larges XPS de GaN avant gravure réalisés par la source Mg, et les sources monochromatiques Al et Ag.

La quantification des éléments présents (pourcentages atomiques relatifs) en surface du matériau sur l'épaisseur analysée est effectuée par une analyse des aires de chaque pic sur les spectres, après avoir supprimé le signal de fond.

Durant cette thèse, le traitement des spectres et la détermination de la composition chimique des échantillons a été effectués avec le logiciel CasaXPS [118].

2.5.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer les éléments ou les espèces moléculaires présents à la surface d'un échantillon avec une sensibilité de détection très élevée. Cette dernière peut atteindre 1 ppm et voire 1 ppb pour certains éléments. En utilisant des cycles d'analyse et d'abrasion, cette technique permet également d'obtenir des profils en profondeur pouvant aller jusqu'à 20 μm . Cette approche a été spécifiquement utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse.

2.5.4.1. Principe de fonctionnement

Cette technique consiste à accélérer un faisceau pulsé d'ions primaires vers la surface à analyser afin de créer des ions secondaires émis par cette surface. Ces ions sont ensuite analysés en masse en utilisant la différence de temps de vol (le temps de vol est proportionnel à la racine carrée du poids).

En ToF-SIMS, la source d'ions primaire est un canon d'ions à métal liquide (LMIG ou LMIS, Liquid Metal Ion Source). Il existe différents types de sources permettant de fournir soit des

faisceaux d'ions atomiques tels que le Bi^+ et Ga^+ ou des faisceaux d'ions multi-atomiques comme C_{60}^+ and Au_3^+ . La source d'ions atomiques convient à l'analyse des zones de faible masse (principalement les éléments) et celles des ions multi-atomiques sont adaptées pour les zones de masse importante (principalement les molécules).

Le TOF-SIMS permet de caractériser des matériaux conducteurs ou isolants. Pour les matériaux isolants, le faisceau des ions primaires est accompagné par un flux d'électrons de faible énergie (de l'ordre de quelques électronvolts). Ils sont simultanément projetés de manière à éviter l'accumulation de charges sur la surface due à l'irradiation par les ions primaires.

Des mesures en profondeur peuvent également être effectuées pour examiner les sous-couches, que ce soit pour retracer la diffusion de certains éléments ou pour identifier des contaminations. Pour cela, la surface est pulvérisée avec des ions permettant de déterminer le profil en profondeur de la composition ou de la structure moléculaire d'un élément à partir des données spectrales obtenues en alternant pulvérisation et mesure. Pour la gravure de surface, un canon ionique de pulvérisation (sputter ion gun) est utilisé en parallèle du canon ionique primaire.

2.5.4.2. Acquisition et traitement des données

Les analyses ToF-SIMS peuvent être effectuées selon différents modes d'acquisition. L'enregistrement des données se fait donc sous trois formats principaux, à savoir :

- Spectres d'intensité en fonction du rapport masse/charge.
- Profils en profondeur, généralement utilisé pour le mode d'acquisition « dual beam ».
- Images 2D et 3D. Ce format nécessite des conditions particulières pour obtenir une haute résolution latérale.

Dans le cas de l'acquisition d'un profil de profondeur ToF-SIMS, en particulier celui que nous utilisons dans cette thèse, nous commençons toujours par enregistrer un spectre de masse correspondant à quelques secondes d'accumulation du signal. Ce spectre, qui n'est pas représentatif de l'ensemble de l'échantillon, nous permet de sélectionner les principaux ions secondaires dont les profils seront suivis en fonction de la profondeur.

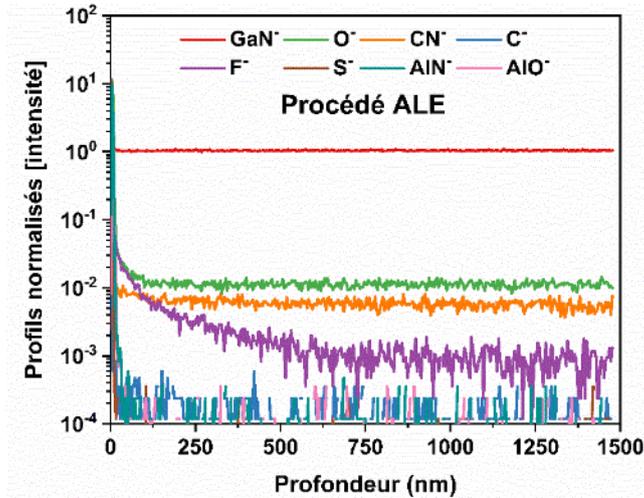


Figure 54 : Profils de profondeur ToF-SIMS des différentes espèces présentes dans la couche de GaN, gravée après un procédé ALE pour une puissance de 1200 W, une pression de 3 Pa et à une tension bias de 10 V (configuration haute dans le réacteur A601-E).

La Figure 54 présente des profils en profondeur mesurés par ToF-SIMS pour les espèces présentes dans la couche de GaN après 30 cycles de gravure par le procédé ALE en SF₆/Ar à une puissance ICP de 1200 W. Le procédé ALE réalisé consistait en une l'étape de modification de 10 secondes par un plasma de SF₆, suivie d'une étape de retrait de 30 secondes utilisant un plasma d'argon à une tension d'auto-polarisation d'environ 10 V. Les étapes de modification et retrait ont été séparées par des étapes de purge de 10 secondes. Tous les profils ont été normalisés afin que l'intensité de l'espèce GaN⁺ dans le cœur du GaN soit identique.

2.5.4.2. Dispositif expérimental

L'équipement utilisé pour les mesures ToF-SIMS est le TOF.SIMS 5 (IONTOF). Les acquisitions ont été réalisées par le laboratoire d'analyse Science et Surface de SERMA Technologies. L'analyse a été effectuée sous ultravide (10^{-9} - 10^{-10} torr) avec un canon d'abrasion à source Cs⁺ (2 keV) et canon d'analyse à source Bi⁺ (25 keV). La profondeur analysée est de quelques microns pour une surface de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

2.6. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'importance des dispositifs expérimentaux utilisés dans la réalisation des gravures GaN ALE tout au long de ces travaux de thèse, notamment les réacteurs de gravure, les outils de diagnostic, la préparation des échantillons et les techniques de caractérisation. Les deux réacteurs de gravure utilisés, le réacteur Corial 200 IL et le réacteur Alcatel A601E, ont été décrits.

Les outils de diagnostic essentiels à notre étude, tels que la sonde de Langmuir et la sonde RFEA, ont été présentés et leurs principes ont été détaillés. Ces diagnostics nous ont permis d'analyser et de caractériser les propriétés du plasma utilisé lors des gravures, ce qui a contribué à une meilleure compréhension et optimisation de nos procédés de gravure. La méthode de photolithographie a été décrite pour la structuration des échantillons de GaN à l'aide de masques avant la réalisation du procédé de gravure ALE.

Les techniques de caractérisation des surfaces et leurs principes de fonctionnement ont été abordées. La microscopie AFM a permis de mesurer l'épaisseur gravée et la rugosité des surfaces, tandis que les techniques de MEB-EDX, de XPS et de ToF-SIMS ont été utilisées pour évaluer l'état des surfaces et obtenir des informations détaillées sur la composition chimique des échantillons.

Le prochain chapitre (chapitre 3) se concentrera spécifiquement sur l'étude approfondie du plasma d'argon utilisé lors de l'étape de retrait du procédé ALE, en utilisant les outils de diagnostic mentionnés précédemment. L'objectif sera d'examiner de près les caractéristiques et les propriétés du plasma d'argon, afin de mieux comprendre son rôle dans le procédé ALE.

Chapitre 3 : Caractérisation et modélisation du plasma de retrait

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous concentrons principalement sur l'analyse et la caractérisation du plasma d'argon utilisé lors de l'étape de retrait dans notre procédé ALE. Comme expliqué d'une manière plus détaillée dans le chapitre 1, le procédé ALE est un procédé de gravure cyclique composé d'étapes de modification et de retrait, qui permet de réaliser une gravure couche atomique par couche atomique.

Le plasma de SF_6 est utilisé pour l'étape de modification, qui permet la fluoration de la surface du GaN et donc la création d'une couche de GaF_x et de NF_x . Ce procédé peut également générer d'autres composés contenant du fluor, tels que les fluorures de soufre et le nitrure de soufre. Le plasma d'argon est utilisé pour l'étape de retrait sous bombardement, qui permet le retrait la couche fluorée de GaF_x formée par le plasma de SF_6 . L'étude plus détaillée de ce procédé ALE est présentée dans le chapitre 4.

Nous avons utilisé quelques outils de diagnostic des plasmas pour mieux comprendre le rôle des différents paramètres plasma dans le procédé de gravure. Le plasma de SF_6 a été largement étudié dans des projets antérieurs du GREMI [119], [120]. Nous nous concentrons ici uniquement sur l'analyse du plasma d'argon.

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude expérimentale du plasma d'argon à l'aide des sondes de Langmuir et RFEA, sur deux configurations différentes du porte-substrat, à savoir positions basse et haute. La deuxième partie se concentre sur la simulation du plasma d'argon par un modèle global, qui nous permet d'évaluer certains paramètres plasma que nous ne pouvons pas mesurer expérimentalement.

Toutes les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées indépendamment des procédés de gravure ALE.

3.2. Caractérisation du plasma de retrait (plasma d'argon)

3.2.1. Analyse par sonde de Langmuir

Nous avons utilisé une sonde de Langmuir cylindrique en platine Pt, commercialisée par Scientific Systems (Smart Probe), pour mesurer certains paramètres du plasma, comme décrit dans le chapitre 2. La sonde a été placée sur l'un des deux hublots de la chambre de diffusion, comme illustré sur le schéma de la Figure 55. Nous avons mesuré le potentiel du plasma V_p , la densité ionique N_i , la densité électronique N_e et la température électronique T_e .

Cependant, il est important de noter que la sonde ne peut pas être déplacée au-delà du hublot supérieur, comme indiqué sur la Figure 55. Par conséquent, notre étude se limite à deux points de mesures situés à différentes hauteurs par rapport à la source plasma (le long de l'axe vertical du réacteur). Le porte-substrat est fixé à une distance de 25 cm de la source plasma, et la sonde peut être positionnée à deux endroits, comme l'illustre la Figure 56 à des distances de 20 cm et 10 cm par rapport à la source plasma. Ces deux positions nous permettent d'explorer les effets à différentes hauteurs par rapport à la source plasma.

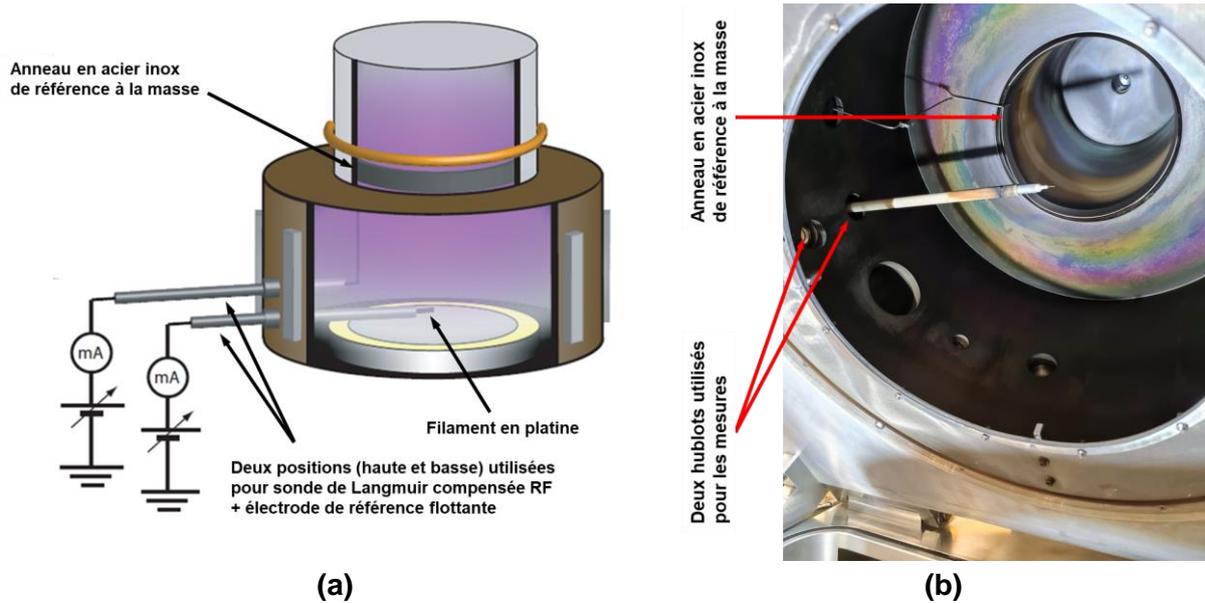


Figure 55: (a) Illustration du montage de la sonde au niveau de la paroi de la chambre de diffusion, et (b) photo de l'intérieur de la chambre de diffusion après l'installation de la sonde de Langmuir.

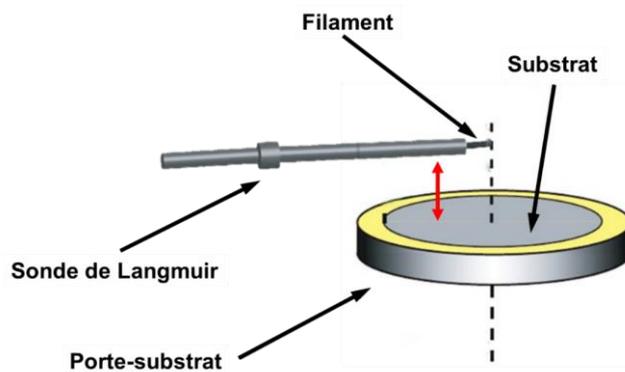


Figure 56 : Schéma de principe des mesures par sonde de Langmuir.

L'analyse des paramètres plasma à ces deux hauteurs vise à permettre une meilleure compréhension de l'influence de la distance entre la source plasma et l'échantillon sur les résultats de l'ALE, ainsi que la détermination des conditions expérimentales optimales pour améliorer la qualité de la gravure en ALE.

Des études réalisées par *T. Tillocher* [93] ont évalué l'homogénéité du plasma sur le rayon de la chambre de diffusion du réacteur Alcatel A601-E. Ces études ont révélé que le plasma

d'argon n'est pas complètement uniforme sur le substrat, car les densités d'électrons et d'ions diminuent entre le centre et le bord du substrat. Cependant, la température des électrons et la différence $V_p - V_f$ restent quasi-stables et sont reliées par la relation suivante :

$$V_p - V_f \propto \frac{kT_e}{q} \quad (22)$$

Ce problème de non uniformité du plasma observé dans ce contexte, ne s'applique pas à notre cas, car nos échantillons de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, sont collés au centre d'un substrat de SiO_2 de 150 mm.

Dans les prochaines sections, nous allons présenter l'évolution de la différence de potentiel $V_p - V_f$, les densités électronique et ionique ainsi que de la température électronique en fonction des paramètres tels que la puissance ICP, la pression et la tension d'auto-polarisation.

3.2.1.1. Puissance ICP

Pour évaluer l'influence de la puissance ICP sur les paramètres plasma, nous avons allumé un plasma d'argon avec un débit de 50 sccm, une pression de 3 Pa tout en faisant varier la puissance ICP appliquée de 400 W à 1500 W ou 2500 W selon la hauteur de la sonde. Le filament de platine est susceptible de fondre pour des puissances ICP élevées lorsque la sonde est placée en position haute. Ceci est dû au fait que le courant collecté par le filament est plus important lorsqu'il est approché de la source où la densité électronique est maximale. Nous avons donc limité les mesures à une puissance maximale de 1500 W dans la configuration dite de « position haute » où la sonde se trouve proche de la source plasma, soit à une distance de 10 cm. Pour le cas où la sonde est placée à 20 cm de la source plasma (position basse), nous avons pu aller jusqu'à 2500 W en puissance ICP. Par conséquent, nous avons mesuré le potentiel plasma, le potentiel flottant, la température électronique et les densités électronique et ionique pour chaque puissance à partir de 400 W avec un pas de 100 W.

D'après le graphe (a) de la Figure 57, nous constatons que le potentiel $V_p - V_f$ semble quasi-constant lorsque la puissance ICP est augmentée pour la position basse, tandis qu'il augmente légèrement avec la puissance ICP appliquée lorsque la sonde est en position haute. De plus, nous pouvons remarquer que le potentiel $V_p - V_f$ est plus élevé lorsque la sonde est plus proche de la source plasma « position haute », soit une distance source-sonde de 10 cm.

Les mesures de la température électronique en fonction de la puissance ICP sont présentées dans la Figure 57 (a). Nous observons une légère diminution de la température électronique à faible puissance, suivie d'une stabilisation autour de $1,9 \pm 0,2 \text{ eV}$ lorsque la sonde est en position basse. Cependant, lorsque la sonde est placée en position haute, nous remarquons une légère augmentation de la température électronique de 2 à 2,5 eV pour des puissances

ICP de 400 W à 1500 W. Il est intéressant de noter que la température électronique suit une tendance similaire à celle de la différence de potentiel $V_p - V_f$. En effet, ce comportement est approprié étant donné que, dans un plasma électropositif, les deux paramètres sont liés par l'expression suivante : $V_p - V_f \propto \frac{kT_e}{q}$.

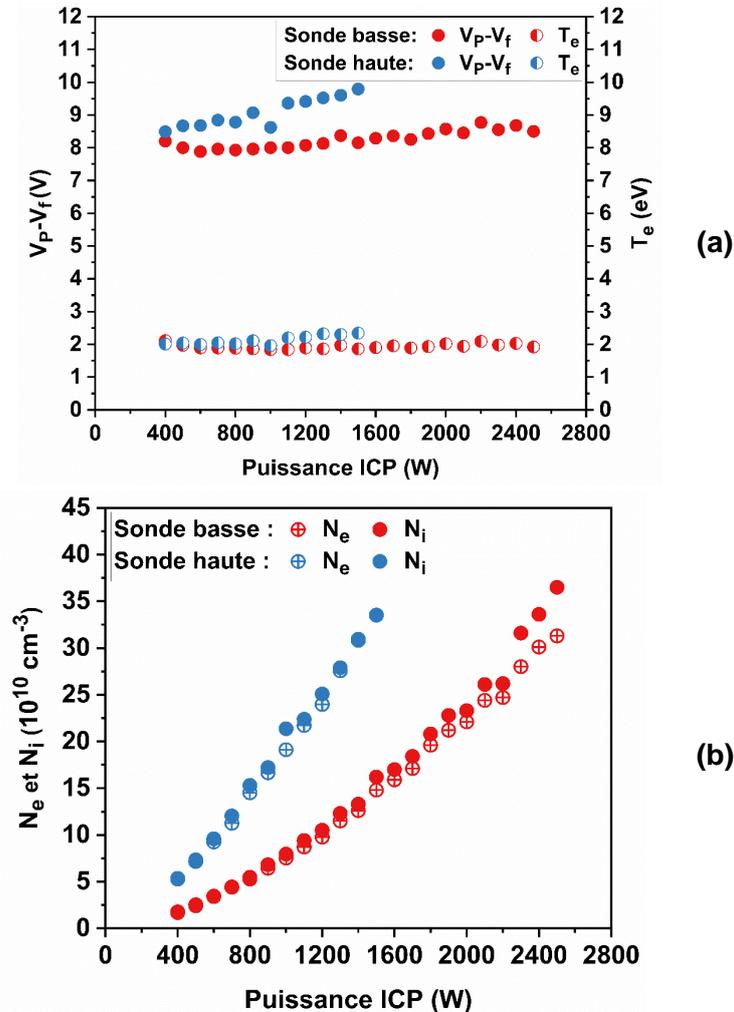


Figure 57: (a) Différence entre le potentiel plasma et potentiel flottant ($V_p - V_f$) et la température électronique; (b) densités électronique et ionique en fonction de la puissance ICP pour deux positions de la sonde dans la chambre de diffusion pour un plasma d'argon (Ar : 50 sccm, pression : 3 Pa, V_{Bias} : 0 V).

Quant aux densités ioniques et électroniques présentées dans le graphique (b) de la Figure 57, nous observons qu'elles augmentent toutes deux en fonction de la puissance ICP, avec des valeurs similaires que la sonde soit en position haute ou basse. En effet, plus la puissance de la source est élevée, plus le plasma devient dense, contenant ainsi plus d'électrons, d'ions et de radicaux. Par ailleurs, les densités électronique et ionique ne sont pas identiques, mais demeurent proches. Ce phénomène est connu et s'explique par la méthode de mesure de la sonde de Langmuir cylindrique. Dans un plasma d'argon, ces deux densités seraient égales, comme expliqué dans le chapitre 2. Les études menés par les auteurs de [121]–[123] sur le

plasma d'argon, à l'aide de la sonde de Langmuir, ont également montré une augmentation de la densité du plasma en fonction de la puissance source. Selon *Godyak et al* [123], cette densité est quasi proportionnelle à la puissance de la décharge.

En raison des limitations de notre équipement, nous avons réalisé des mesures de densité du plasma uniquement à deux positions de la chambre du réacteur. Ces mesures ont toutefois révélé une diminution de la densité du plasma en passant de la position haute à la position basse. Cependant, étant donné le nombre limité de positions mesurées, il est difficile d'extrapoler une tendance générale quant à l'évolution de la densité dans l'ensemble de la chambre.

3.2.1.2. Pression

Le deuxième paramètre que nous avons étudié est la pression du plasma d'argon. Étant donné que nous avons pu effectuer des mesures à des puissances ICP élevées lorsque la sonde est placée en position basse, nous avons choisi de mesurer à 3 puissances ICP différentes, soit 500 W, 1500 W et 2500 W. En revanche, dans le cas où la sonde est en position haute, nous avons opté pour des mesures à 500 W (à titre de comparaison avec les résultats obtenus pour la position basse), 800 W et 1400 W. Pour cette étude, la pression a été variée de 1 à 5 Pa pour chaque puissance ICP. Nous avons mesuré les potentiels plasmas et flottant, la température électronique et les densités électroniques et ioniques.

La Figure 58 présente les mesures de ces paramètres obtenues par sonde de Langmuir en fonction de la pression et pour chaque puissance mentionnée précédemment, ainsi que pour les deux positions possibles de la sonde dans la chambre de diffusion.

Dans toutes les conditions étudiées, nous pouvons observer, comme le montre la Figure 58 (a), que le potentiel $V_p - V_f$ diminue avec la pression.

En outre, nous vérifions que la température électronique diminue lorsque la pression augmente, de la même manière que $V_p - V_f$. Lorsque la pression augmente, les collisions entre les électrons et les neutres deviennent plus fréquentes. Au cours de ces collisions, les électrons peuvent transférer de l'énergie aux neutres, ce qui entraîne une diminution de la température des électrons. En d'autres termes, une augmentation de la pression dans le plasma conduit à une augmentation des taux de collisions et à une diminution de la température électronique. Les études menées par les auteurs [124]–[129] ont également montré une diminution du potentiel plasma et de la température électronique avec l'augmentation de la pression.

Nous avons également observé que la température électronique est indépendante de la puissance ICP appliquée lorsque la sonde se trouve en position basse. Cependant, lorsque la sonde est placée à une distance de 10 cm de la source plasma, (en « sonde haute »), nous avons constaté une légère augmentation de la température électronique à une puissance ICP de 1400 W. Cette augmentation montre que la température électronique peut également être affectée par d'autres facteurs, tels que la densité du plasma qui est plus élevée près de la source à des puissances ICP élevées.

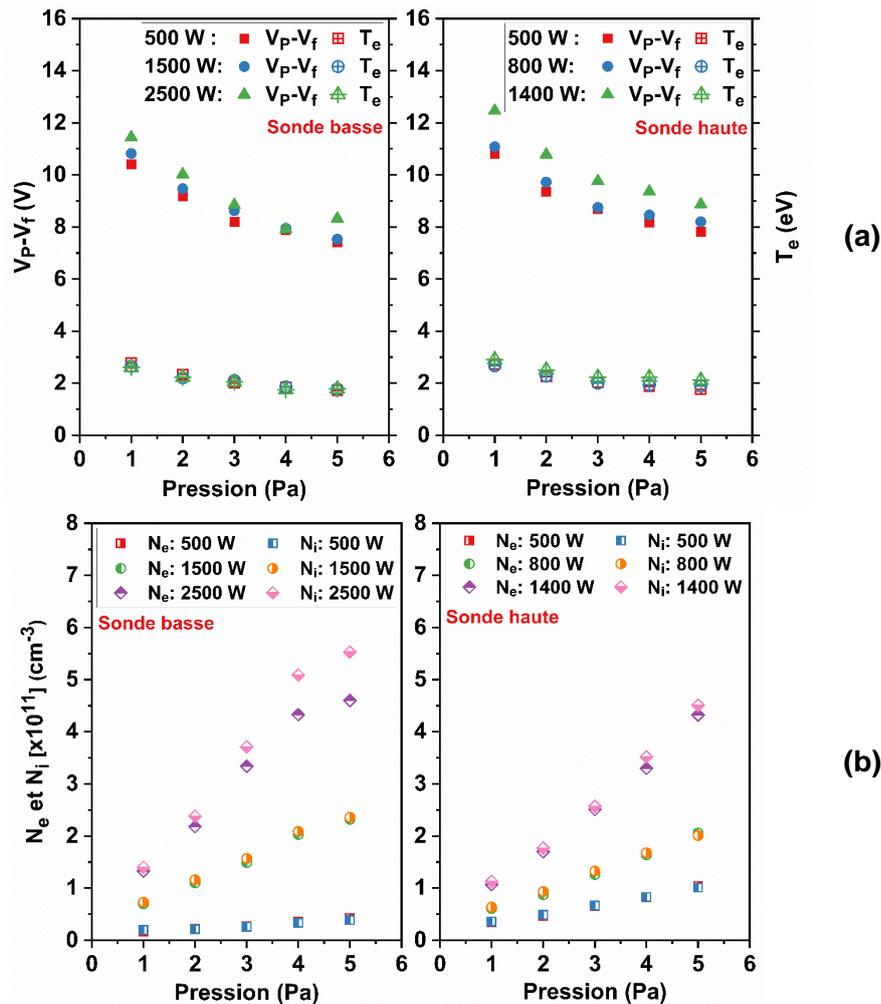


Figure 58: (a) Différence entre le potentiel plasma et potentiel flottant ($V_p - V_f$) et la température électronique; et (b) densités électronique et ionique en fonction de la pression pour deux positions de la sonde dans la chambre de diffusion pour un plasma d'argon ($Ar : 50 \text{ sccm}$, $V_{Bias} : 0 \text{ V}$).

Contrairement au potentiel plasma et à la température électronique, nous avons remarqué que les densités ionique et électronique, représentées dans les graphes de la Figure 58 (b), augmentent en fonction de la pression et de la puissance ICP. Des pressions élevées peuvent favoriser l'ionisation en augmentant la fréquence de collision, ce qui se traduit par une augmentation de la densité du plasma. Dans notre expérience, le déplacement de la sonde

vers la source plasma, combiné à l'augmentation de la puissance ICP et à l'augmentation de la pression, ont permis d'atteindre des densités de l'ordre de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

La Figure 59 présente la comparaison des paramètres plasma mesurés par sonde de Langmuir en fonction de la pression et pour la puissance ICP de 500 W pour les deux positions de la sonde dans la chambre de diffusion.

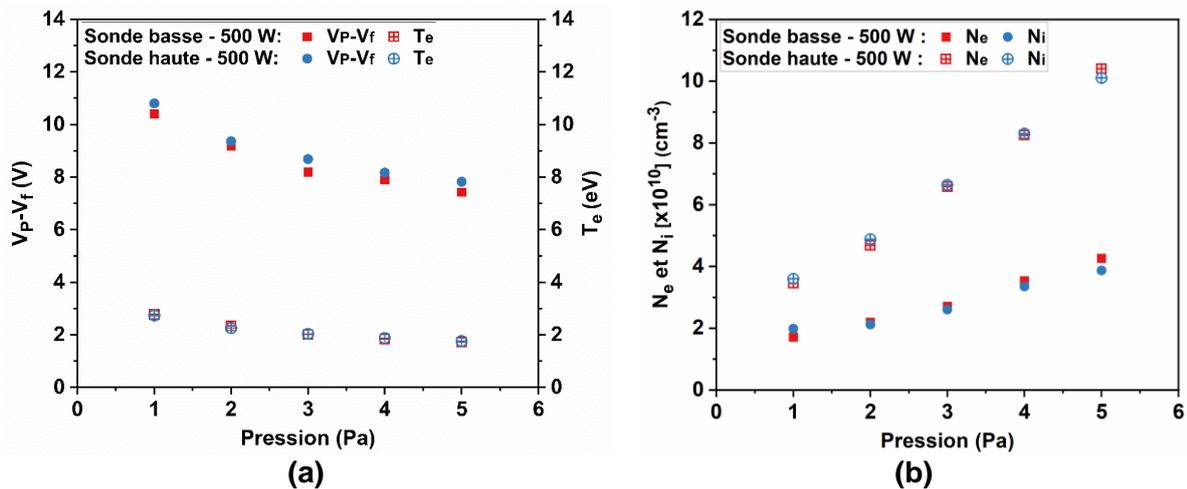


Figure 59 : Comparaison de (a) la différence entre le potentiel plasma et potentiel flottant ($V_p - V_f$) et la température électronique; et (b) des densités électronique et ionique en fonction de la pression pour deux positions de la sonde dans la chambre de diffusion pour un plasma d'argon (Ar : 50 sccm, $V_{Bias} : 0 \text{ V}$) pour la puissance ICP de 500 W.

Afin de faciliter la comparaison des paramètres plasma pour la puissance ICP de 500 W, nous avons tracé les variations du potentiel $V_p - V_f$ et de la température électronique T_e dans le graphe (a) et celles des densités ioniques et électroniques N_e et N_i dans le graphe (b) de la Figure 59. Comme nous l'avons vu précédemment en Figure 58, nous avons observé que le potentiel $V_p - V_f$ et la température électronique diminuent, tandis que les densités N_e et N_i augmentent avec l'augmentation de la pression, indépendamment de la position de la sonde dans la chambre de diffusion. De plus, pour ce qui est de la différence de la position de la sonde, nous avons constaté que le potentiel $V_p - V_f$ augmente légèrement en passant de la position basse à la position haute pour la puissance ICP de 500 W. Il convient de noter que cette observation est vraie pour les faibles puissances ICP, comme le montre la Figure 58 (a), où il est clairement visible que le potentiel $V_p - V_f$ associé à la puissance ICP de 1400 W en position haute est considérablement plus élevé que celui correspondant à la puissance de 2500 W en position basse. En revanche, la température électronique est quasiment identique pour chaque pression pour les deux positions de la sonde.

3.2.1.3. Tension d'auto-polarisation (sonde en position haute)

Dans cette partie, nous présenterons les mesures réalisées par sonde de Langmuir placée en position haute uniquement. La Figure 60 illustre l'évolution du potentiel $V_p - V_f$, de la température électronique T_e et des densités ioniques N_i et électroniques N_e pour un plasma d'argon à une pression de 3 Pa et pour des puissances ICP de 1100 W, 1200 W et 1300 W en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée. Le porte-substrat se trouve 15 cm sous la sonde et cette dernière est placée 10 cm en dessous de la source plasma.

Nous observons que le potentiel $V_p - V_f$ et la température électronique restent pratiquement constants, indépendamment de la tension d'auto-polarisation. Pour une puissance ICP de 1100 W, ces paramètres se situent aux alentours de 9,5 V et 2,2 eV respectivement, que la tension de bias soit appliquée ou non. De plus, nous constatons une légère augmentation de ces paramètres avec la puissance ICP. Quant aux densités N_e et N_i , nous constatons de légères fluctuations lors de l'application de la tension d'auto-polarisation, mais elles restent globalement proches des valeurs mesurées sans polarisation appliquée au substrat. L'augmentation de la puissance ICP entraîne des densités de l'ordre de $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour une puissance ICP de 1300 W.

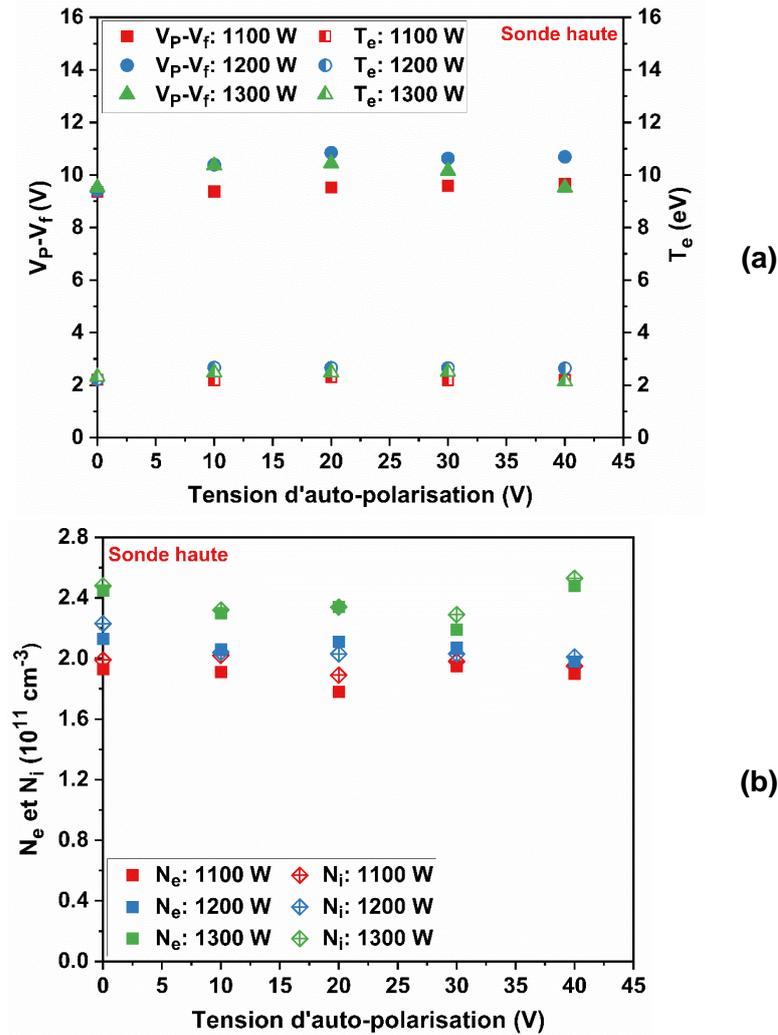


Figure 60 : (a) Différence entre le potentiel plasma et potentiel flottant ($V_p - V_f$) et la température électronique T_e ; et (b) densités électronique et ionique en fonction de la tension d'auto-polarisation en position haute de la sonde dans la chambre de diffusion pour un plasma d'argon (Ar : 50 sccm, pression : 3 Pa).

Bien que les paramètres plasma aient la même tendance en fonction de la tension d'auto-polarisation, quelle que soit la position de la sonde, il est important de présenter ces mesures. Les résultats indiquent que la tension d'auto-polarisation n'a pas d'effet significatif sur ces paramètres du plasma, qui restent constants en fonction de la tension appliquée. Toutefois, l'application d'une tension de bias entraîne une légère augmentation d'environ 1 V pour le potentiel $V_p - V_f$ et de 0,3 eV pour la température électronique, sans avoir d'effet notable sur les densités N_e et N_i qui restent pratiquement constantes.

En somme, nous avons constaté que les paramètres du plasma ne sont pas affectés par la tension d'auto-polarisation, ce qui est déjà connu pour les plasmas ICP. Néanmoins, ces paramètres sont fortement dépendants de la puissance ICP et de la pression, comme cela a été démontré dans les sections 3.2.1.1. et 3.2.1.2. précédentes. Par ailleurs, il est important

de souligner que la tension d'auto-polarisation joue un rôle crucial dans l'énergie des ions, un aspect qui sera approfondi dans la section suivante.

Nous avons réalisé des mesures du potentiel flottant le long de l'axe vertical (source plasma et chambre de diffusion) du réacteur A601-E en utilisant la sonde de Langmuir. Cependant, en raison de la densité élevée du plasma au niveau de la source, nous n'avons pas évalué les autres paramètres plasma, car le courant collecté dépassait la valeur critique, entraînant la fusion du filament en platine de la sonde.

Néanmoins, en analysant le potentiel flottant, nous pouvons en déduire la tendance d'évolution du potentiel plasma V_p , car ces deux paramètres évoluent de manière similaire si la température électronique reste constante. En effet, le potentiel flottant est inférieur au potentiel plasma, avec une différence typique d'environ $5kT_e/e$ d'après la loi de Child Langmuir et le critère de Bohm.

Ces mesures ont été effectuées pour un plasma d'argon avec un débit de 50 sccm, une puissance ICP de 1200 W et une pression de 3 Pa. La Figure 61 présente la courbe du potentiel flottant mesuré en fonction de la position verticale de la sonde de Langmuir à l'intérieur du réacteur.

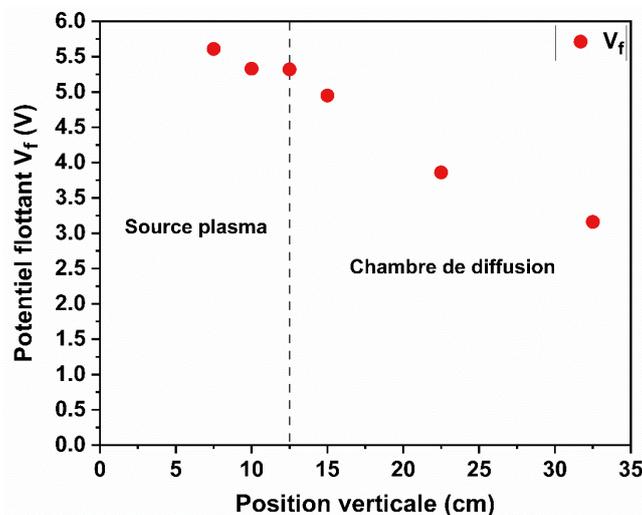


Figure 61 : Potentiel flottant en fonction de la position verticale de la sonde de Langmuir dans le réacteur A601-E, pour un plasma d'argon (débit = 50 sccm, puissance ICP = 1200 W, pression = 3 Pa).

Nous constatons une diminution du potentiel flottant V_f lors du passage de la source plasma à la chambre de diffusion. Par conséquent, nous pouvons conclure que, si la température électronique reste constante, le potentiel plasma diminue de la même manière.

3.2.2 RFEA

Comme nous l'avons décrit au chapitre 2, nos réacteurs ICP sont équipés d'un porte-substrat raccordé à un générateur RF (13,56 MHz). Cela permet de créer une tension d'auto-polarisation, un paramètre indispensable au procédé de gravure qui contrôle l'énergie des ions accélérés vers le substrat.

L'auto-polarisation RF est fondée sur le principe que la mobilité des électrons dans un plasma diffère de celle des ions. La mobilité μ d'une particule chargée q de masse m dans un conducteur est donnée par [52] :

$$\mu = \frac{|q|}{m\nu} \quad (23)$$

Où ν est la fréquence de collision de la particule avec les autres particules du milieu conducteur. Les électrons ont une grande mobilité dans un plasma en raison de leur masse très faible, qui est même inférieure à celle des ions les plus légers. En conséquence, ils sont capables de suivre les oscillations radio-fréquence du champ électrique, en particulier à la fréquence plasma, contrairement aux ions qui sont moins mobiles en raison de leur masse plus élevée.

Les ions sont constamment attirés vers le potentiel résultant du porte-substrat en raison de la tension d'auto-polarisation. Les électrons, quant à eux, sont attirés vers le substrat lorsque le potentiel cesse d'être répulsif pour eux, ce qui leur permet de suivre les oscillations radio-fréquence du champ électrique. Lors des toutes premières oscillations, les électrons, ayant une grande mobilité, atteignent facilement le porte-substrat pendant la moitié positive de l'oscillation. Pendant cette période, leur nombre est supérieur au nombre d'ions positifs arrivant sur le substrat pendant la moitié négative de l'oscillation. Cela a pour effet de charger un peu plus négativement le substrat si bien que le potentiel moyen devient négatif. A l'état stationnaire, les charges électriques accumulées sur le substrat sont neutralisées à chaque période de l'oscillation. La Figure 62 représente une l'évolution temporelle de la tension au niveau du substrat à l'état stationnaire pour deux valeurs d'amplitude RF différentes.

La Figure 62 (b) représente la fonction de distribution des ions pour différentes valeurs de tension d'auto-polarisation. Quand le porte-substrat est relié à la Terre, on obtient une distribution en énergie des ions monomodale (courbe noire). En revanche, dès qu'une tension de polarisation est appliquée au porte-substrat, cette distribution prend une forme bimodale (courbes bleu et jaune).

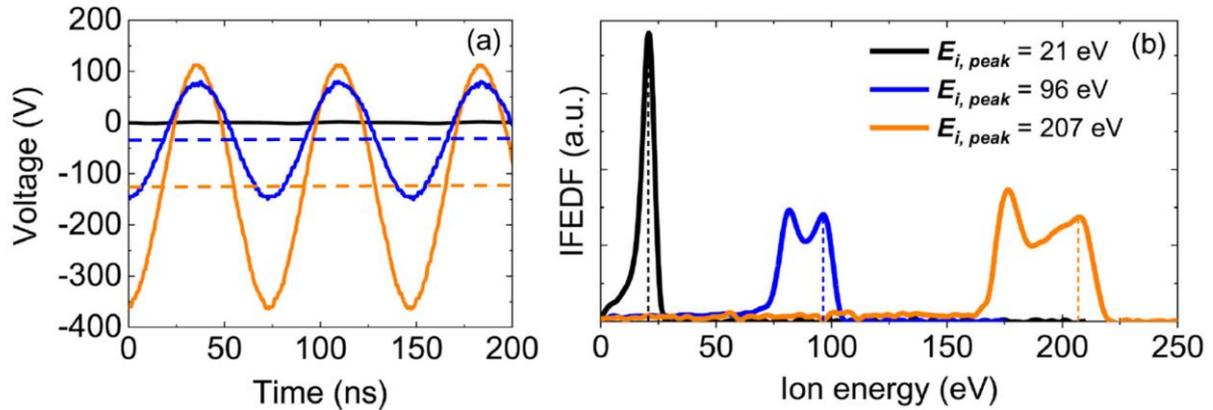


Figure 62: (a) Illustration des formes d'onde de tension sinusoïdale RF (13,56 MHz) de différentes amplitudes appliquées au niveau du porte-substrat en fonction du temps, les lignes en pointillés représentent la valeur moyenne de la tension d'auto-polarisation; (b) Les fonctions de distribution du flux et de l'énergie des ions (IEDF) dans un plasma d'argon pour les tensions de polarisation indiquées en (a) [110].

Il convient de noter que les oscillations du potentiel de polarisation peuvent augmenter l'énergie des ions en fonction de l'amplitude du potentiel oscillant (la tension de polarisation), ce qui modifie la distribution de l'énergie des ions. De plus, Ces oscillations peuvent également avoir un impact sur la forme de la distribution de la fonction de densité d'énergie ionique (IEDF), en particulier à des tensions de bias plus élevées.

Les oscillations du potentiel de polarisation ont un effet sur la distribution des ions dans la gaine du plasma. Lorsque le potentiel est à son maximum, les ions qui pénètrent dans la gaine du plasma subissent une accélération plus importante. En revanche, lorsque le potentiel est à son minimum, cette accélération est réduite. Par conséquent, cela entraîne une modification de la forme de la fonction de distribution IEDF. Cette distribution initiale est étalée sous l'effet de la polarisation. L'amplitude de l'oscillation appliquée dépend de la puissance de polarisation et permet de déterminer le degré d'étalement de l'IEDF [111]. Pour comprendre comment la puissance de polarisation appliquée affecte la forme de l'IEDF, il est important de comprendre comment l'amplitude de l'oscillation du potentiel de polarisation est liée à cette puissance. En effet, l'amplitude de l'oscillation est proportionnelle à la puissance de polarisation appliquée [111].

Plus précisément, lorsque le potentiel de polarisation oscille entre des valeurs extrêmes, le nombre d'ions qui pénètrent dans la gaine est plus important lors de ces valeurs extrêmes. Cela entraîne la formation d'une IEDF ayant deux pics : un pic d'énergie plus important correspondant aux ions qui sont entrés au minimum du potentiel de polarisation ; un autre plus faible correspondant aux ions qui ont été introduits près du maximum du potentiel de polarisation. Ainsi, plus la puissance de polarisation appliquée est élevée, plus l'écart entre les deux pics de la distribution IEDF est important.

L'amplitude de l'oscillation du potentiel de polarisation est proportionnelle à la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat, comme l'ont montré les études [111]. En effet, une puissance de polarisation plus élevée entraîne une amplitude d'oscillation plus grande. Cette amplitude accrue de l'oscillation a un impact sur la distribution de l'énergie des ions, en favorisant l'entrée d'un plus grand nombre d'ions dans la gaine lors des valeurs extrêmes du potentiel. Cela entraîne la formation d'une distribution IEDF ayant deux pics : un pic d'énergie plus important correspondant aux ions qui sont entrés au minimum du potentiel de polarisation, et un autre pic plus faible correspondant aux ions qui ont été introduits près du maximum du potentiel de polarisation. Par conséquent, plus la puissance de polarisation appliquée est élevée, plus l'écart entre les deux pics de la distribution IEDF est important. Cette tendance est également observée à des tensions de bias plus élevées.

Dans le cadre de notre procédé ALE pour la gravure de GaN, les ions Ar^+ jouant un rôle crucial lors de l'étape de retrait. Afin d'optimiser la qualité et la précision de notre procédé, il est particulièrement important de comprendre la distribution d'énergie de ces ions dans le plasma d'argon utilisé. Cela permettra s'assurer que le bombardement ionique ne dépasse pas le seuil pulvérisation qui pourrait altérer la gravure.

Pour cela, nous avons donc effectué des mesures RFEA pour caractériser l'IEDF de notre plasma d'argon, et nous présentons les résultats de ces mesures pour les deux positions du porte-substrat : une position basse située à 20 cm de la source plasma et une position haute à 10 cm. Cette variation de position peut influencer les propriétés du plasma, c'est pour cela que nous avons évalué son impact en effectuant des mesures RFEA à ces deux positions. Ces résultats nous permettront d'ajuster les paramètres et d'optimiser le procédé de gravure ALE.

3.2.2.1. Tension d'auto-polarisation

Nous avons réalisé des mesures RFEA pour étudier l'effet de la tension d'auto-polarisation sur l'énergie des ions dans notre réacteur A601-E, en prenant en compte deux positions différentes du porte-substrat dans la chambre de diffusion. Nous avons réalisé un plasma d'argon avec un débit de 100 sccm, à une pression de 3 Pa. La tension d'auto-polarisation appliquée au porte-substrat a été variée de 10 à 40 V. La Figure 63 présente les IEDF obtenues pour un plasma d'argon à une pression de 3 Pa, pour différentes puissances et tensions d'auto-polarisation. Comme nous l'avons vu précédemment dans la Figure 62, la fonction IEDF peut prendre deux formes distinctes. Les graphes (c) et (d) de la Figure 63 (1200 W - 0 V et 2500 W - 0 V) montrent que lorsque le porte-substrat n'est soumis à aucune tension de bias, l'IEDF prend sa forme monomodale. En revanche, les autres IEDF présentent

une forme bimodale en raison de l'application de la tension d'auto-polarisation. Ceci est valide pour les deux configurations, indépendamment de la position (basse ou haute) du porte-substrat. De plus, en augmentant la tension d'auto-polarisation, nous constatons une élévation de l'énergie maximale des ions vers des valeurs plus élevées, ainsi qu'une augmentation de la largeur ΔE_{ion} pour les quatre cas.

Dans le graphe (a) de la Figure 63, où le porte-substrat est en position basse et la puissance ICP appliquée est de 1200 W, nous observons une augmentation significative du pic correspondant à l'énergie maximale des ions, passant de 20 eV à plus de 70 eV pour des tensions d'auto-polarisation de 10 V à 40 V respectivement. Toutefois, l'intensité des ions énergétiques diminue avec l'augmentation de la tension d'auto-polarisation.

Dans la Figure 63 (b), où le porte-substrat est également en position basse, mais avec une puissance ICP de 2500 W, nous constatons une augmentation encore plus importante du pic correspondant à l'énergie d'ions maximale, passant de 32 eV à plus de 92 eV pour des tensions d'auto-polarisation de 10 V à 40 V respectivement. Contrairement au cas précédent, l'intensité des ions énergétiques augmente avec l'augmentation de la tension d'auto-polarisation.

Dans le graphe (c) de la Figure 63, où le porte-substrat est en position haute avec une puissance ICP de 1200 W, nous observons une augmentation de l'énergie d'ions maximale d'environ 28 eV à plus de 88 eV pour des tensions d'auto-polarisation de 10 V à 40 V, avec une augmentation de l'intensité des ions énergétiques en fonction de la tension d'auto-polarisation.

Enfin, dans la Figure 63 (d), où le porte-substrat se trouve en position haute et la puissance ICP appliquée est de 2500 W, nous constatons que l'énergie d'ions maximale passe d'environ 55 eV à plus de 123 eV pour des tensions d'auto-polarisations de 10 V à 30 V. L'intensité des ions énergétiques reste presque identique, quelle que soit la tension d'auto-polarisation.

En somme, en approchant le porte-substrat de la source de plasma ou en augmentant la puissance ICP et/ou la tension de polarisation, le ΔE_{ion} devient plus large, faisant basculer la valeur de l'énergie moyenne des ions vers des valeurs plus élevées.

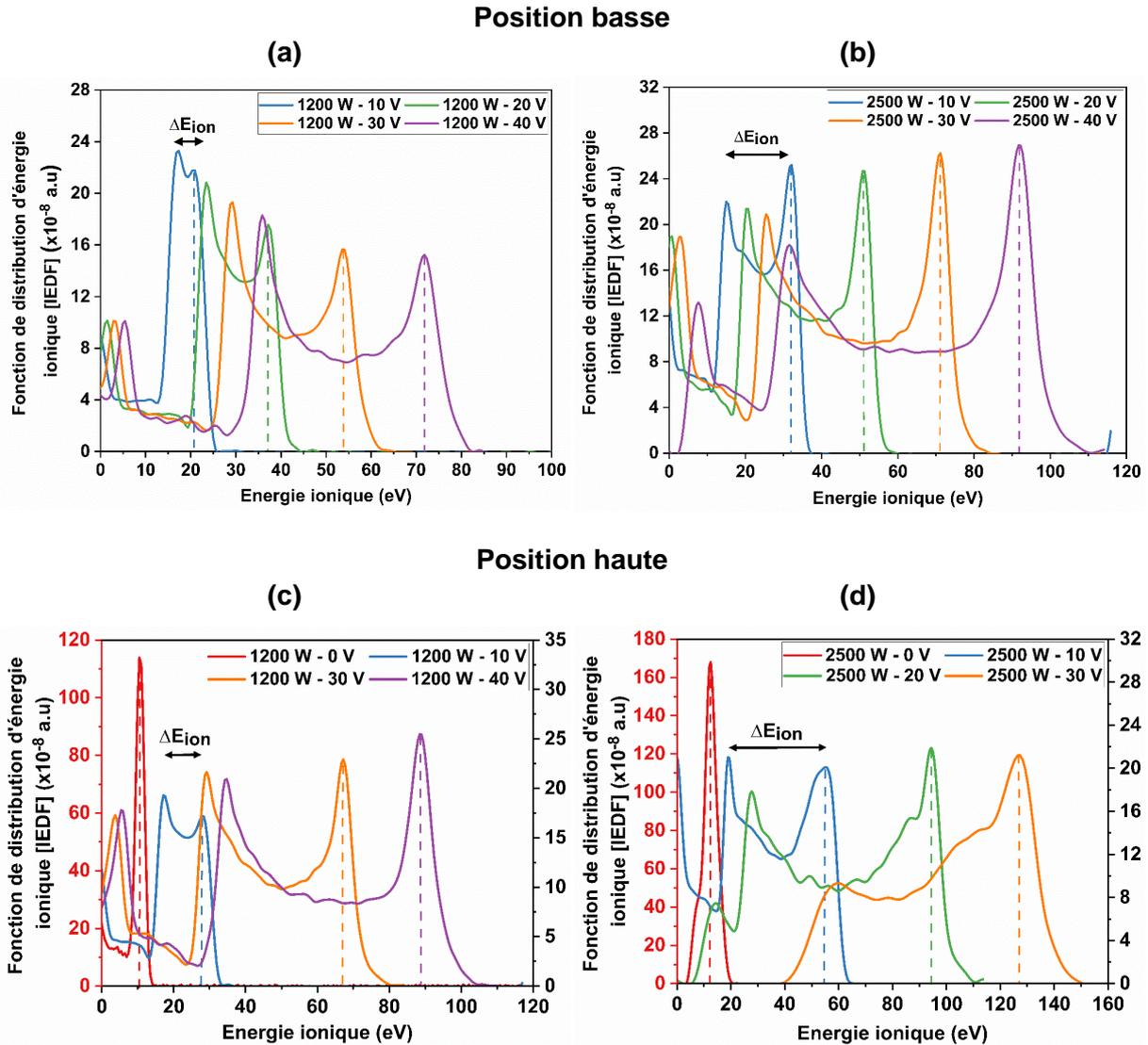


Figure 63 : Les courbes IEDF brut (lissé) dans un plasma d'argon en fonction de la tension d'auto-polarisation : (a) pour une puissance ICP de 1200 W et (b) pour une puissance ICP de 2500 W, porte-substrat en position basse ; (c) pour une puissance ICP de 1200 W et (d) pour une puissance ICP de 2500 W, porte-substrat en position haute.

Nous observons que la largeur de l'IEDF bimodale augmente avec la tension d'auto-polarisation au niveau du porte-substrat. Selon Profijt et al [111], la largeur de l'IEDF bimodale augmente avec la tension d'auto-polarisation. Cette augmentation est due au fait que le temps de transit des ions à travers la gaine du plasma est inférieur à la durée du cycle RF. Ainsi, lorsque les ions traversent la gaine, leur interaction avec la lisière de gaine dépend de la tension présente à cette lisière. En conséquence, certains ions peuvent acquérir plus d'énergie que d'autres.

Les Figure 63 (c) et (d) montrent que l'énergie des ions augmente légèrement de 10 eV à environ 13 eV quand la puissance ICP passe de 1200 W à 2500 W lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de potentiel $V_p - V_f$ obtenues

par sonde de Langmuir présentées dans la Figure 57 (a), qui indiquent une énergie moyenne d'ion calculée avec l'expression $E_{ion} = e(V_P - V_{Bias})$ d'environ 9,5 eV et 11 eV pour les puissances ICP de 1200 W et 2500 W, respectivement.

Nous pouvons également remarquer que ΔE_{ion} augmente aussi bien avec la puissance ICP qu'avec la tension de polarisation. En considérant le cas du porte-substrat bas et pour une tension de polarisation de 10 V, le passage en puissance de 1200 W à 2500 W induit un élargissement de ΔE_{ion} passant de $\Delta E_{ion} \approx 3$ eV à $\Delta E_{ion} \approx 17$ eV.

Nous présentons et comparons maintenant les résultats de nos mesures RFEA pour les deux positions du porte-substrat, en nous intéressant à l'énergie moyenne et au flux des ions. Nous avons effectué ces mesures pour trois puissances ICP différentes, à savoir 1200 W, 1500 W et 2500 W. Les Figure 64 (a) et (b) montrent l'évolution de l'énergie moyenne des ions et le flux ionique en fonction de la tension de polarisation appliquée au porte-substrat pour trois différentes puissances ICP. L'énergie moyenne des ions est déterminée par la relation suivante correspondant à l'intégration de l'IEDF pondérée par la valeur moyenne de l'énergie des ions [130]:

$$E_i = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} E f(E) dE}{\int_{E_{min}}^{E_{max}} f(E) dE} \quad (24)$$

Avec $f(E)$ est la fonction de distribution de l'énergie des ions.

Nous pouvons constater que, quelle que soit la position du porte-substrat dans l'enceinte du réacteur l'énergie ionique moyenne augmente linéairement avec la tension d'auto-polarisation. Cette tendance est cohérente et a été confirmée pour des plasmas d'argon sous différentes conditions par d'autres équipes [108], [110], [113]. On note également que le passage d'une puissance ICP à une autre plus élevée pour une tension d'auto-polarisation identique permet l'augmentation de l'énergie moyenne des ions. Cette augmentation est liée au potentiel plasma V_P qui augmente avec la puissance ICP. En effet, une augmentation de la puissance ICP peut entraîner une augmentation de la densité électronique du plasma, ce qui peut à son tour augmenter le potentiel plasma. Nous remarquons également que la différence de l'énergie moyenne des ions pour des puissances ICP de 1200 W et de 1500 W est plutôt faible.

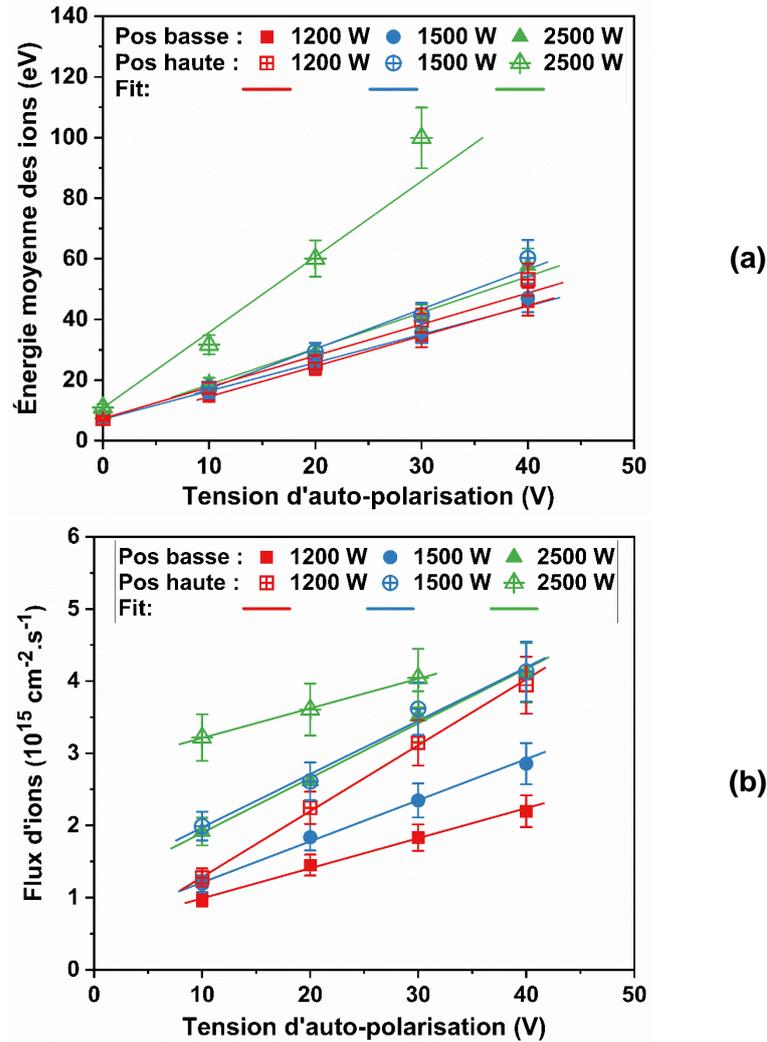


Figure 64 : (a) L'énergie moyenne des ions et (b) le flux ionique en fonction de la tension de polarisation et de la puissance ICP dans un plasma d'argon pour deux positions de porte-substrat.

Nous avons observé une augmentation de l'énergie moyenne des ions lors du passage de la position basse à la position haute. Cette augmentation est particulièrement significative pour une puissance ICP de 2500 W. En effet, pour cette puissance, nous avons mesuré une énergie moyenne des ions de 100 eV à une tension de bias de 30 V pour la position haute. Cette augmentation est cohérente avec une densité de plasma plus élevée à proximité de la source de plasma, qui augmente avec des puissances ICP plus élevées, telles que 2500 W. Il est possible que lorsque le porte-substrat est en position haute et à une puissance ICP de 2500 W, la source plasma commence à s'étendre dans la chambre de diffusion, ce qui pourrait correspondre au phénomène de double gaine. Le profil du potentiel flottant présenté sur la Figure 61 pour une puissance de 1200 W révèle une différence de potentiel flottant V_f entre la source plasma et la chambre de diffusion. Cette différence pourrait être plus prononcée dans le cas de 2500 W, ce qui pourrait éventuellement confirmer l'hypothèse de la double gaine. Cependant, nous n'avons pas été en mesure de réaliser les mesures nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Quant au flux d'ions, comme le montre la Figure 64 (b), nous constatons que son comportement est similaire à celui de l'énergie moyenne des ions décrit ci-dessus. Le flux ionique est une fonction de la densité ionique et donc de la puissance ICP et non pas de la tension d'auto-polarisation. Il est exprimé par la relation du flux de Bohm [52] :

$$\Gamma_i = 0,61 n_{i0} \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (25)$$

Où n_{i0} est la densité ionique à la lisière de gaine, T_e est la température électronique et m_i est la masse des ions.

L'augmentation observée du flux d'ions avec l'augmentation de la tension d'auto-polarisation appliquée au substrat pourrait être liée à la méthode de calcul utilisée par le logiciel Semion Multi software de la sonde RFEA. Ce logiciel prend en compte certains paramètres de la sonde elle-même, tels que la surface de collection des ions A et la transmission T des grilles de la sonde, ce qui peut influencer les résultats mesurés du flux d'ions. Il est important de prendre en compte ces facteurs, car la variation du flux d'ions peut être attribuée à des artefacts de mesure ou à des effets liés à la sonde utilisée. Nous avons estimé que les barres d'erreur représentaient 10 % des données, étant donné que la précision de la mesure du flux d'ions dépend de l'alignement et la polarisation des grilles. Un léger désajustement dans l'alignement et/ou la polarisation des grilles peut entraîner des variations dans les flux d'ions, rendant ainsi difficile le calcul de l'incertitude de la mesure du flux d'ions. Pour obtenir des mesures plus fiables du flux ionique, il est préférable d'utiliser une sonde plane qui offre des mesures plus précises, contrairement à la sonde RFEA.

Des simulations réalisées par *J. Buiter* [113] ont été utilisées pour évaluer la précision de la mesure du flux d'ions par sonde RFEA. Il a été démontré que la mesure du flux d'ions dépend significativement de certains paramètres de la sonde RFEA, tels que la transmission T des grilles RFEA. La formule utilisée pour calculer la densité de courant ionique (voir l'équation (19) du chapitre 2) implique la valeur du produit AT, comme une valeur constante. Cependant, il a été démontré que la transmission dépend des potentiels appliqués aux grilles, de leur arrangement géométrique et de l'énergie des ions incidents. Cela rend l'obtention de la valeur de T difficile, ce qui pose également un problème, car elle n'est pas nécessairement constante. De plus, en théorie, le flux mesuré par une sonde RFEA ne devrait idéalement pas dépendre de l'énergie des ions incidents. *Faraz et al* [110], ont calculé le flux d'ions en utilisant un facteur de transmission efficace de la grille de 50 % et ont constaté, comme le montre la Figure 65, que le flux ionique augmente avec l'énergie d'ions lorsqu'une tension RF est appliquée au substrat. L'incertitude sur les valeurs du flux d'ions a été évaluée à ± 23 %. Selon les auteurs [110], les gaines qui oscillent peuvent entraîner le chauffage électronique. Ce chauffage

électronique modifie les propriétés du plasma, ce qui peut à son tour influencer la variation du flux ionique en fonction de l'énergie des ions [121], [131]–[133].

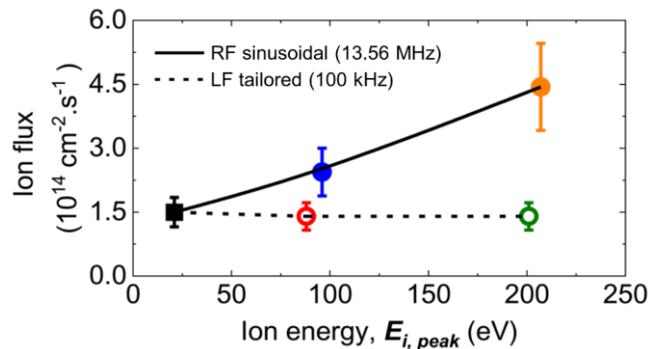


Figure 65 : Flux d'ions total pour les IEDFs, dans un plasma d'argon pour une puissance source de 200 W et une pression de 3 mTorr, exprimé en fonction de l'énergie des ions au pic des IEDFs, $E_{i,peak}$ [110].

De plus, le flux d'ions augmente avec la puissance ICP. Cette augmentation s'explique simplement par l'augmentation de la densité ionique du plasma avec la puissance ICP. Ces résultats sont en accord avec les mesures de sonde de Langmuir effectuées dans la section 3.2.1.1., démontrant une augmentation de la densité ionique avec la puissance ICP dans un plasma d'argon, indépendamment de la position du porte-substrat.

3.2.2.2. Pression

Nous avons également analysé l'énergie des ions en fonction de la pression à travers des mesures RFEA dans notre réacteur A601-E, pour les deux positions du porte-substrat dans la chambre de diffusion. Pour cela, nous avons généré un plasma d'argon avec un débit de 100 sccm et une tension d'auto-polarisation de 10 V. Nous avons ensuite varié la pression du plasma de 1 à 5 Pa. La Figure 66 présente les IEDF obtenues pour un plasma d'argon à une tension d'auto-polarisation de 10 V, pour les deux puissances ICP 500 et 1500 W et différentes pressions.

Selon les graphes (a) et (c) de la Figure 66 avec une puissance ICP de 500 W, nous observons le début de la création de IEDF d'une forme bimodale en raison de la faible puissance ICP appliquée. Cependant, cette caractéristique est moins marquée lorsque le porte-substrat est plus éloigné de la source plasma, c'est-à-dire en position basse. En revanche, les graphes (b) et (d) de la Figure 66 avec 1500 W présentent une forme bimodale plus prononcée en raison de la haute puissance ICP appliquée, et cela est valide pour les deux configurations de position du porte-substrat (basse ou haute).

En augmentant la pression, nous constatons un déplacement de l'énergie des ions vers des valeurs moins élevées, ainsi qu'une diminution de la largeur de ΔE_{ion} pour les cas où la puissance ICP est élevée.

Dans le graphe (a) de la Figure 66, lorsque le porte-substrat est placé en position basse et que la puissance ICP appliquée est de 500 W, nous constatons que les IEDF ont principalement une distribution monomodale. De plus, nous observons une baisse significative de l'énergie d'ions maximale, passant d'environ 20 eV à 16 eV lorsque la pression augmente de 1 Pa à 5 Pa. Parallèlement, l'intensité des ions énergétiques diminue considérablement avec l'augmentation de la pression.

Dans la Figure 66 (b), où le porte-substrat est également en position basse, mais avec une puissance ICP plus élevée de 1500 W, nous constatons une diminution de l'énergie d'ions maximale, passant de 30 eV à 22 eV pour des pressions allant de 1 Pa à 5 Pa. Nous remarquons également que l'intensité des ions énergétiques diminue à mesure que de la pression augmente.

Dans le graphe (c) de la Figure 66, lorsque le porte-substrat est en position haute avec une puissance ICP de 500 W, nous pouvons observer une décroissance de l'énergie maximale des ions. Comme présenté en Figure 67 (a), cette énergie diminue d'environ 22 eV à 16 eV à mesure que la pression augmente de 1 Pa à 5 Pa. De plus, nous constatons également une diminution du nombre d'ions énergétiques en fonction de la pression.

Finalement, dans la Figure 66 (d), lorsque le porte-substrat est placé en position haute et que la puissance ICP appliquée est de 1500 W, nous pouvons constater que l'énergie maximale des ions diminue de 38 eV à 29 eV lorsque la pression augmente de 1 à 5 Pa. Pour les pressions de 3, 4 et 5 Pa, la différence dans la forme de l'IEDF et l'énergie des ions est minime. De plus, nous remarquons également une diminution de l'intensité des ions énergétiques avec l'augmentation de la pression.

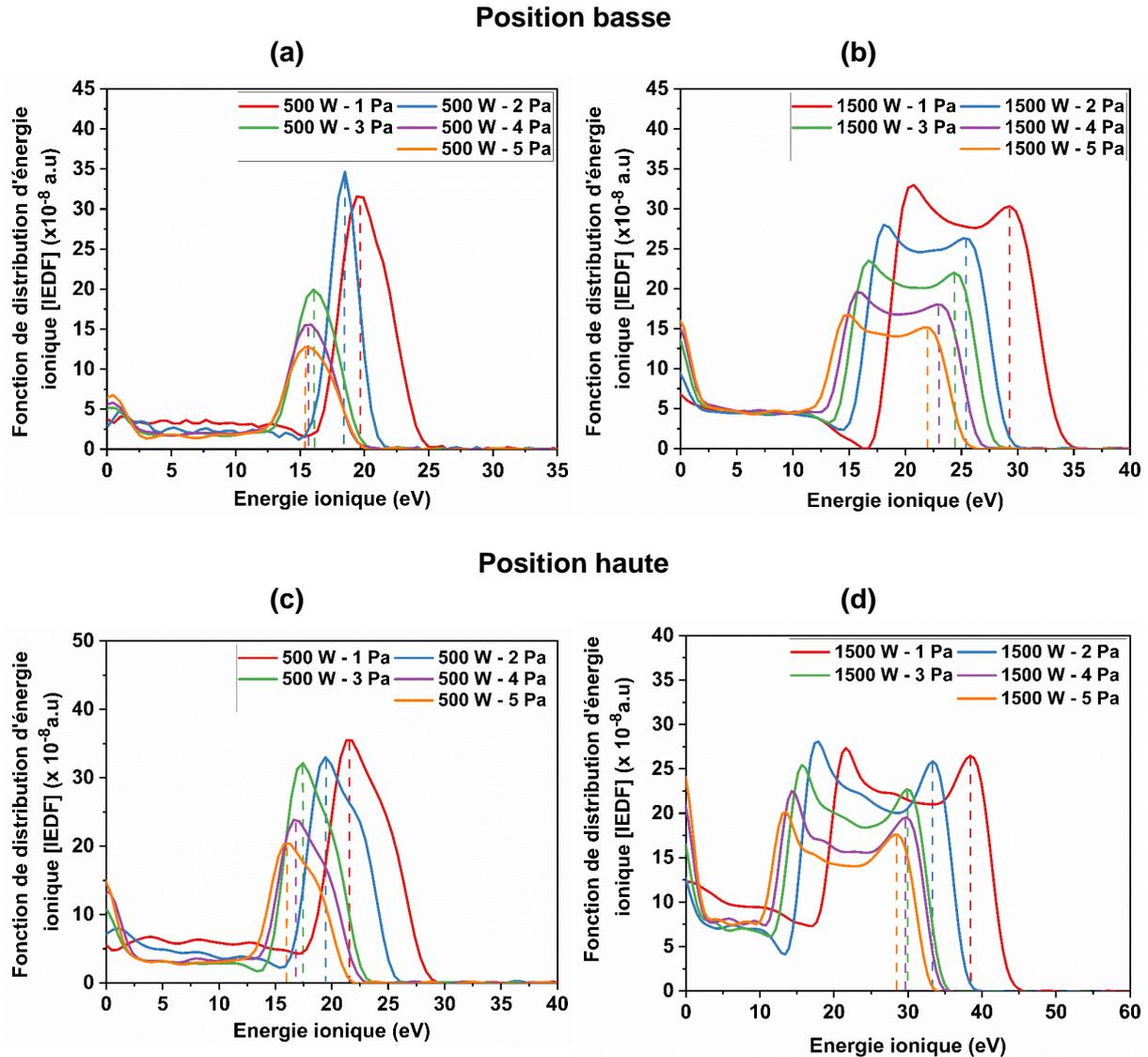


Figure 66: Les courbes IEDF brutes (lissées) dans un plasma d'argon ($V_{Bias} = 10 V$) en fonction de la pression : (a) pour une puissance ICP de 500 W et (b) pour une puissance ICP de 1500 W, porte-substrat en position basse; (c) pour une puissance ICP de 500 W et (d) pour une puissance ICP de 1500 W, porte-substrat en position haute.

Les Figure 67 (a) et (b) montrent l'évolution de l'énergie moyenne et le flux des ions en fonction de la pression pour différentes puissance ICP et pour les deux positions de porte-substrat.

Nous pouvons observer dans la Figure 67 (a) que l'énergie ionique moyenne diminue d'une façon linéaire lorsque la pression dans la chambre augmente quel que soit la position du porte-substrat dans l'enceinte du réacteur. Les auteurs de [113], [134] ont également observé la même tendance pour des plasmas d'argon sous différentes conditions. La réduction de l'énergie des ions observée est attribuable à la diminution de la température électronique du plasma avec l'augmentation de la pression, comme indiqué par les mesures de la sonde de Langmuir présentés dans la Figure 58 (a).

La diminution de la température électronique entraîne une baisse du potentiel plasma, comme démontré par [52]. Cette diminution du potentiel limite l'accélération des ions dirigés vers le substrat, ce qui se traduit par une réduction de l'énergie lors de leur impact sur le substrat. De plus, selon la relation $E_{\text{Ion}_{\text{moy}}} = e(V_p - V_{\text{Bias}})$, une baisse de V_p entraîne une diminution de l'énergie moyenne des ions.

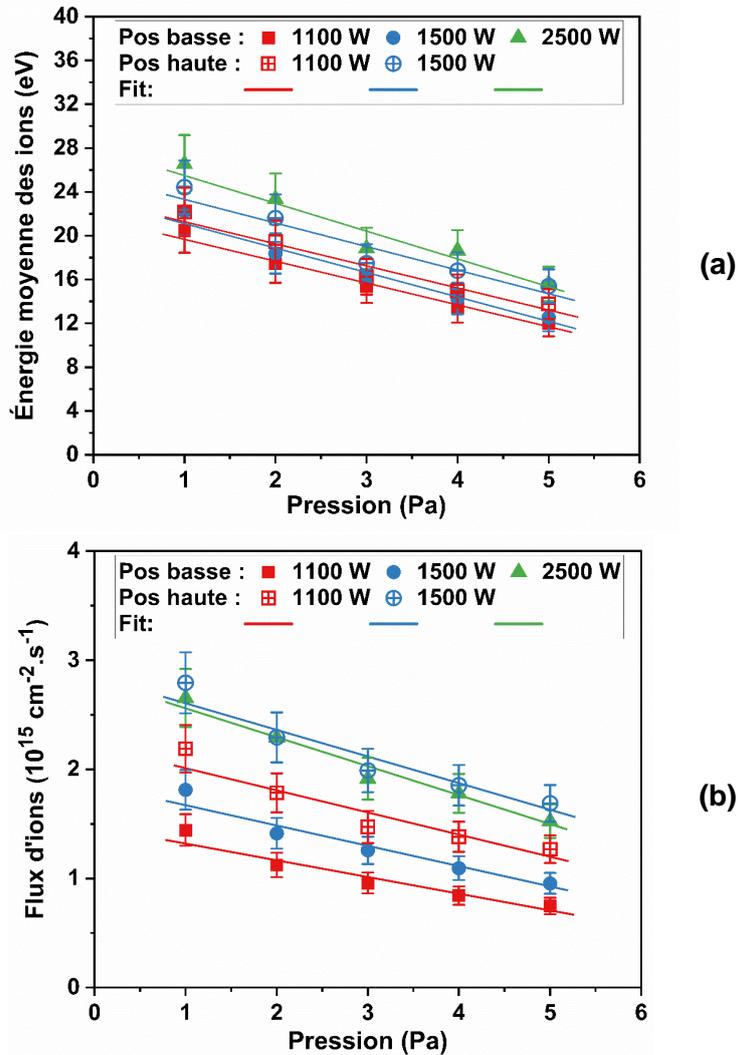


Figure 67 : Variation (a) de l'énergie moyenne des ions et (b) du flux ionique en fonction de la pression et de la puissance ICP dans un plasma d'argon, avec une tension d'auto-polarisation de 10 V, pour deux positions de porte-substrat.

Nous pouvons également remarquer que lorsque le porte-substrat se rapproche de la source plasma, cela entraîne une augmentation de l'énergie moyenne des ions et du flux ionique. Cette augmentation peut être due à plusieurs raisons, notamment l'effet de la gaine plasma. En effet, la largeur de la gaine est inversement proportionnelle à la racine carrée de la densité électronique. On rappelle la relation établie entre la longueur de Debye λ_{De} et la largeur de la gaine selon la théorie de Child Langmuir (« basse pression ») s_m : $s_m \approx \lambda_{De} \left(\frac{eV_0}{kT_e} \right)^{\frac{3}{4}}$,

avec $\lambda_{De} = \left(\frac{\epsilon_0 kT_e}{e^2 n_e}\right)^{\frac{1}{2}}$ [135]. Cela montre bien que la taille de la gaine décroît avec l'augmentation de la densité du plasma. Et dans notre cas, plus le porte-substrat se rapproche de la source plasma, plus la densité du plasma est élevée et plus la gaine est mince. Cela peut permettre aux ions de passer au travers de la gaine plasma plus facilement en ayant moins de chances de faire des collisions avant d'atteindre le porte-substrat.

Des études théoriques de modélisation menées par *Hoekstra et Kushner* [136], ont montré que la puissance ICP influence la largeur de la distribution IEDF. L'augmentation de la puissance ICP réduit la taille de la gaine, ce qui réduit le temps de transit des ions et entraîne un élargissement de l'IEDF.

La forme de l'IEDF peut être classée en fonction du paramètre de forme S . Ce paramètre détermine la capacité d'un ion à répondre aux variations du champ électrique à l'intérieur de la gaine. Le paramètre de forme S dépend donc du temps de transit des ions à travers la gaine, et il est calculé par la formule [136]:

$$S = \frac{\tau_t}{\tau_{rf}} \quad (26)$$

Où τ_t est le temps de transit de l'ion et τ_{rf} est la période RF.

Un temps de transit court par rapport à la période RF donne lieu à un pic double dans l'IEDF, résultant des ions qui entrent dans la gaine aux énergies extrêmes. En revanche, un temps de transit long par rapport à la période RF produit une IEDF avec un seul pic, car les ions ne ressentent que le potentiel de gaine moyenné dans le temps.

Hoekstra et Kushner [136], ont dérivé le paramètre de forme de l'IEDF pour les réacteurs ICP polarisés en radiofréquence à partir du paramètre de forme de l'IEDF dans le cas des réacteurs RIE. Cette relation est définie par l'équation [137]:

$$S = \left(\frac{2M}{qV}\right)^{\frac{1}{2}} s_m \nu_{rf} \quad (27)$$

Où s_m est l'épaisseur de la gaine, M la masse de l'ion, V l'amplitude du potentiel RF et ν_{rf} la fréquence RF.

Lorsque la fréquence RF (ν_{rf}) est faible, la valeur de S diminue, ce qui suggère que la l'IEDF s'étale davantage. En revanche, à mesure que ν_{rf} augmente, la valeur de S augmente, ce qui implique que l'IEDF devient plus étroite.

Dans le cas des réacteurs ICP, la largeur de la gaine, s_m , est généralement faible, bien inférieure à 1 mm, car elle varie inversement avec la densité du plasma. La densité

électronique, n_e , est principalement influencée par la puissance ICP et faiblement dépendante de la polarisation RF. La forme de l'IEDF, caractérisée par le paramètre de forme S , dépend de s_m , qui est à son tour lié à N_e dans le contexte des plasmas ICP. Le paramètre de forme S , est exprimé par [136] :

$$S_{ICP} = \frac{j}{q2\pi n_e} \left(\frac{2M}{qV} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Avec, $s_m = \frac{j}{q2\pi v_{rf} n_e}$ [136] et j est la densité de courant RF.

La puissance ICP influence donc la forme de la distribution IEDF. Les IEDF sont plus larges à des puissances ICP élevées et plus étroites à des puissances ICP plus faibles.

Nous avons observé une diminution linéaire du flux d'ions avec l'augmentation de la pression. Pourtant, d'après les courbes de sonde, on observe une augmentation de la densité en fonction de la pression, ce qui devrait augmenter le flux d'ions. En fait, cette diminution du flux d'ions peut éventuellement être attribuée à la diminution de la température électronique en fonction de la pression, ce qui entraînerait une diminution de la vitesse de Bohm. Mais cet effet devrait être très léger et ne suffit pas à lui seul pour interpréter la décroissance du flux ionique, aussi faible soit-elle, en fonction de la pression. Il est possible que le flux mesuré par la sonde RFEA ne soit pas suffisamment fiable et les résultats doivent être confirmés par des mesures de sonde plane. Par ailleurs, on observe une augmentation importante de la densité d'ions ayant une énergie proche de 0 quand on augmente la pression, ce qui montre que les collisions dans la gaine augmentent d'une manière significative.

Dans cette étude nous avons exploré les conditions optimales du plasma d'argon pour le procédé ALE du GaN. Les paramètres recommandés pour la configuration basse sont une pression comprise entre 1 et 3 Pa, une tension d'auto-polarisation de 30 V avec une puissance ICP de 1200 W ou une tension de 20 V avec une puissance ICP de 2500 W. Sous ces conditions les énergies ioniques moyennes sont d'environ 35 eV et les énergies ioniques maximales atteignent environ 55 eV, se situant ainsi dans le même ordre de grandeur que le seuil de pulvérisation du GaN, évalué à 40 eV. De plus, elles favorisent des flux d'ions significatifs ainsi que des densités ioniques et électroniques potentiellement adaptées à la gravure ALE.

Pour la configuration haute, une puissance source de 2500 W avec une tension de bias de 10 V pour des pressions entre 1 et 3 Pa présente des caractéristiques de plasma plus favorables. Nous avons observé notamment une densité élevée, un flux ionique important et une énergie des ions Ar^+ proche du seuil de pulvérisation du GaN.

Ces résultats fournissent une base prometteuse pour l'aspect autolimitant (SLE) de la gravure ALE du GaN.

3.2.3. Modèle global

Dans cette section, nous présentons l'étude numérique du plasma d'argon par le modèle global réalisé au GREMI par le post-doctorant Tinghui Zhang pour le projet Nano2022 de gravure ALE du GaN. Ce modèle est basé sur le code source développé et présenté par *C. Lazzaroni et P. Chabert* [138].

La modélisation du plasma peut faciliter la compréhension de ses mécanismes physiques et chimiques. Cependant, le choix de la méthode de la simulation appropriée dépend des caractéristiques du système considéré. En effet, la simulation du plasma peut être catégorisée en modèles fluides et cinétiques en fonction du nombre dit nombre de Knudsen K_n [139]. Ce nombre, défini comme $K_n = \frac{\lambda}{L}$, avec λ représentant le libre parcours moyen des espèces et L la longueur caractéristique du réacteur, permet d'évaluer le comportement du plasma en fonction de la taille du système par rapport au libre parcours moyenne des particules dans le plasma. Les modèles fluides sont utilisés lorsque les collisions sont fréquentes et que les particules interagissent collectivement ($K_n \ll 1$). En revanche, les modèles cinétiques sont nécessaires lorsque les collisions sont rares et que les particules interagissent individuellement ($K_n \gg 1$).

De plus, la modélisation des plasmas se subdivise en modèles ayant des dimensions allant de modèles 0 à 3. Évidemment, les modèles 3D offrent plus d'informations sur les profils de densité des espèces suivant les coordonnées radiales et axiales. Cependant ils requièrent un temps de calcul considérable.

Dans ce contexte, nous avons décidé d'utiliser le modèle cinétique 0D, également connu sous le nom de modèle global, pour notre étude. Ce modèle présente un intérêt particulier pour notre travail, car il permet des simulations rapides et efficaces, facilitant ainsi les études paramétriques et la compréhension des phénomènes complexes du plasma. Les modèles cinétiques sont en principe plus précis que les modèles fluides, car ils prennent en compte les interactions individuelles entre les particules du plasma, alors que les modèles fluides utilisent des équations de conservation macroscopiques qui ne prennent en compte ces interactions individuelles. En conséquence, les modèles cinétiques offrent une bonne compréhension des mécanismes physiques et chimiques du plasma [140], [141].

Dans ce qui suit, nous allons présenter de manière approfondie le modèle global que nous avons utilisé et adapté pour notre étude, afin d'étudier la cinétique du plasma d'argon à couplage inductif en suivant l'évolution des densités et de la température électronique en

fonction des différents paramètres, telles que la pression et la puissance ICP. Cependant, il est important de souligner que ce modèle ne dispose pas de résolution spatiale. En outre, nous allons discuter des résultats de nos simulations et de leur pertinence pour notre travail, qui vise à obtenir des données sur le plasma au niveau de la source, que nous ne pouvons pas mesurer directement à l'aide des outils expérimentaux, tels que la sonde de Langmuir.

3.2.3.1 Modèle global

Un modèle global, et en particulier celui de l'argon, repose sur les équations cinétiques des espèces neutres et ioniques considérées dans le schéma réactionnel pour décrire le comportement du plasma et l'équation du bilan de puissance qui permet de déterminer la température électronique T_e . Les détails du modèle global sont présentés dans les publications [142]–[144], où les densités et les flux des espèces neutre et ionique sont calculés en prenant en compte les moyennes spatiales des quantités concernées. Cela signifie que ces quantités sont considérées comme uniformes dans l'espace et que leur variation dans l'espace est négligée dans le modèle. Le modèle est basé sur une approche 0D courante dans les modèles de plasma, où le plasma est considéré uniforme dans tout le volume de la chambre de traitement. Les espèces de gaz sont également supposées uniformes dans l'espace, et la puissance est distribuée de manière homogène dans le plasma. Le modèle considère des électrons maxwelliens.

Ce modèle a été adapté à une chambre cylindrique en alumine avec un rayon de $R = 195$ mm et une hauteur de $L = 200$ mm, ce qui correspond aux dimensions de la source de notre réacteur ICP. Il faut donc noter que les résultats des simulations ne concernent que la source alors que les mesures plasmas sont effectuées dans la chambre de diffusion, au mieux à proximité de celle-ci. Le modèle global résout les équations cinétiques pour chaque espèce considérée dans le modèle ainsi que le bilan de puissance simultanément en utilisant un solveur d'équations différentielles ordinaires (ODE solver) dans le logiciel MATLAB.

A. Équilibre de particules

L'évolution temporelle de la densité d'une espèce S est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dn^{(S)}}{dt} = \sum_i R_{vg,i}^{(S)} - \sum_i R_{vl,i}^{(S)} + \sum_i R_{sg,i}^{(S)} - \sum_i R_{sl,i}^{(S)} \quad (29)$$

Où $R_{vg,i}^{(S)}$ et $R_{vl,i}^{(S)}$ sont les taux réactionnels de génération et de perte des réactions en volume pour une espèce S, et $R_{sg,i}^{(S)}$ et $R_{sl,i}^{(S)}$ correspondent au taux de réaction de génération et de perte en surface.

Le taux de réaction R pour une réaction i donnée est égal au produit des densités des réactifs et du coefficient de réaction k de la réaction i , exprimé en m^3s^{-1} . Les réactions i correspondent aux collisions électron/neutre, neutre/neutre, dans le volume du plasma, au pompage des espèces gazeuses. Par conséquent, R_i peut être exprimé par la formule suivante:

$$R_i = k_i \times \prod_j n_{i,j} \quad [\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}] \quad (30)$$

Où $n_{i,j}$ est la densité du réactif j dans une réaction i .

Nous aborderons en premier lieu les processus volumiques dans cette partie, tandis que les processus de surface seront traités dans la partie suivante.

Dans le modèle global que nous utilisons, nous avons choisi de suivre les espèces présentées dans le Tableau 2. Celles-ci regroupent les neutres, les espèces chargées et les métastables.

Neutres	Espèces chargées	Métastables
Ar, Ar ^m , Ar ^r , Ar(4p)	Ar ⁺ , e	Ar ^m , Ar ^r , Ar(4p)

Tableau 2 : Les espèces considérées dans le modèle du plasma d'argon.

Les espèces Ar^m, Ar^r et Ar(4p) sont des atomes neutres d'argon excités non chargés, ce qui signifie qu'ils ont absorbé de l'énergie et sont dans un état électronique excité. Ils correspondent respectivement aux états métastables, aux états de résonance et aux états excités 4p. Par ailleurs, les espèces Ar^m ont la particularité de maintenir leur état excité pendant des durées plus longues.

Le Tableau 3 présente l'ensemble des réactions relatives au plasma d'argon. Les coefficients de taux des réactions présentées dans ce tableau ont été extraits des publications suivantes [145], [146]. R1-R3, et R7 correspondent aux ionisations par impact électronique, R4-R6 et R8-R9 représentent les excitations par impact électronique, et R10 représente la désexcitation par impact électronique.

Les réactions R11-R15 impliquent des interactions entre des espèces neutres et peuvent être divisées en deux groupes. Le premier groupe comprend R11 et R15, qui sont des réactions de désexcitation entre deux espèces métastables ou entre un atome d'argon et une espèce métastable. Le deuxième groupe comprend R12, R13 et R14, qui sont des réactions de collision entre différentes espèces neutres et peuvent produire des ions et des électrons. Alors que R16-R18 sont celles de désexcitation radiative. Les constantes de réactions dues aux impacts électroniques dépendent de la température électronique, T_e .

Numéro de la réaction R_i	Réaction	Constante de réaction (m^3s^{-1})	Réf
R ₁	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$2,39 \times 10^{-14} T_e^{0,57} e^{-17,43/T_e}$	[145]
R ₂	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$2,71 \times 10^{-13} T_e^{0,26} e^{-4,59/T_e}$	[145]
R ₃	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$2,70 \times 10^{-13} T_e^{0,29} e^{-4,24/T_e}$	[145]
R ₄	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$9,73 \times 10^{-16} T_e^{-0,07} e^{-11,69/T_e}$	[145]
R ₅	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3,93 \times 10^{-15} T_e^{0,46} e^{-12,09/T_e}$	[145]
R ₆	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}(4p) + 2e$	$8,91 \times 10^{-15} T_e^{-0,04} e^{-14,18/T_e}$	[145]
R ₇	$e + \text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$	$1,09 \times 10^{-12} T_e^{0,29} e^{-3,42/T_e}$	[145]
R ₈	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}(4p) + e$	$2,39 \times 10^{-12} T_e^{-0,15} e^{-1,82/T_e}$	[145]
R ₉	$e + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar}^r + e$	$3,70 \times 10^{-13}$	[146]
R ₁₀	$e + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar}^m + e$	$9,10 \times 10^{-13}$	[146]
R ₁₁	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$2,00 \times 10^{-13}$	[146]
R ₁₂	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$2,10 \times 10^{-15}$	[146]
R ₁₃	$\text{Ar}(4p) + \text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$5,00 \times 10^{-16}$	[146]
R ₁₄	$\text{Ar}^m + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e$	$6,40 \times 10^{-16}$	[146]
R ₁₅	$\text{Ar} + \text{Ar}^m \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$2,10 \times 10^{-21}$	[146]
R ₁₆	$\text{Ar}^r \rightarrow \text{Ar} + \hbar\omega$	$1,00 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	[146]
R ₁₇	$\text{Ar}(4p) \rightarrow \text{Ar} + \hbar\omega$	$3,20 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[146]
R ₁₈	$\text{Ar}(4p) \rightarrow \{\text{Ar}^m, \text{Ar}^r\} + \hbar\omega$	$3,00 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	[146]

Tableau 3 : Réactions en volume considérées dans le modèle global du plasma d'argon.

B. Processus de surface

Dans cette partie, nous allons détailler l'interaction des processus de diffusion et pertes aux parois à considérer dans le modèle global. Dans un plasma, les ions positifs diffusent dans le plasma, et peuvent subir des collisions avec les neutres, ce qui peut affecter leur trajectoire. Ensuite, lorsqu'ils atteignent la gaine, ils peuvent être accélérés et déviés par le potentiel électrique de cette dernière. Ils peuvent être neutralisés par recombinaison lorsqu'ils atteignent les parois de l'enceinte. En revanche, les neutres ne subissent pas d'accélération électrique et diffusent vers les extrémités, où ils peuvent être perdus ou réinjectés dans le plasma.

Ions positifs

Pour un plasma d'argon, la constante de réaction associée au terme de perte des ions Ar^+ vers les parois est définie comme suit :

$$k_{+,wall} = u_{B0} \frac{A_{eff}}{V} s^{-1} \quad (31)$$

Où $u_{B0} = (kT_e/m_i)^{1/2}$ est la vitesse de Bohm, V est le volume de la chambre et $A_{eff} = 2\pi(R^2h_L + RLh_R)$ est la surface effective de perte d'ions vers les parois. Ici, h_L et h_R sont les rapports de la densité d'ions entre bord axial (h_L) et radial (h_R) par rapport au centre [138], exprimés par :

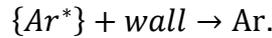
$$h_L = 0.86 \left(3 + \frac{L}{2\lambda_i}\right)^{-1/2} \quad (32)$$

$$h_R = 0.8 \left(4 + \frac{R}{\lambda_i}\right)^{-1/2} \quad (33)$$

Où $\lambda_i = \sum(n_g \sigma_{Ar})^{-1}$ est le libre parcours moyen de collision ions-neutres, n_g représente la densité d'argon gaz dans le plasma et $\sigma_{Ar} = 1 \times 10^{-18} m^2$ correspond à la section efficace de collision ion-neutre dû au transfert de charge.

Espèces neutres

La désexcitation des atomes d'argon Ar au niveau des parois, s'écrit comme suit :



Les pertes de neutres aux parois du réacteur sont estimées par un coefficient de taux de perte effectif, exprimé par [142] :

$$k_{n, wall} = \frac{D_{eff}}{\Lambda^2} s^{-1} \quad (34)$$

Où D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif des atomes neutres, exprimé par [142] :

$$D_{eff} = \frac{1}{\left(\frac{1}{D_{AA^*}} + \frac{1}{D_{KN}}\right)} \quad (35)$$

Avec, D_{AA^*} est le coefficient de diffusion estimé par l'équation de Chapman-Enskog pour la diffusivité des gaz [142] et D_{KN} est le coefficient de diffusion libre de Knudsen $D_{KN} = v_{th} \frac{\Lambda}{3}$. Et Λ_n est la longueur de diffusion effective des atomes neutres, donnée par [142]:

$$\frac{1}{\Lambda} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2 \quad (36)$$

C. Température du gaz

La température du gaz, T_g , est un paramètre très important pour caractériser le plasma, puisqu'elle affecte la vitesse thermique des neutres et par conséquent leur transport et leur

recombinaison au niveau des parois. La densité de neutres est en effet directement liée à la température du gaz par la loi cinétique des gaz. Ainsi, pour des conditions données de pression et de puissance injectée, une augmentation de la température du gaz entraîne une augmentation de la vitesse des neutres, ce qui peut avoir des conséquences sur le flux de neutres aux parois et donc sur les phénomènes de recombinaison. Dans notre cas, nous avons considéré une température du gaz de 500 K, toutefois, il est important de noter que cette valeur peut varier considérablement en fonction des conditions expérimentales.

D. Bilan de puissance

Dans le cas de décharges maintenues par champ électrique, l'énergie électrique est principalement absorbée par les électrons, tandis que la contribution des ions à l'absorption de l'énergie est souvent négligeable [135]. Cette observation s'explique par la masse beaucoup plus élevée des ions par rapport à celle des électrons, qui les rend moins mobiles et plus difficiles à chauffer. Par conséquent, l'énergie est principalement utilisée pour ioniser le gaz et exciter les électrons plutôt que pour chauffer les ions.

L'équation du bilan de puissance est donnée par [135]:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} n_e T_e \right) = \frac{1}{V} (P_{\text{abs}} - P_{\text{loss}}) \quad (37)$$

Où $\frac{3}{2} n_e T_e$ est la densité d'énergie des électrons (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$), V est le volume de l'enceinte, P_{abs} est la puissance absorbée par le plasma.

La puissance absorbée P_{abs} , dépend du type de réacteur. En d'autres termes, la quantité de puissance qui est absorbée par le plasma dépend des caractéristiques spécifiques du dispositif utilisé pour créer et maintenir le plasma, telles que la géométrie du réacteur, la disposition des électrodes et la fréquence de la source. Ainsi, la puissance dissipée par les électrons du plasma, P_{abs} , a été définie par *P. Chabert* [135] comme la différence entre la puissance fournie par le générateur RF, P_{RF} et la puissance dissipée par la bobine, P_{coil} :

$$P_{\text{RF}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{coil}} \quad (38)$$

Avec, $P_{\text{abs}} = \frac{1}{2} R_{\text{ind}} I_{\text{coil}}^2$ et $P_{\text{coil}} = \frac{1}{2} R_{\text{coil}} I_{\text{coil}}^2$, R_{ind} et R_{coil} représentent la résistance effective du circuit équivalent du système composé respectivement du plasma et de la bobine, et I_{coil} représente l'intensité du courant dans la bobine.

Dans notre modèle, nous avons pris la valeur de P_{RF} comme approximation de la puissance absorbée P_{abs} , et cela dû au fait que nous ne connaissons pas la résistance de la bobine. Cependant, nous nous intéressons principalement à la tendance des paramètres du plasma.

P_{loss} , qui représente la puissance dissipée par les électrons, est essentiellement indépendante de la configuration du système. Les électrons peuvent dissiper l'énergie de deux manières : (i) en subissant des collisions avec le gaz, ce qui transfère de l'énergie de manière inélastique (ionisation et excitation), ainsi que de manière élastique (énergie thermique du gaz); (ii) en transportant de l'énergie cinétique vers les parois. P_{loss} est définie par la formule suivante [135]:

$$P_{\text{loss}} = P_{\text{loss,coll}} + P_{\text{loss,bound}} \quad (39)$$

Où $P_{\text{loss,coll}}$ correspond à la perte d'énergie par collisions électron-neutre dans le volume, elle est donnée par [135]:

$$P_{\text{loss,coll}} = \bar{n}_e n_g [K_{\text{iz}} \varepsilon_{\text{iz}} + K_{\text{exc}} \varepsilon_{\text{exc}} + \frac{3m}{M} K_{\text{el}} kT_e] \quad (40)$$

Avec, n_g est la densité du gaz neutre, m la masse de l'électron et T_e la température électronique exprimée en eV et M la masse d'ion Ar^+ . K_{iz} est le coefficient de taux d'ionisation et K_{exc} est la constante de réaction liée à l'excitation. K_{el} est la constante de réaction liée aux collisions élastiques. Ces coefficients peuvent être trouvés dans le Tableau 3. ε_{iz} est l'énergie d'ionisation, ε_{exc} est l'énergie d'excitation, ces énergies sont exprimées en électronvolt. Ces énergies peuvent également être trouvées dans le Tableau 4.

Espèces et états	Seuil d'énergie (eV)	Réf
Ar^m ($1s^5$ et $1s^3$)	$\varepsilon_{\text{exc}} = 11,6$	[147]
Ar^r ($1s^4$ et $1s^2$)	$\varepsilon_{\text{exc}} = 11,7$	[147]
$\text{Ar}(4p)$	$\varepsilon_{\text{exc}} = 13,2$	[147]
Ar^+	$\varepsilon_{\text{iz}} = 15,8$	[147]

Tableau 4 : Seuils d'énergie pour l'ionisation et l'excitation des espèces considérées dans le modèle global du plasma d'argon.

$P_{\text{loss,bound}}$ représente la perte par transport d'énergie aux parois par les électrons et les ions, elle est donnée par la formule suivante:

$$P_{\text{loss,bound}} = (2kT_e + e\Delta\phi) \Gamma_{\text{wall}} \frac{A}{V} \quad (41)$$

Avec A , la surface totale des limites du système de plasma, V est le volume du plasma, Γ_{wall} est le flux des ions vers les parois exprimé par $\Gamma_{\text{wall}} = eu_{B0} n_i$, et $e\Delta\phi$ est la chute de tension dans les gaines.

3.2.3.2 Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons la densité électronique N_e et la température électronique T_e obtenues à partir du modèle global en fonction de la puissance ICP et la pression. Comme nous l'avons précisé précédemment, cette étude théorique par le modèle global permet

d'obtenir des informations sur le plasma de la source ICP qui ne peuvent être obtenues par des mesures expérimentales avec la sonde de Langmuir. Nous utiliserons donc ces résultats pour compléter notre étude sur le réacteur Alcatel A601-E et suivre l'évolution du plasma d'argon de la source à la chambre de diffusion. Nous soulignerons également l'importance de la proximité de la source sur la densité et le flux du plasma, ainsi que sur l'efficacité de notre procédé de gravure ALE.

Dans ce qui suit, nous allons comparer les résultats expérimentaux mesurés dans la chambre de diffusion, présentés dans les sections 3.2.1.1. et 3.2.1.2., avec les résultats théoriques calculés au niveau de la source plasma. Cette comparaison nous permettra de voir la tendance et l'évolution des paramètres plasma en passant de la source vers la chambre de diffusion. En d'autres termes, nous analyserons comment les paramètres électroniques du plasma varient en fonction de la distance par rapport à la source.

A. Puissance ICP

La densité et la température électroniques calculées en fonction de la puissance ICP au niveau de la source plasma sont présentées sur les Figure 68 (a) et (b). Ces résultats sont comparés aux mesures effectuées par la sonde de Langmuir dans la chambre de diffusion pour les positions basse et haute (voir section 3.2.1.1.), également en fonction de la puissance ICP. La puissance ICP a été variée de 400 W à 2500 W pour une pression constante de 3 Pa.

Nous pouvons constater que les densités électroniques N_e augmentent linéairement avec la puissance ICP que ce soit dans la chambre de diffusion ou dans la source. De plus, nous constatons que plus nous nous approchons de la source plasma, plus la densité électronique augmente. Cependant, nous pouvons remarquer que les densités électroniques issues du modèle global sont largement plus élevées que celles obtenues par les mesures expérimentales. En effet, la densité N_e calculées par le modèle global augmente significativement avec la puissance ICP appliquée jusqu'à atteindre environ $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ dans la source à 2500 W contre environ $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ en position basse dans la chambre de diffusion. A cette pression de 3 Pa, le plasma est dense surtout dans la source, mais la densité chute fortement dans la chambre de diffusion.

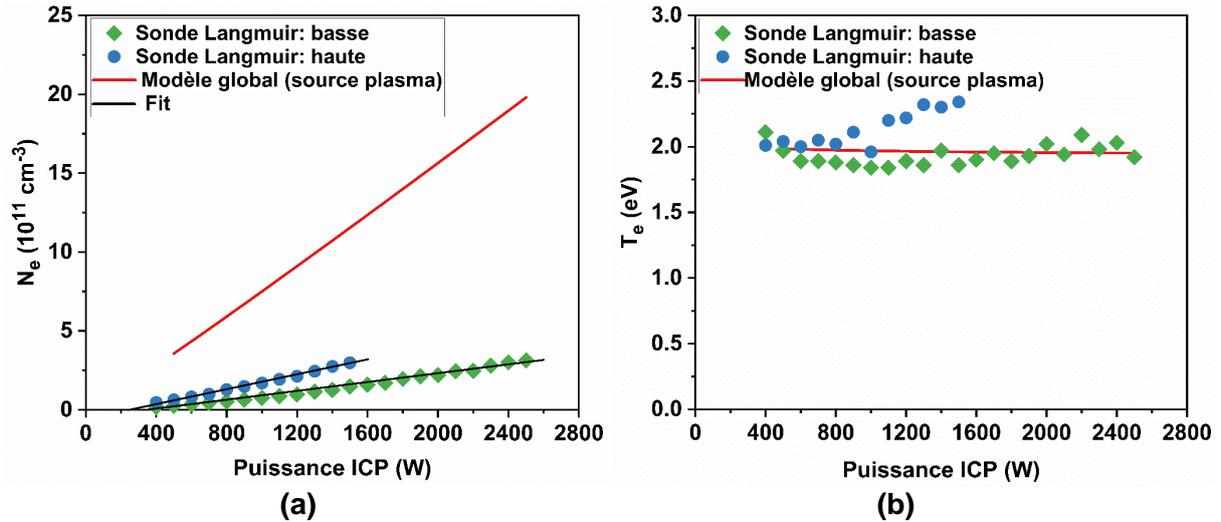


Figure 68: Mesures par sonde de Langmuir dans la chambre de diffusion (formes) et calculs numériques par modèle global dans la source plasma (lignes) de : (a) la densité électronique et (b) température électronique en fonction de la puissance ICP, pour un plasma d'argon à une pression de 3 Pa.

Concernant la température électronique, le modèle global prédit une valeur obtenue quasiment constante de 2 eV. Cependant, les mesures effectuées à l'aide de la sonde de Langmuir ont montré une légère diminution, suivie d'une stabilisation autour de 2 eV pour les mesures obtenues en position basse. En revanche, pour les mesures en position haute, la température T_e augmente avec la puissance ICP appliquée, atteignant des valeurs comprises entre 2 et 2,5 eV. De plus, nous constatons que la température T_e est relativement uniforme entre la source plasma et la chambre de diffusion.

B. Pression

La densité et la température électroniques ont été mesurées à l'aide de la sonde de Langmuir pour la position basse dans la chambre de diffusion. Par ailleurs, le modèle global a permis de calculer ces grandeurs au niveau de la source plasma pour 3 puissances ICP différentes. Les résultats sont présentés dans les Figure 69 (a) et (b). La pression a été variée de 1 à 5 Pa.

La Figure 69 (a) montre une augmentation de la densité électronique en fonction de la pression, que ce soit par mesures expérimentales ou par simulation numérique. Cette tendance pourrait s'expliquer par l'augmentation du taux de collision avec la pression, favorisant ainsi l'ionisation et entraînant une augmentation de la densité du plasma. Cette observation confirme que le modèle global développé est capable de reproduire la même tendance que celle observée expérimentalement pour les densités électroniques. Cependant, les valeurs calculées par le modèle global sont ici encore significativement plus élevées que celles mesurées par la sonde de Langmuir, puisque la simulation concerne la source plasma alors que les mesures ont été effectuées dans la chambre.

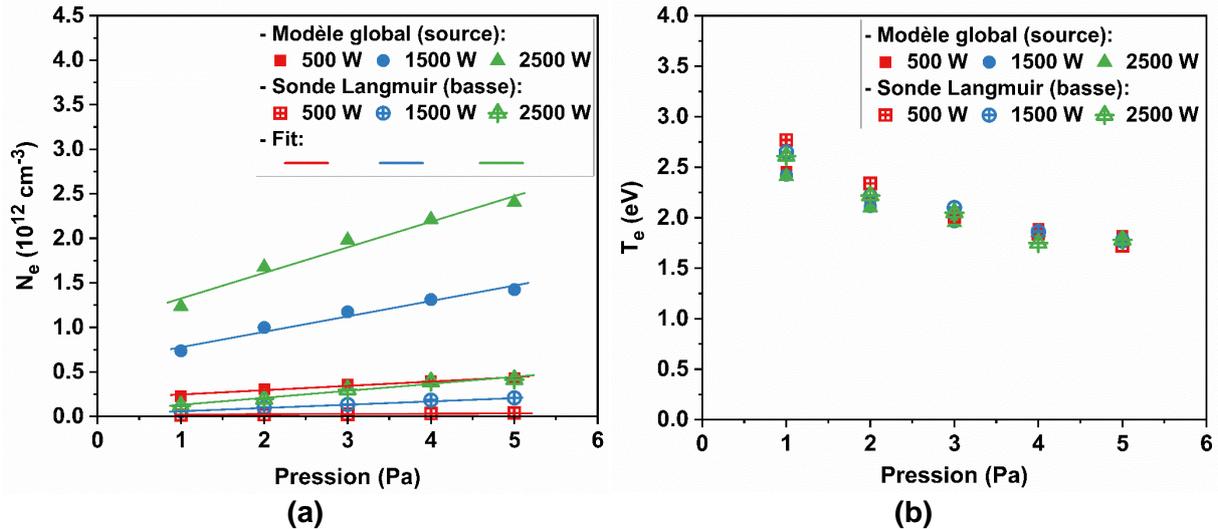


Figure 69 : Mesures par sonde de Langmuir (position basse) dans la chambre de diffusion et calculs numériques par modèle global dans la source plasma de : (a) la densité électronique et (b) la température électronique en fonction de la pression, pour un plasma d'argon à des puissances ICP de 500 W, 1500 W et 2500 W.

Pour ce qui est de la température électronique T_e , la Figure 69 (b) montre que celle-ci diminue lorsque la pression augmente, que ce soit pour les valeurs calculées par le modèle global ou pour celles mesurées expérimentalement. De plus, il est intéressant de noter que les valeurs de températures T_e sont identiques, que ce soit au niveau de la source plasma ou dans la chambre de diffusion.

3.3. Conclusion

Dans ce troisième chapitre, nous avons effectué une étude approfondie du plasma d'argon utilisé lors de l'étape de retrait dans le procédé ALE du GaN en fonction de plusieurs paramètres tels que la puissance ICP, la pression et la tension d'auto-polarisation pour comprendre les caractéristiques du plasma et leur impact sur le procédé ALE. Nous avons utilisé plusieurs techniques de diagnostic pour caractériser les propriétés du plasma, notamment la sonde de Langmuir et la sonde RFEA. La sonde de Langmuir nous a permis d'analyser les paramètres du plasma tels que la densité électronique, la température électronique et le potentiel plasma. La sonde RFEA nous a fourni des informations sur l'énergie et le flux des ions arrivant à la surface.

En plus de ces techniques de diagnostic, nous avons également utilisé un modèle global pour simuler les caractéristiques du plasma. Ce modèle a été construit en utilisant des équations cinétiques pour les espèces neutres et ioniques et en prenant en compte l'équation du bilan de puissance. Le modèle global a été développé pour déterminer la température électronique et la densité électronique au niveau de la source plasma dans le but de compléter l'étude expérimentale par les sondes de Langmuir et RFEA effectuée dans la chambre de diffusion,

vu que nous ne pouvions pas accéder à des paramètres du plasma dans la source plasma expérimentalement.

Les résultats obtenus grâce à l'analyse de sonde de Langmuir ont permis de mieux comprendre les propriétés du plasma généré par la source ICP. Les densités électronique et ionique augmentent avec la puissance ICP et la pression. De plus, il a été confirmé que la tension d'auto-polarisation n'a pas d'effet significatif sur les densités électronique et ionique dans le plasma, ce qui permet d'exclure la tension d'auto-polarisation comme facteur limitant pour atteindre des densités élevées dans le plasma. En combinant l'augmentation de la puissance ICP et de la pression avec le déplacement de la sonde vers la source plasma, des densités électronique et ionique importantes de l'ordre de $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ont été obtenues.

Les variations du potentiel $V_p - V_f$ et de la température électronique T_e sont liées. En effet, $V_p - V_f$ est proportionnel à $\frac{kT_e}{e}$ dans le cas de plasmas électropositifs. Pour la position basse, $V_p - V_f$ et T_e restent quasiment constants, mais ils augmentent légèrement en position haute avec la puissance ICP. Cependant, lorsque la pression augmente, ces deux paramètres diminuent de la même manière dans les deux positions. Cette diminution est causée par le taux de collisions électrons-neutres, qui modifie la fonction de distribution en énergie des électrons et entraîne une diminution de la température électronique.

Les résultats de l'analyse RFEA ont révélé que la fonction IEDF peut prendre deux formes distinctes. L'IEDF prend sa forme monomodale lorsque le porte-substrat n'est soumis à aucune tension de bias, tandis que la forme bimodale est observée dès l'application d'une tension d'auto-polarisation. Cette observation est valable pour les deux configurations, indépendamment de la position du porte-substrat (basse ou haute).

La tension de polarisation a un effet sur la distribution bimodale IEDF. Une augmentation de la tension de polarisation entraîne un élargissement de l'IEDF, ce qui augmente l'énergie maximale des ions (représentée par le deuxième pic) vers des valeurs plus élevées. Cela se traduit par une augmentation de l'énergie moyenne des ions. Dans nos conditions expérimentales, cette augmentation de l'énergie moyenne des ions a été démontrée comme étant linéaire avec l'augmentation de la tension de polarisation. Une particularité a été observée lorsque la puissance ICP a été augmentée à 2500 W et que le porte-substrat a été rapproché de la source plasma. Dans ces conditions, une énergie ionique moyenne d'environ 100 eV a été mesurée pour une tension de polarisation de 30 V. Cette particularité peut correspondre au phénomène de double gain qui est probablement survenu en raison de l'extension de la source plasma dans la chambre de diffusion.

Le flux ionique a présenté une augmentation en corrélation avec la tension d'auto-polarisation, ce qui est inhabituel. Normalement, le flux ionique dépend de la densité, donc de la puissance ICP, et non de la tension d'auto-polarisation. Cette variation soulève des questions quant à sa cause. Une explication plausible serait que la méthode de calcul utilisée par le logiciel Semion Multi Software de la sonde RFEA, en tenant compte de certains paramètres propres à la sonde elle-même, pourrait avoir une incidence sur les résultats mesurés du flux ionique, induisant ainsi une augmentation apparente. Par conséquent, il est essentiel de prendre en compte ces possibilités afin de détecter tout artefact de mesure ou effet lié à l'utilisation de la sonde. L'effet de la pression sur la distribution IEDF a également été étudié. Pour des puissances ICP élevées, la distribution IEDF présente une forme bimodale. Lorsque la pression augmente, cela entraîne un déplacement de l'énergie maximale représentée par le deuxième pic de la distribution vers les valeurs plus basses, ainsi qu'une réduction de la largeur ΔE_{ion} de la distribution. En conséquence, l'énergie moyenne des ions diminue, ce qui montre une diminution linéaire avec l'augmentation de la pression dans nos conditions expérimentales. Cette diminution de l'énergie ionique peut être expliquée par la diminution de la température électronique du plasma avec l'augmentation de la pression, comme indiqué par les mesures effectuées avec la sonde de Langmuir.

Le flux ionique a également présenté une diminution linéaire en fonction de l'augmentation de la pression. Cette diminution peut être attribuée aux collisions plus fréquentes entre les particules de gaz neutre, les ions et les électrons présents dans le plasma. De plus, la réduction du libre parcours moyen des ions et des électrons, ainsi que la diminution du nombre d'ions et d'électrons disponibles pour contribuer au flux ionique, sont également des facteurs qui contribuent à cette diminution.

D'autres observations ont révélé une augmentation de l'énergie ionique en fonction de l'augmentation de la puissance ICP. Cette tendance peut être expliquée par l'augmentation de la densité électronique du plasma, ce qui conduit à une augmentation du potentiel du plasma. De plus, il a été constaté que rapprocher le porte-substrat de la source plasma entraîne également une augmentation de l'énergie et du flux ionique. Cela peut être attribué à une densité de plasma plus élevée et à une gaine plasma plus mince dans cette configuration, permettant aux ions de traverser la gaine plasma plus facilement, avec moins de collisions avant d'atteindre le porte-substrat.

Les résultats issus du modèle global ont été comparés aux données expérimentales collectées à l'aide de la sonde de Langmuir. Cette comparaison a permis de confirmer la capacité du modèle à reproduire la tendance observée expérimentalement. Plus précisément, le modèle global a prédit une densité électronique plus élevée au niveau de la source. Dans la chambre

de diffusion, les mesures de la sonde ont également montré une densité électronique élevée, bien qu'elle soit légèrement moins importante qu'à la source. De plus, la densité a diminué progressivement en descendant dans la chambre de diffusion. En considérant ces résultats, nous pouvons clairement conclure que la densité électronique diminue de la source vers la chambre de diffusion. Cette interprétation repose sur la cohérence entre les prédictions du modèle global, les mesures expérimentales et la tendance observée dans les variations de densité.

Les résultats obtenus ont également démontré que le modèle pouvait fournir des prévisions en accord satisfaisant avec les mesures expérimentales, et qu'il pouvait être utilisé pour prédire les caractéristiques du plasma, en particulier lorsque la collecte de données expérimentales est difficile.

Cette étude fournit une compréhension approfondie du plasma d'argon utilisé dans le procédé ALE pour la gravure du GaN. Les conditions optimales pour la configuration basse sont une tension d'auto-polarisation de 30 V à 1200 W ou 20 V à 2500 W, avec une pression comprise entre 1 Pa et 3 Pa. Ces conditions permettent la génération des ions Ar^+ ayant des énergies moyennes d'environ 35 eV, et l'énergie des ions les plus énergétiques ne dépasse pas 55 eV. Ces niveaux d'énergie se situent ainsi dans le même ordre de grandeur que le seuil de pulvérisation du GaN, évalué à 40 eV. De plus, des flux ioniques et des densités ioniques et électroniques potentiellement adéquates pour le procédé de gravure ALE. Dans le cas de la configuration en position haute, les conditions optimales sont : une puissance de 2500 W à 10 V, pour des pressions comprises entre 1 et 3 Pa. Cette configuration présente des caractéristiques plasma plus favorables au procédé de gravure ALE du GaN, offrant potentiellement des résultats de gravure plus optimaux. Le plasma d'argon dans ce cas se distingue par une densité et le flux ionique plus élevés. L'énergie moyenne des ions Ar^+ est d'environ 35 eV. Bien que certains ions aient une énergie qui atteint environ 55 eV, ces valeurs demeurent proches du seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon. Ces résultats serviront de référence pour optimiser les paramètres du procédé et ainsi améliorer la qualité de la gravure ALE du GaN.

Chapitre 4 : Gravure ALE du GaN

4.1. Introduction

La majorité des procédés ALE du GaN rapportés dans la littérature ont été réalisés en utilisant des chimies chlorées pour l'étape de modification de la surface [61], [81], [82], [90], [91]. Cela permet de former le produit de gravure GaCl_3 qui est assez volatile et dont le point d'ébullition est de 201 °C à la pression atmosphérique [63]. Lors du traitement par plasma de Cl_2 , la désorption du GaCl_3 est généralement limitée car une tension de bias suffisante est nécessaire pour permettre une gravure efficace, ce qui n'est pas toujours appliqué. En revanche, lors de l'étape de gravure en plasma d'argon, la désorption du GaCl_3 est plus importante car la tension d'auto-polarisation fournie est suffisante pour permettre une gravure efficace. Cependant, peu de recherches ont été menées sur l'utilisation des plasmas fluorés pour l'ALE du GaN. [86], [87], comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1. Pour la gravure continue, la chimie fluorée présente une vitesse de gravure bien plus faible que celle obtenue en utilisant des plasmas à base de chlore [13], [69], [70], [72]. Ceci est principalement dû à la faible volatilité des produits de gravure à base de gallium, tels que le GaF_3 , avec une température d'ébullition de 1000 °C à la pression atmosphérique. En revanche, le NF_3 , qui possède une température d'ébullition très basse de -129 °C à la pression atmosphérique, est très volatil [63]. Ainsi, un plasma de SF_6 apparaît comme un candidat intéressant pour une étape de modification dans un procédé ALE : il permettrait idéalement de former une monocouche saturée et stable de GaF_x non volatile, ce qui mènerait à une étape de modification intrinsèquement auto-limitante. Ensuite, cette monocouche de GaF_x pourrait être retirée par bombardement d'ions Ar^+ sélectivement par rapport au substrat de GaN si le seuil de pulvérisation du GaF_x est inférieur à celui du GaN. Une étape de retrait en plasma d'argon serait donc, elle aussi, auto-limitante (régime SLE – Self-Limiting Etching). Il serait donc possible de graver le GaN monocouche par monocouche.

Dans ce quatrième chapitre, nous présentons les résultats de gravure ALE du GaN ainsi que la caractérisation des surfaces de GaN après gravure. En premier, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur la gravure ALE du GaN par plasma de Cl_2/Ar . Ensuite, nous présenterons en détail les résultats de la gravure ALE du nitrure de gallium par les plasmas de SF_6 et d'argon. Cette étude a d'abord été réalisée dans le réacteur ICP Corial 200IL en tant que test, puis nous avons étudié d'une manière plus détaillée les trois principales caractéristiques du procédé ALE dans le réacteur Alcatel A601-E pour deux configurations différentes du porte-substrat. Finalement, nous terminerons par la caractérisation de la surface du GaN après gravure ALE, en se concentrant sur les procédés de gravure ALE en chimie fluorée utilisant le plasma de SF_6 . Cette caractérisation sera réalisée à l'aide de plusieurs

techniques, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie de masse à temps de vol (ToF-SIMS) et la spectroscopie photoélectronique X (XPS).

4.2. Gravure ALE par plasma chlorée (Cl_2/Ar)

Nous avons effectué des essais de gravure ALE en chimie chlorée dans le réacteur ICP Corial 200IL. Les essais de gravure ALE en chimie chlorée sont effectués avant la chimie fluorée pour comparer les résultats avec la littérature existante. Cela permet d'évaluer les performances du réacteur et d'acquérir une connaissance préliminaire des propriétés de la gravure ALE dans un environnement chimique différent. Le réacteur Corial 200IL est le seul qui dispose de gaz chlorés notamment le dichlore (Cl_2), comme nous l'avons mentionné dans la section 2.2.1. du chapitre 2.

Pour effectuer des procédés de gravure ALE, nous avons utilisé des échantillons de GaN sur saphir provenant de plaquettes 4 pouces fournies lors d'un précédent projet (Tours 2015). Comme expliqué dans le chapitre 2, les échantillons sont tous structurés par photolithographie afin de faciliter la caractérisation et la mesure de l'épaisseur gravée. Pour cela, nous avons déposé un masque en résine S1813 d'épaisseur de 2 μm (voir section 2.4.2.2., chapitre 2). L'échantillon structuré est ensuite collé sur un wafer 4 pouces de SiO_2 avec de la graisse à vide.

Avant chaque gravure, nous avons analysé par microscopie à force atomique (AFM) la surface de ces échantillons. Nous avons mesuré une rugosité RMS d'environ 0,25 nm et une rugosité moyenne Ra de 0,19 nm, valeur plutôt faible comparée à celle relevée pour le silicium poli qui est de l'ordre de 0,5 nm.

4.2.1. Etude paramétrique

Le procédé ALE utilisé dans cette étude consiste à alterner l'étape de modification, un plasma chlore-argon, et l'étape de retrait, un plasma d'argon. L'étape de retrait est séparée de l'étape de modification par une purge de 12 secondes et avant de commencer un nouveau cycle une autre purge de 3 secondes est effectuée. La durée de la purge a été différenciée entre l'étape de modification et l'étape de retrait, car le temps d'évacuation des espèces chlorées est plus long que celui des espèces d'argon. De plus, l'argon est injecté en continu, d'où la durée plus courte de la purge après cette étape, qui est de 3 secondes. Le plasma d'argon est maintenu allumé pendant la purge à la même puissance source ICP que les autres étapes, et aucune tension d'auto-polarisation n'y est appliquée. Comme mentionné au chapitre 2, section 2.2.1., la raison pour laquelle le plasma reste allumé est que le réacteur Corial 200IL nécessite l'allumage du plasma en régime inductif par un plasma de type capacitif via la puissance RF appliquée au porte-substrat. Il s'agit d'une étape absolument nécessaire d'environ 5 secondes

sans laquelle le couplage inductif ne peut pas être initié. Par conséquent, si le plasma est éteint pendant la purge puis rallumé pour l'étape suivante, il doit être allumé de manière capacitive et la répétition de cette opération (soit deux fois par cycle) peut entraîner une pulvérisation du GaN et altérer les résultats de la gravure.

Dans ce qui suit, nous allons étudier quatre paramètres plasma qui sont, la proportion de Cl₂, la puissance RF, la pression et la puissance ICP appliquée lors de l'étape de modification. Ces paramètres peuvent influencer les résultats de la gravure, l'épaisseur de la gravure par cycle (EPC) et la rugosité de la surface après la gravure ALE en chimie chlorée.

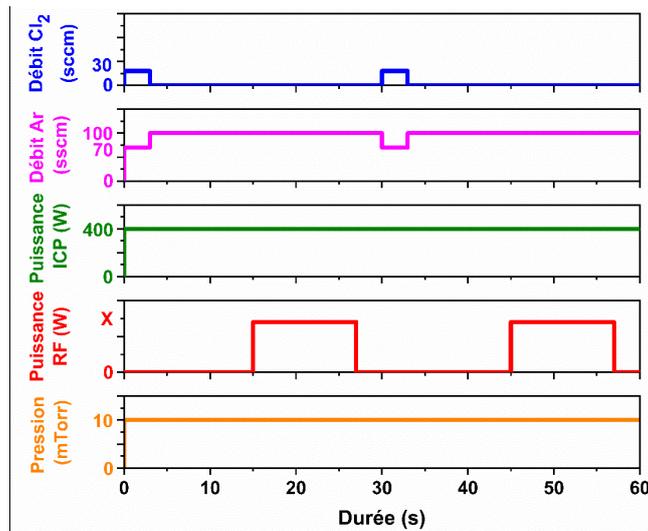


Figure 70 : Exemple de chronogramme d'un cycle ALE Cl₂/Ar dans le réacteur Corial 200IL.

La Figure 70 représente un exemple du chronogramme d'un procédé ALE en chimie chlorée réalisé dans le réacteur Corial 200IL. Chaque procédé ALE a été exécuté sur 50 cycles.

4.2.1.1. Proportion de Cl₂

Puisque nous utilisons un mélange de chlore et d'argon dans l'étape de modification, nous avons étudié l'influence de la proportion de chlore dans le plasma Cl₂/Ar sur l'épaisseur gravée par cycle (EPC). Le Tableau 5 résume les conditions d'un cycle du procédé ALE.

	Plasma	Purge	Plasma	Purge
Débit (sccm)	Variable	0	100	0
Durée (s)	3	12	12	3
Puissance RF (W)	0		35	0
Tension d'auto-polarisation (V)	0		36	0
Puissance ICP (W)	400			
Pression (mTorr)	10			
Température de refroidissement (°C)	5 °C			

Tableau 5 : Conditions expérimentales utilisées pour les étapes du procédé ALE en chimie chlorée dans le réacteur Corial 200IL.

Nous avons varié le débit de Cl_2 de 30 à 70 sccm tout en maintenant un débit constant à 100 sccm dans l'étape de modification. La Figure 71 représente l'épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la proportion de chlore dans le mélange chlore-argon.

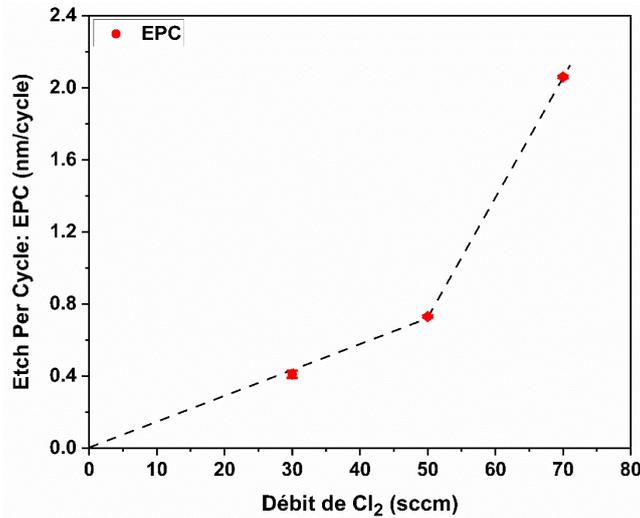


Figure 71: Épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de proportion de Cl_2 dans le mélange Cl_2 :Ar lors de l'étape de chloration.

Nous observons que l'épaisseur gravée par cycle augmente en fonction du débit de Cl_2 dans le mélange chlore-argon. De plus, nous constatons que l'EPC pour les conditions spécifiques testées, est plus élevé lorsque le débit de chlore est plus important que celui de l'argon. L'équivalent d'une monocouche de GaN, qui est d'environ de 0,5 nm, a été retirée avec 30 sccm de Cl_2 et environ 2 nm par cycle ont été gravés lorsque le débit de Cl_2 excédait 50 sccm. Cette augmentation est principalement due à une augmentation de la densité des radicaux chlorés dans le plasma lorsque le pourcentage de Cl_2 dans le mélange Cl_2 /Ar augmente.

La Figure 72 montre une image AFM d'une marche après gravure ALE. Nous pouvons remarquer que la gravure a révélé des défauts sous forme de cavités de taille différentes mesurant jusqu'à 65 nm en profondeur sur la surface de GaN. Le même phénomène a été observé par *J. Ladroue* [18] d'après qui ces défauts sont liés à des dislocations émergentes présentes dans les couches de GaN sous chaque cavité et qui sont révélés par la gravure plasma.

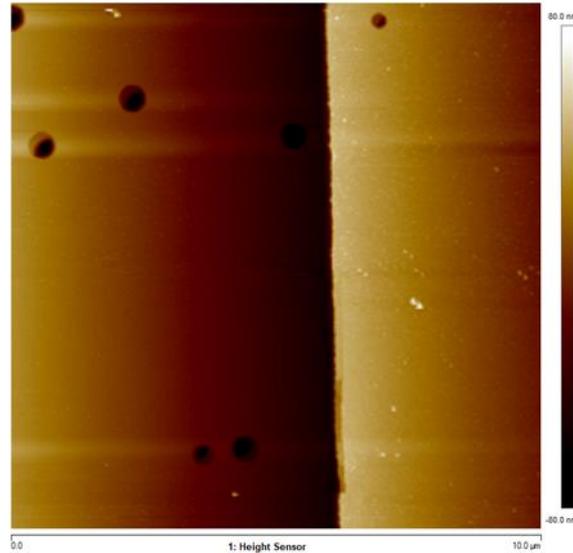


Figure 72 : Image AFM 2D d'une marche gravée pour un procédé ALE où la proportion Cl_2 :Ar de l'étape de modification est de 70:30 sccm.

En fonction de ces résultats, nous avons opté pour la proportion de 30:70 de Cl_2 :Ar pour la suite de cette étude. Etant donné que d'après la Figure 71 à cette proportion de Cl_2 :Ar, l'épaisseur gravée par cycle est l'équivalent d'une monocouche de GaN et par conséquent, nous ne risquons pas de graver les couches non modifiées du GaN.

4.2.1.2. Tension d'auto-polarisation

Le second paramètre qui fait l'objet de notre étude est la puissance RF appliquée au niveau du porte-substrat et donc, la tension d'auto-polarisation. Cette dernière est appliquée uniquement lors de l'étape de retrait par plasma d'argon. Nous avons réalisé un scan en énergie des ions Ar^+ pour déterminer la fenêtre ALE de ce procédé en chimie chlorée. Pour ce procédé ALE, la tension d'auto-polarisation a été variée de 25 à 50 V pour une puissance ICP de 400 W, une pression de 10 mTorr et pour une température du porte-substrat de 5°C.

La Figure 73 présente l'EPC en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de retrait.

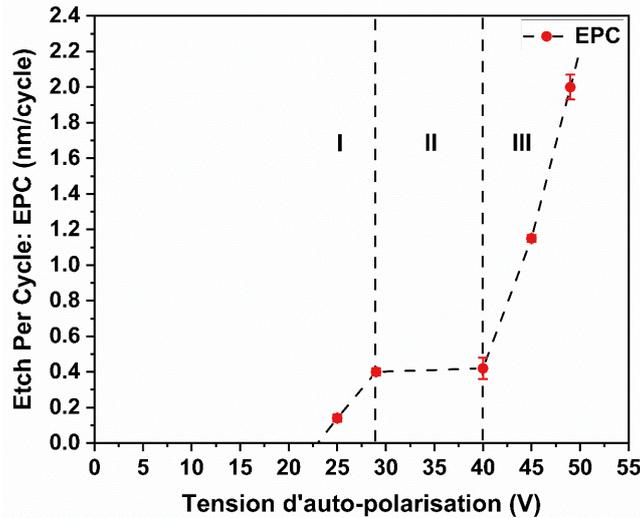


Figure 73 : Épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de retrait (100 sccm d'argon, 400 W de puissance ICP et une pression de 10 mTorr).

Nous constatons la mise en évidence de trois régimes de gravure ALE, comme déjà rapporté par d'autres équipes [61], [81], [82], [90], [91]. Dans le premier régime, à faible tension d'auto-polarisation (< 29 V), nous observons ce qui est appelé le retrait incomplet. La couche modifiée n'est pas retirée complètement car l'énergie des ions est insuffisante. Le second régime (entre 29 et 40 V) correspond à la fenêtre ALE. L'EPC reste assez constant aux alentours de 0,4 nm/cycle, soit l'équivalent d'une monocouche de GaN. L'énergie des ions est suffisante pour enlever la couche modifiée sans pour autant pulvériser le substrat de GaN. Dans le troisième régime (> 40 V), l'EPC augmente fortement avec la tension d'auto-polarisation appliquée, c'est le phénomène de pulvérisation qui domine la gravure.

Cette fenêtre ALE de 29 à 40 V est très étroite et à bias plus réduit, comparée à celle observée par *Ohba et al* [81], qui se situe entre 50 et 100 V avec un EPC quasi constant de 0,4 nm/cycle, ainsi que celle rapportée par *Le Roux* [82], qui s'étend de 70 à 100 V avec un EPC de 0,8 nm/cycle.

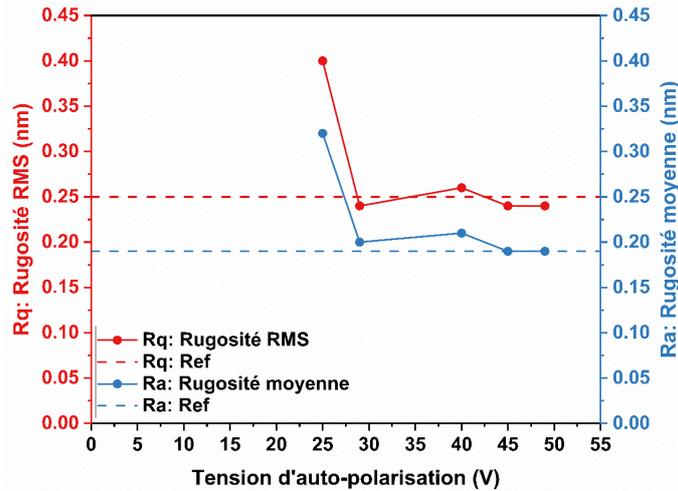


Figure 74 : Rugosité de la surface (R_q et R_a) de GaN après la gravure ALE en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de retrait (chimie chlorée).

La Figure 74 présente la rugosité RMS et la rugosité moyenne mesurées après le procédé de gravure ALE en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de retrait. Les lignes en pointillé correspondent à la rugosité initiale (R_q et R_a) du GaN/saphir avant la gravure ALE. Nous observons que la rugosité de la surface (R_q et R_a) après gravure a augmenté par presque un facteur deux pour une puissance RF de 25 V. Ceci est probablement dû au retrait partiel de la couche modifiée qui a été observée à cette tension d'auto-polarisation. Les ions Ar^+ arrivant à la surface à cette tension de bias ont probablement une énergie inférieure au seuil de pulvérisation, ce qui a conduit à une gravure inhomogène du matériau et donc à une augmentation de la rugosité de surface. Par ailleurs, nous constatons que la rugosité de surface reste autour de sa valeur initiale pour les puissances RF supérieures à 25 V. *Ohba et al* [81] ont observé que la rugosité de la surface RMS a été réduite de 0,8 nm à 0,6 nm après leur procédé ALE en Cl_2/Ar .

4.2.1.3. Pression

Pour étudier l'effet de la pression sur la gravure ALE, nous avons varié ce paramètre de 0,66 à 2,66 Pa sur toute la durée du procédé (à la fois dans l'étape de modification et l'étape de retrait, celle-ci étant maintenue constante dans tout le procédé). Les procédés de gravure ont été effectués pour une tension d'auto-polarisation d'environ 32 V, une puissance ICP de 400 W. La Figure 75 représente l'influence de la pression sur l'épaisseur gravée par cycle (EPC).

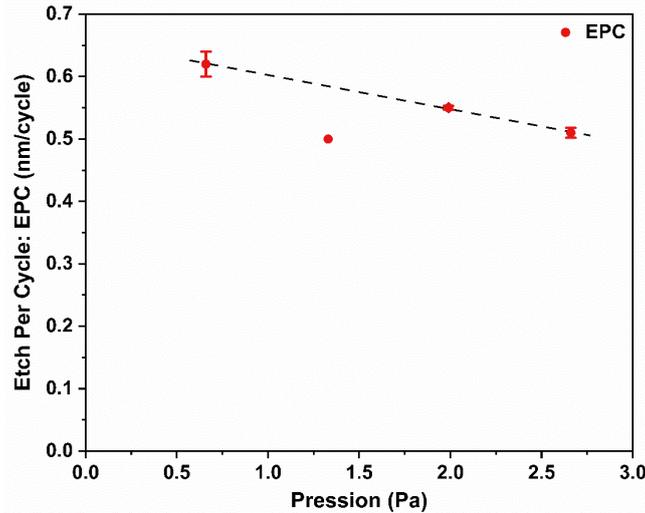


Figure 75 : Épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la pression lors d'un procédé ALE (chimie chlorée).

Nous observons que l'épaisseur gravée par cycle diminue légèrement lorsque la pression augmente. Cela peut s'expliquer par la diminution de l'énergie des ions Ar^+ et de leur impact sur l'échantillon, due à la baisse de la température électronique, comme observé dans les mesures de sonde de Langmuir et RFEA présentées dans le chapitre 3. De plus, l'augmentation de la pression peut entraîner davantage de collisions entre les espèces dans le plasma de Cl_2 , réduisant ainsi l'efficacité de la réaction de gravure et la vitesse de gravure. L'EPC diminue de 0,65 nm/cycle pour 0,66 Pa à environ 0,5 nm/cycle pour 2,66 Pa de pression. Ces résultats montrent que la gravure ALE du GaN par la chimie chlorée est relativement peu influencée par la pression. Cependant, cela pourrait ne pas être le cas pour des pressions plus élevées.

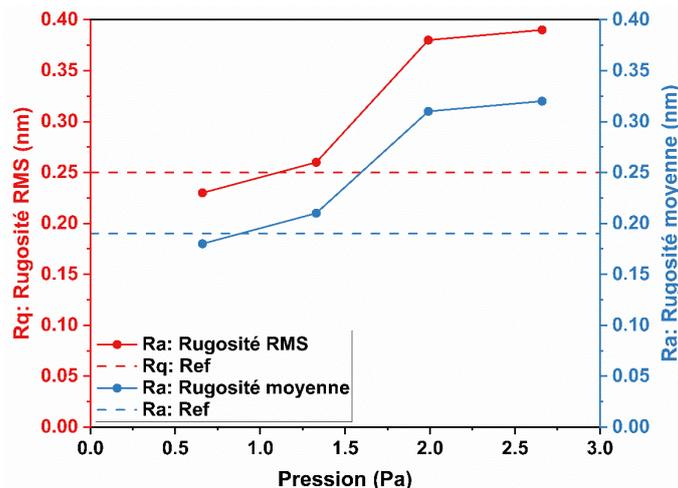


Figure 76 : Rugosité de la surface (R_q et R_a) de GaN en fonction de la pression lors d'un procédé ALE (chimie chlorée).

La Figure 76 représente la rugosité (RMS et moyenne) en fonction de la pression appliquée lors du procédé ALE du GaN en chimie chlorée. Comme nous pouvons l'observer,

l'augmentation de la pression provoque une augmentation de la rugosité de la surface. Dans ce cas, la rugosité la plus faible a été obtenue pour une pression de 0,66 Pa. Bien que ce ne soit pas une amélioration significative, nous avons mesuré une rugosité RMS de 0,23 nm et une rugosité moyenne de 0,18 nm, légèrement inférieure à la rugosité initiale.

4.2.1.4. Puissance ICP du plasma Cl_2/Ar

Le dernier paramètre que nous avons étudié pour la gravure ALE du GaN par chimie chlorée est la puissance ICP appliquée pendant l'étape de modification par le mélange Cl_2/Ar . Le procédé ALE a été réalisé à une pression de 10 mTorr, avec une température de refroidissement du porte-substrat de 5°C. Au cours de ce procédé l'étape de retrait a été effectuée pendant 12 secondes à une puissance ICP de 400 W et à une tension d'auto-polarisation d'environ 32 V. La Figure 77 présente l'EPC mesurée en fonction la puissance source, de 200 à 800 W, lors de l'étape de modification.

Nous observons que l'épaisseur gravée est d'environ 0,45 nm par cycle pour une puissance ICP de 200 W et atteint environ 0,7 nm/cycle pour 800 W de puissance ICP.

L'augmentation de l'épaisseur gravée avec la puissance source est probablement due au fait que le plasma devient plus dense. Par conséquent, l'augmentation de la puissance ICP permet de favoriser la formation d'espèces réactives dans le plasma et ainsi d'augmenter la vitesse de gravure.

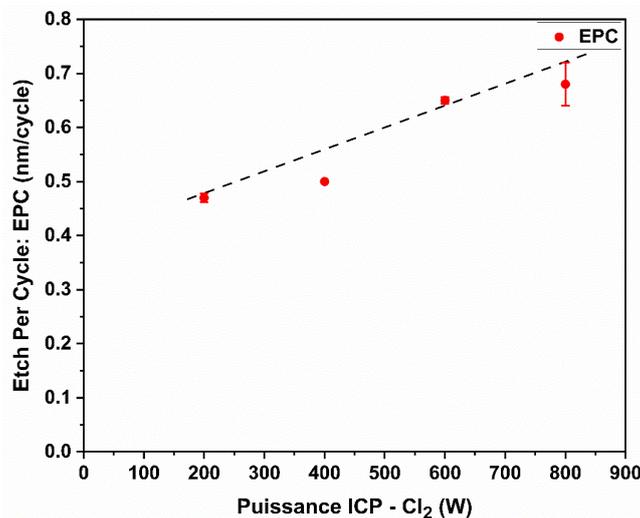


Figure 77 : Épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la puissance ICP appliquée pendant l'étape de retrait par plasma d'argon (chimie chlorée).

Conclusion sur la gravure ALE par plasma chloré.

La gravure ALE par les plasmas de Cl_2 et d'argon a été largement étudiée par plusieurs équipes de recherche, contribuant ainsi à une compréhension approfondie de ses mécanismes. Toutefois, afin d'approfondir notre compréhension de ce procédé, nous avons

choisi d'explorer certains aspects moins étudiés, tels que la variation de l'énergie des ions Ar^+ dans le scan en énergie ainsi que l'influence de la pression et de la puissance ICP. Nous avons notamment cherché à vérifier la fenêtre ALE spécifique à notre procédé, qui se situe entre 29 et 40 V, une fenêtre nettement inférieure à celles rapportées dans la littérature [81], [82].

Après avoir examiné les résultats de la gravure ALE en chimie chlorée, nous nous intéressons maintenant à la gravure ALE en chimie fluorée. Cependant, étant donné que les paramètres influençant la gravure ALE peuvent varier selon les chimies utilisées, il est important d'analyser ces résultats de manière approfondie et de les comparer à ceux obtenus en chimie chlorée. Ainsi, nous pourrions mieux comprendre les différences et les similarités entre les deux procédés de gravure ALE.

4.3. Gravure ALE par plasma fluoré (SF_6 /Ar)

Comme détaillé dans le chapitre 1, parmi les quelques travaux sur la gravure ALE du GaN utilisant des chimies fluorées, *Mannequin et al* [86] ont réalisé un procédé ALE en deux étapes pour graver le GaN : une étape d'adsorption par plasma $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et une étape d'activation (retrait) par plasma d'argon sous bombardement ionique avec une tension de bias DC variant entre 10 et 40 V ont été alternées. Bien qu'aucune fenêtre ALE n'ait été observée, l'équivalent d'une monocouche de GaN a été gravé par cycle pour des tensions DC entre 20 et 25 V. Ils ont également constaté que le débit d'oxygène influence l'épaisseur gravée par cycle en raison de son rôle important dans le contrôle de la fluoration du GaN pendant l'étape d'adsorption.

N. R. Johnson et al [87], ont mené une étude sur l'ALE thermique du GaN en utilisant une chimie à base du fluor. Chaque cycle de gravure comprend une exposition au gaz XeF_2 , une étape de purge à l'argon, puis une exposition au gaz BCl_3 . Dans cette étude, l'ALE thermique, une technique efficace pour la gravure isotrope, a été utilisée pour examiner la gravure du GaN par les réactions de fluoration et d'échange de ligands. Ces réactions sont spontanées, et la couche de GaF_3 formée après l'exposition au XeF_2 est ensuite éliminée par une réaction d'échange de ligands avec le BCl_3 . Ils ont constaté que la vitesse de gravure du GaN dépend fortement de la température, et ont obtenu un taux de gravure de $0,55 \text{ \AA/cycle}$ pour une température de $195 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, ils ont observé que l'étape d'exposition au BCl_3 présentait un régime autolimitant.

Pour cette section, nous avons utilisé des échantillons GaN/Si fournis par le CEA-LETI. Les motifs réalisés sur ces échantillons ont été obtenus par photolithographie en utilisant une résine positive épaisse, AZ4562. L'épaisseur de résine est de $8 \text{ }\mu\text{m}$ (voir chapitre 2, section 2.4.2.2.).

4.3.1. Gravure ALE dans l'Alcatel A601E et l'influence de la position du porte-substrat

Le réacteur Alcatel A601E, comme détaillé dans la section 2.2.2. du chapitre 2, présente l'avantage de permettre l'arrêt du plasma pendant l'étape de purge. De plus, il permet le réamorçage du plasma en mode inductif directement après l'étape de purge. Ainsi, contrairement au réacteur Corial 200IL, l'Alcatel A601E ne nécessite pas un allumage du plasma par le porte-substrat, ce qui pourrait favoriser la gravure par pulvérisation et fausser les résultats. De plus, le système de refroidissement de ce réacteur est plus performant, puisqu'il est prévu pour la gravure cryogénique, et il permet de maintenir une température du substrat plus contrôlée qu'avec le réacteur Corial.

Le porte-substrat du réacteur Alcatel A601E peut être placé verticalement en quatre positions différentes dans la chambre de diffusion. En effet, il est possible de le placer à une hauteur de 25 cm, 20 cm, 15 cm ou 10 cm par rapport à la source. La position standard du porte-substrat est à la position verticale de 20 cm.

Une étude réalisée par *J. Ladroue* [18] a examiné l'influence de la position du porte-substrat sur la gravure profonde du GaN par chimie Cl_2/Ar . Les résultats de cette étude ont montré que la position verticale du porte-substrat dans la chambre de diffusion a une influence significative sur la vitesse de gravure. Cette influence est attribuée au fait que le flux d'ions arrivant sur le porte-substrat augmente à mesure que celui-ci se rapproche de la source plasma [18].

Comme le montre la Figure 78, nous pouvons constater que la vitesse de gravure est plus élevée dans le cas où le porte-substrat se trouve en position haute (distance source – porte-substrat : 10 cm) par rapport à la position basse (distance source – porte-substrat : 25 cm), pour une puissance ICP de 800 W.

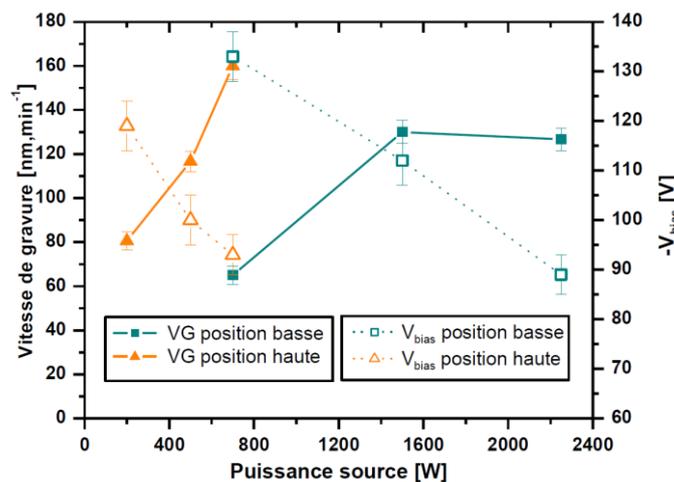


Figure 78: Vitesse de gravure du GaN et tension d'auto-polarisation en fonction de la puissance source pour deux positions du porte substrat (25 cm et 10 cm) [18].

Dans notre étude, nous avons examiné l'influence combinée de la position du substrat et de la puissance source sur le procédé ALE du GaN dans deux configurations différentes. Dans la première, caractérisée par un flux d'ions relativement faible, le porte-substrat a été placé à une distance de 20 cm entre les échantillons et la partie inférieure de la source plasma (position basse). Dans la seconde, associée à un flux d'ions plus élevé, le substrat a été positionné à une distance de 10 cm de la source plasma (position haute).

Pour les deux configurations, la pression de travail des deux étapes (fluoration et retrait) du cycle ALE est fixée à 3 Pa, et la température du porte-substrat est ajustée à 5 °C.

Les deux configurations ont été choisies en se basant sur les résultats préliminaires des diagnostics plasma d'argon présentés dans le chapitre 3. Les mesures effectuées à l'aide de la sonde de Langmuir et de la sonde RFEA nous ont permis d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques du plasma, y compris l'énergie et le flux ionique, pour chacune des configurations étudiées. Ces données nous ont aidés à sélectionner les paramètres appropriés pour assurer une gravure efficace du GaN par le procédé ALE. Le Tableau 6 montre les paramètres du plasma utilisés pendant les deux cycles du procédé ALE pour les deux configurations.

		Plasma de SF ₆	Plasma d'argon
Configuration 1: Faible flux ionique	Débit de gaz (sccm)	100	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	1200
	Tension d'auto-polarisation	0	variable
	Position porte-substrat	Basse (20 cm de la source plasma)	
Configuration 2: Fort flux ionique	Débit de gaz (sccm)	75	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	2500
	Tension d'auto-polarisation	0	variable
	Position porte-substrat	Haute (10 cm de la source plasma)	

Tableau 6 : Conditions expérimentales utilisées dans les étapes du procédé ALE en chimie fluorée pour les deux configurations (Alcatel A601E).

Chaque procédé ALE comporte au total 100 cycles, afin d'obtenir une épaisseur gravée qui soit mesurable par AFM.

4.3.1.1. Configuration à faible flux ionique

A. Seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon

Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon et de mesurer la vitesse de gravure. A cet effet, la tension d'auto-polarisation appliquée au porte-substrat a été variée pendant une durée de 25 minutes de plasma d'argon, avec une puissance ICP de 1200 W et une pression de 3 Pa. Nous avons constaté qu'un

plasma d'au moins 25 minutes était nécessaire pour pouvoir mesurer avec précision la profondeur de gravure. La vitesse de gravure a été mesurée par AFM.

La Figure 79 présente la vitesse de gravure en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée lors du plasma d'argon. Nous constatons que la pulvérisation ne se produit pas en dessous de 23 V dans ces conditions expérimentales. Par conséquent, une tension d'auto-polarisation inférieure à cette valeur, notamment 20 V, est recommandée pour éviter la pulvérisation pendant l'étape de retrait du procédé ALE.

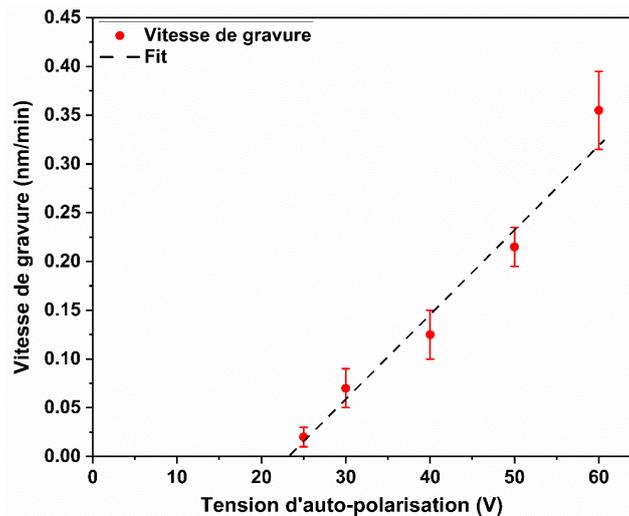


Figure 79: Vitesse de gravure en fonction de la tension d'auto-polarisation indiquant un seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon à 23 V (puissance ICP = 1200 W, pression = 3 Pa), (première configuration).

Les résultats préliminaires des diagnostics plasma du chapitre 3 confirment ces observations et expliquent l'absence de gravure lorsque la puissance ICP est fixée à 1200 W à une pression de 3 Pa, avec des tensions de bias inférieures à 23 V. Le potentiel plasma mesuré par sonde de Langmuir dans les mêmes conditions expérimentales est d'environ 11 V. En appliquant une tension de bias aussi élevée que 20 V sur le porte-substrat, l'énergie moyenne des ions Ar^+ est estimée à environ 31 eV, conformément à l'expression $E_{Ar^+} = e(V_P - V_{Bias})$. Les mesures RFEA, qui fournissent des informations plus précises sur l'énergie des ions Ar^+ pour ces conditions, révèlent qu'une tension d'auto-polarisation de 20 V génère des ions arrivant à la surface avec une l'énergie moyenne de 24 eV et une énergie maximale de 37 eV.

Ces valeurs sont inférieures au seuil de pulvérisation par des ions Ar^+ , théoriquement déterminé pour le GaN par *E. Despiau Pujot et al* [79] à l'aide de la dynamique moléculaire (voir Figure 26 (a)). En effet, les auteurs ont déterminé que l'énergie des ions Ar^+ correspondant au seuil de pulvérisation est de l'ordre de 40 eV. Ainsi, une tension d'auto-polarisation inférieure à 20 V doit permettre d'éviter la pulvérisation du GaN pendant l'étape de retrait par plasma d'argon du procédé ALE.

B. ALE du GaN: étude paramétrique

La Figure 80 illustre les différentes étapes de notre procédé ALE. Tout d'abord, lors de l'étape de modification, l'échantillon de GaN est exposé à un plasma SF_6 , permettant la fluoration de la surface. Ensuite, une étape de pompage sans plasma est effectuée pour évacuer les espèces fluorées n'ayant pas réagi avec la surface du GaN de la chambre. Dans la troisième étape, appelée « étape de retrait », un plasma d'argon est généré en appliquant une tension d'auto-polarisation au porte-substrat. Cette tension permet d'accélérer les ions Ar^+ vers la surface, où ils bombardent la couche de GaN modifiée, entraînant ainsi sa pulvérisation sélective par rapport au GaN. Enfin, une étape de pompage finale est effectuée pour éliminer les produits de gravure résiduels, préparant ainsi la surface pour le prochain cycle.

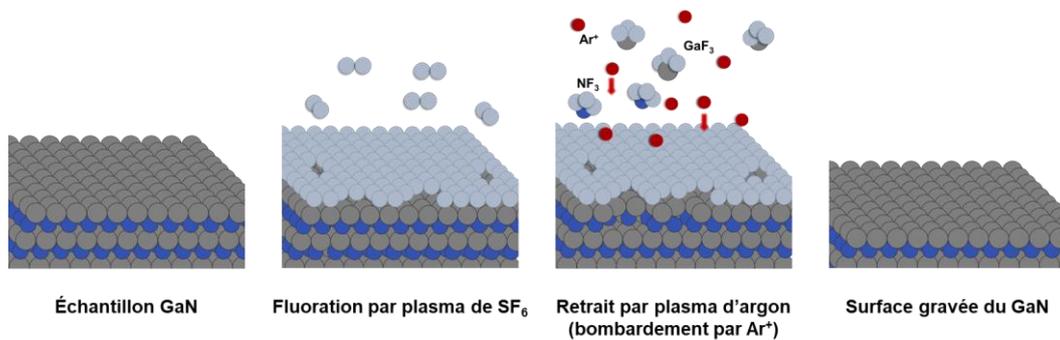


Figure 80 : Illustration du procédé ALE en chimie fluorée utilisé pour la gravure du GaN dans le réacteur Alcatel A601E.

Dans cette section, nous allons analyser ce procédé dans le cas de la première configuration, caractérisée par un flux ionique relativement faible par rapport à la seconde configuration et dans laquelle le porte-substrat est placé en basse position. Pour ce faire, nous nous baserons sur les trois critères définis par *Kanarik et al*[60] : le scan en énergie, l'évaluation de la synergie et de l'autolimitation. Ces critères nous permettront d'examiner et d'évaluer de manière approfondie les particularités de cette configuration.

a. Scan en énergie

Dans une étude ALE, et comme expliqué dans le chapitre 1, un scan en énergie est généralement réalisé pour évaluer la "fenêtre ALE", pour laquelle l'épaisseur gravée par cycle (EPC) reste constante en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant l'étape de retrait.

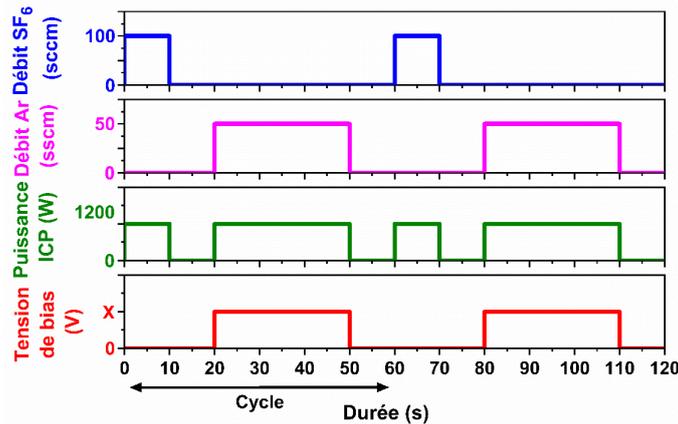


Figure 81 : Chronogramme d'un cycle ALE utilisé pour étudier le scan en énergie (première configuration).

Pour étudier le scan en énergie, nous avons réalisé un procédé sous les conditions de la première configuration. Les étapes de ce procédé sont illustrées dans le chronogramme de la Figure 81, et le Tableau 6 résume les conditions de réalisation de ce procédé. Tout d'abord, l'échantillon est exposé à un plasma de SF_6 pendant 10 secondes, suivi d'une étape de pompage de 10 secondes. Ensuite, il est soumis à un plasma d'argon pendant lequel est appliquée une tension d'auto-polarisation régulée et variée de 25 à 60 V. Finalement, une étape de pompage de 10 secondes clôture le cycle.

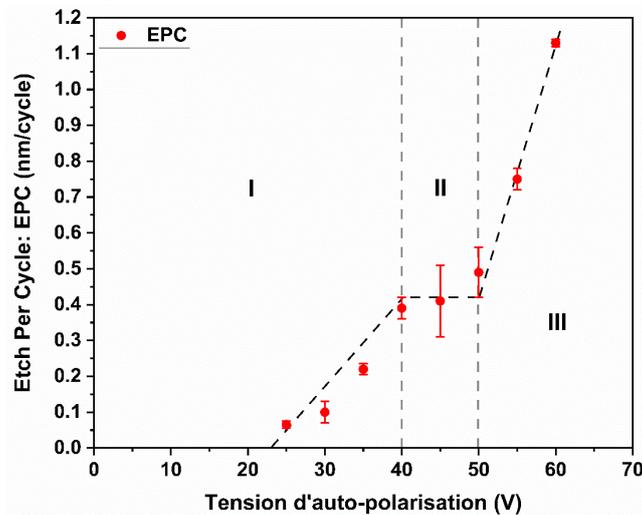


Figure 82: Epaisseur gravée par ALE (EPC) en fonction de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation appliquée lors de l'étape de retrait (première configuration).

La Figure 82 représente l'EPC en fonction de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation appliquée. Nous constatons trois régimes différents, comme rapporté dans les travaux de recherche publiés. Nous constatons en premier lieu que l'épaisseur gravée par cycle augmente lorsque la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation augmente de 25 à 40 V, mais reste inférieure à la valeur de l'EPC. Ce régime correspond au retrait incomplet de la couche modifiée lors du plasma d'argon. À mesure que la tension d'auto-polarisation

appliquée augmente, nous observons une progression du retrait de la couche modifiée, ce qui entraîne une augmentation de l'EPC. Le second régime, correspondant à la fenêtre ALE, est compris entre 40 et 50 V de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation. Nous pouvons remarquer que cette fenêtre ALE est assez étroite et peu évidente. Cependant, l'épaisseur gravée par cycle (EPC) obtenue entre 40 et 50 V de tension de bias est de l'ordre de 0,4 nm/cycle, ce qui est inférieur à une monocouche de GaN, dont l'épaisseur, 0,5 nm, est la distance entre deux plans c de GaN (0001) [148], [149]. Le troisième régime, observé pour des tensions d'auto-polarisation supérieures à 50 V, correspond à la pulvérisation du substrat GaN par les ions Ar^+ . Dans cette région, l'EPC augmente régulièrement avec l'énergie des ions Ar^+ .

Concernant le procédé ALE avec une tension de bias de 20 V, où le bombardement ionique est inférieur au seuil de pulvérisation du GaN, nous observons une vitesse de gravure est extrêmement faible. Après 100 cycles, seuls 3 nm ont été gravés, ce qui correspond à un EPC de 0,03 nm/cycle. Bien que l'énergie maximale des ions Ar^+ mesurée par RFEA soit de 37 eV, légèrement en dessous du seuil de pulvérisation [79], nous constatons que l'EPC reste assez faible pour cette tension d'auto-polarisation. La densité de courant a également été estimée avec la sonde RFEA et est de l'ordre de 2.32 A/m².

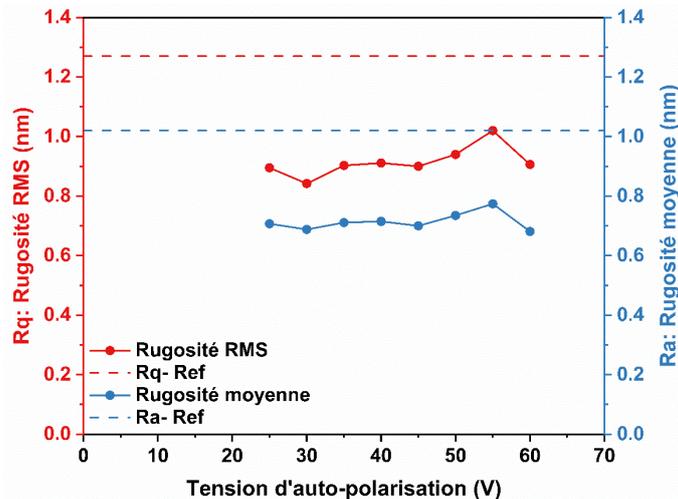


Figure 83: Rugosité de la surface après gravure ALE en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée (première configuration).

Nous avons également mesuré et tracé la rugosité de la surface du GaN par AFM en fonction de la tension d'auto-polarisation, comme le montre la Figure 83. Les lignes en pointillés (Rq-Ref et Ra-Ref) représentent la rugosité initiale de la surface du GaN avant la gravure ALE.

Nous constatons que la rugosité est réduite par rapport à sa valeur initiale, représentée par la droite en pointillés, et qu'elle est relativement constante en fonction de la tension de bias appliquée entre 25 et 60 V.

En effet, la rugosité RMS R_q a diminué de 1,27 nm à environ 0,9 nm et la rugosité moyenne R_a a été réduite de 1,02 nm à environ 0,7 nm. Ceci est cohérent avec les travaux rapportés sur l'ALE du GaN impliquant des plasmas chlorés ou fluorés. *T. Ohba et al* [81] ont rapporté une amélioration de la rugosité de surface RMS de 0,8 nm à 0,6 nm après un procédé ALE utilisant des plasmas Cl_2/Ar . *Mannequin et al* [86] ont également constaté que la rugosité de surface RMS du GaN est passée de 0,18 nm à 0,123 nm en utilisant un procédé ALE avec un plasma $CF_4/O_2/Ar$. Selon les auteurs de [81], la gravure ALE assure une surface uniforme et lisse grâce à sa nature auto-limitante.

b. Synergie ALE

La synergie repose sur la combinaison séquentielle des étapes de modification et de retrait dans le procédé de gravure. Dans le cas idéal d'ALE, la gravure est le résultat du retrait sélectif de la couche modifiée par le bombardement ionique. Chaque étape ne devrait donc pas graver individuellement le matériau, ce qui signifie qu'elles doivent agir en synergie [61]. L'objectif de cette section est donc d'évaluer la synergie du procédé ALE pour la tension d'auto-polarisation de 40 V, qui se situe dans la fenêtre ALE.

La Figure 84 présente les chronogrammes d'un cycle des trois procédés réalisés chacun individuellement pour évaluer la synergie du procédé ALE. 100 cycles ont été effectués pour chacun de ces trois procédés.

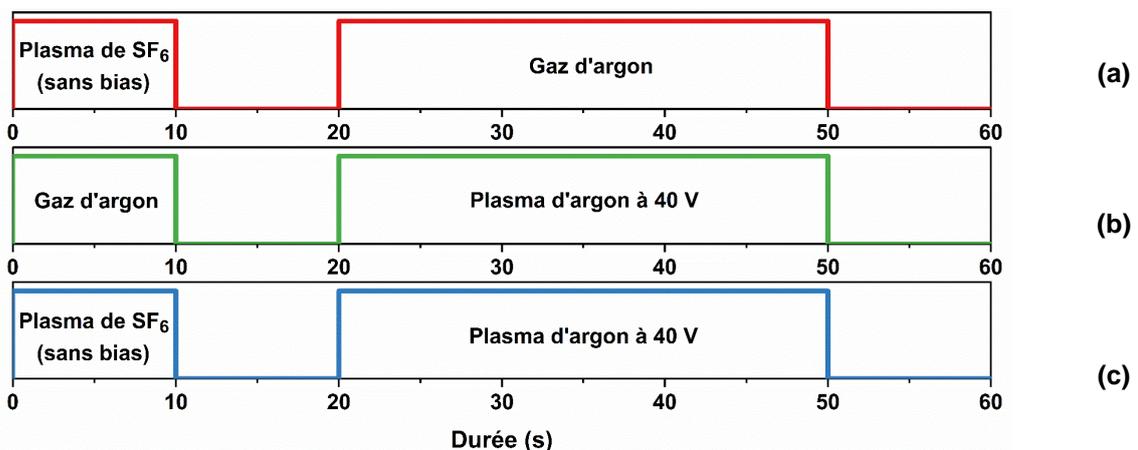


Figure 84 : Chronogramme d'un procédé de : (a) fluoruration seule, (b) bombardement d'ions Ar^+ par un plasma d'argon, (c) procédé ALE (première configuration).

Pour le premier chronogramme (Figure 84 (a)), le plasma d'argon de l'étape de retrait a été remplacé par un flux d'argon sans plasma. Ainsi, la surface de GaN est uniquement exposée

au plasma SF_6 sans tension d'auto-polarisation, et l'EPC mesuré dans de ce procédé est principalement dû à la fluoration. En fait, l'exposition au plasma SF_6 sans appliquer de tension d'auto-polarisation permet la formation de GaF_x à la surface.

Pour le second procédé (Figure 84 (b)), le plasma de SF_6 de l'étape de modification est remplacé par un flux d'argon. Ainsi, la surface est soumise seulement au bombardement ionique produit lors du plasma d'argon avec une tension d'auto-polarisation de 40 V. Par conséquent, l'EPC mesuré dans ce cas est dû seulement au bombardement d'ions Ar^+ .

Finalement, le troisième chronogramme illustré dans la Figure 84 (c) correspond au procédé ALE complet, combinant la fluoration et le retrait sous bombardement d'ions Ar^+ .

Les EPC obtenus pour chaque procédé permettent de calculer le pourcentage de la synergie en utilisant l'expression (7).

La Figure 85 présente les épaisseurs de gravure par cycle du procédé de fluoration uniquement (sans bias), du procédé de retrait par bombardement ionique lors du plasma d'argon pur à 40 V, et le procédé ALE complet à une tension d'auto-polarisation de 40 V.

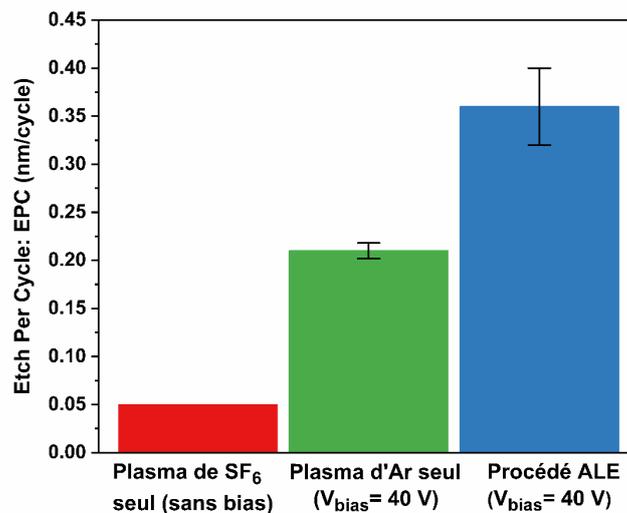


Figure 85: Epaisseurs gravées par cycle après 100 cycles de plasma de SF_6 , 100 cycles de plasma d'argon à 40 V de tension de bias et 100 cycles d'un procédé ALE SF_6 -Ar (première configuration).

Nous constatons que seulement 0,05 nm/cycle ont été gravés en moyenne lors de l'exposition au plasma SF_6 seul. En effet, lorsque le GaN est exposé au plasma de SF_6 sans appliquer de tension d'auto-polarisation, des molécules de GaF_3 se forment à la surface, qui ne sont pas volatiles à température ambiante, comme mentionné précédemment. Même avec l'application de tensions d'auto-polarisation élevées, la vitesse de gravure du GaN par plasma SF_6 reste très faible, comme l'ont rapporté *Basak et al* [76]. Ils ont observé qu'en dessous de 250 V, la gravure est pratiquement absente, mais elle augmente de $54 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ à $154 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ pour des tensions de polarisation de 250 V à 400 V dans un réacteur RIE. *Basak et al* [76] ont attribué cette augmentation de la vitesse de gravure avec la tension de polarisation à la présence d'un

composant physique significatif responsable de la gravure. Ils ont suggéré que le mécanisme essentiel de gravure dans ce cas est probablement la formation de composés volatils NF_x et de composés non volatils GaF_x , dont l'élimination est facilitée par la composante physique de la gravure, la pulvérisation.

L'exposition au plasma d'argon pur à une tension d'auto-polarisation de 40 V a entraîné une gravure par pulvérisation de 0,21 nm/cycle, ce qui correspond à une contribution assez importante de la gravure. Cette vitesse de gravure est supérieure à celle obtenue avec le plasma d'argon continu qui est de 0,12 nm/min (voir la Figure 79). Ceci est probablement dû à la répétition de l'allumage du plasma pour chaque cycle, ce qui peut générer des ions de plus haute énergie lors de la formation de la gaine.

Pour le procédé d'ALE complet, l'épaisseur gravée s'élève à 0,4 nm/cycle. Cet EPC est supérieur à la somme des deux précédents, ce qui montre bien un effet synergique entre les étapes de modification et de retrait. Cependant, le pourcentage calculé de synergie est de 35 %, ce qui est faible par rapport aux attentes pour un procédé ALE.

Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape de retrait par plasma d'argon n'est pas sélective dans ces conditions avec une tension d'auto-polarisation de 40 V. Comme montré précédemment, l'énergie des ions Ar^+ dépasse le seuil de pulvérisation, ce qui entraîne la pulvérisation de GaN après le retrait de la couche de GaF_3 modifiée. Cette observation est corroborée par les mesures RFEA, où les pics IEDF à 35 eV et 72 eV ont été détectés pour 40 V (voir la Figure 63 (a)). Le second pic est clairement au-dessus du seuil de pulvérisation, ce qui explique la contribution significative de la pulvérisation, comme illustré dans la Figure 85.

c. Autolimitation (SLE) : plasma d'argon

Dans l'étape de retrait, le régime d'autolimitation est atteint lorsque la totalité de la couche modifiée est retirée par le bombardement d'ions Ar^+ . Si l'énergie des ions est inférieure au seuil de pulvérisation de la couche modifiée, les couches de GaN ne seront pas gravées et l'EPC sera saturé après un temps donné.

Nous avons étudié l'épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la durée d'exposition au plasma d'argon afin d'évaluer le caractère autolimitant de cette étape. Les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 6 ont été utilisées pour réaliser cette étude. La durée d'exposition au plasma d'argon à une tension d'auto-polarisation de 40 V a été variée de 10 à 50 secondes.

La Figure 86 représente l'épaisseur gravée par cycle en fonction de la durée d'exposition au plasma d'argon. Nous constatons que l'EPC augmente linéairement avec la durée de l'étape de retrait sans atteindre de saturation. Cela signifie que cette dernière n'est pas auto-limitante. L'EPC maximal est de 0,4 nm/cycle pour 35 secondes, et cela correspond à moins d'une monocouche de GaN, sachant que la distance entre deux plans (0001) de GaN est de 0,5 nm.

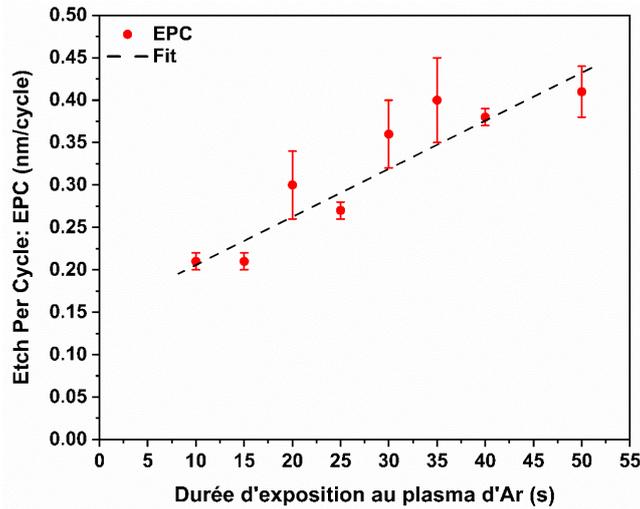


Figure 86: Epaisseur gravée par cycle ALE en fonction de la durée du plasma d'argon (première configuration).

La Figure 87 représente l'EPC corrigé en soustrayant la contribution de la pulvérisation par les ions Ar^+ pour chaque durée du plasma de retrait, estimée à partir de la vitesse de gravure par pulvérisation donnée en Figure 79.

L'EPC corrigé apparaît comme constant en fonction de la durée du plasma d'argon, à une valeur relativement faible, de l'ordre de 0,1 nm/cycle. Cela montre que l'autolimitation n'est pas atteinte dans le cas du procédé ALE à 40 V à cause de la pulvérisation. Ainsi, réduire la tension d'auto-polarisation et donc l'énergie du bombardement ionique plus faible permettrait de s'affranchir du bombardement ionique et donc d'atteindre le SLE.

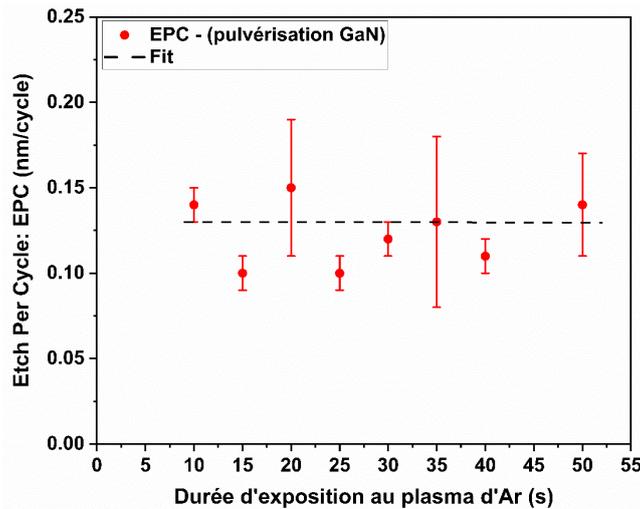


Figure 87: Epaisseur gravée par cycle ALE, en excluant l'effet de la pulvérisation en fonction de la durée du plasma d'argon (première configuration).

4.3.1.2. Configuration à fort flux ionique

Nous avons réalisé le procédé ALE avec une tension de polarisation supérieure au seuil de pulvérisation dans la configuration précédente, dans laquelle le porte-substrat était en position basse. Cela a permis de graver environ une monocouche par cycle, mais en l'absence du régime d'autolimitation. Cependant, lorsque nous avons réalisé ce procédé à une tension de 20 V, sous le seuil de pulvérisation, l'EPC résultant était beaucoup plus faible. Ainsi, afin de maintenir une vitesse de gravure suffisamment élevée sous une tension d'auto-polarisation inférieure au seuil de pulvérisation, il a été décidé d'augmenter le flux d'ions durant l'étape de retrait. Pour ce faire, le porte-substrat a été rapproché de la source plasma à environ 10 cm au lieu de 20 cm dans la première configuration, comme illustré sur la Figure 88. De plus, la puissance ICP a été augmentée de 1200 W à 2500 W lors de l'étape de retrait. Chaque procédé comporte 100 cycles à une pression de travail de 3 Pa et une température de substrat de 5°C. Cela correspond aux conditions qui avaient été donnée dans le Tableau 6.

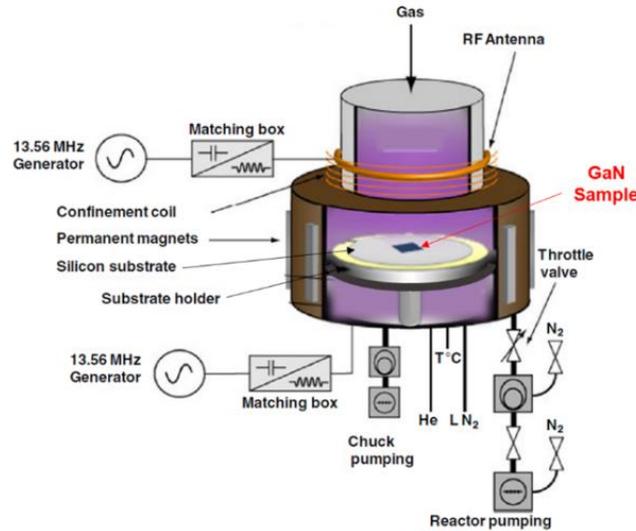


Figure 88 : Schéma représentatif du réacteur ICP A601E, avec le porte-substrat en position haute (deuxième configuration).

A. Seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon

Nous avons évalué le seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon dans cette nouvelle configuration en suivant la même démarche que celle présentée dans la section 4.3.1.1.A.. La vitesse de gravure a donc été mesurée en fonction de la tension d'auto-polarisation pour un plasma continu d'argon de 25 minutes à une puissance ICP de 2500 W dans cette nouvelle configuration. La tendance est représentée en Figure 89.

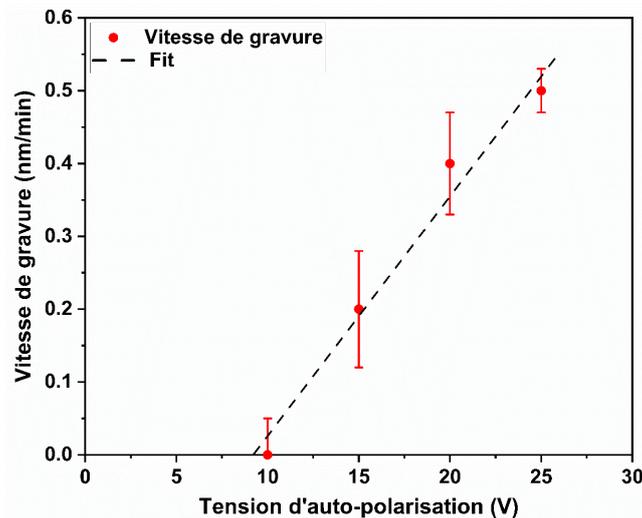


Figure 89: Vitesse de gravure du GaN en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée pendant un plasma d'argon pur (deuxième configuration).

Le seuil de pulvérisation a été réduit de 23 V dans la configuration précédente (voir Figure 79) à moins de 10 V dans la configuration actuelle. Une fois ce seuil atteint, la vitesse de gravure augmente en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée, similairement à la première configuration. Etant donné que l'énergie seuil de pulvérisation du GaN par les ions Ar⁺ est une

valeur intrinsèque, l'énergie ionique au seuil est identique dans les deux configurations lors du début de la gravure du GaN.

Pour mieux comprendre le comportement du plasma d'argon dans cette configuration, nous nous sommes référés aux résultats des diagnostics plasma obtenus à l'aide de sondes de Langmuir et de RFEA, qui sont présentés et détaillés dans le chapitre 3. Ces mesures ont permis de caractériser le potentiel plasma de cette nouvelle configuration, qui prend une valeur d'environ 18 V par rapport à 11 V dans la configuration précédente. De plus, l'analyse de la distribution IEDF obtenue par la sonde RFEA dans ces conditions a montré que l'énergie des ions Ar^+ à une tension d'auto-polarisation de 10 V variait de 18 à 55 eV, comme illustré dans la Figure 63 (d) du chapitre 3.

Bien que le deuxième pic d'énergie (55 eV) de l'IEDF se situe au-dessus du seuil de pulvérisation de 40 eV, la majorité des ions ont une énergie inférieure à 40 eV. Ces résultats, associés à la faible pulvérisation constatée dans la Figure 89 à une tension de polarisation de 10 V, ont été un facteur déterminant dans notre choix d'étudier et de caractériser le procédé ALE dans ces conditions.

B. ALE du GaN: étude paramétrique

Comme pour la configuration précédente, nous caractérisons le procédé ALE selon les trois critères présentés en partie 4.3.1.1.B..

Pour garantir une introduction et une purge rapides du gaz SF_6 , nous avons choisi de remplacer l'alimentation en gaz SF_6 par une ligne rapide spécialement conçue pour les procédés ALE. Cette adaptation a entraîné une réduction du débit de SF_6 de 100 à 75 sccm. Toutefois, avant d'adopter cette nouvelle méthode, nous avons effectué un test de gravure pour évaluer son impact sur les résultats. Nous avons constaté que malgré cette modification, les résultats de la gravure n'ont pas été affectés. Cette observation démontre que la diminution du débit de SF_6 n'a pas eu d'incidence sur les performances du procédé.

a. Scan en énergie

Nous avons réalisé un procédé ALE dont le chronogramme est représenté en Figure 90 et les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 6.

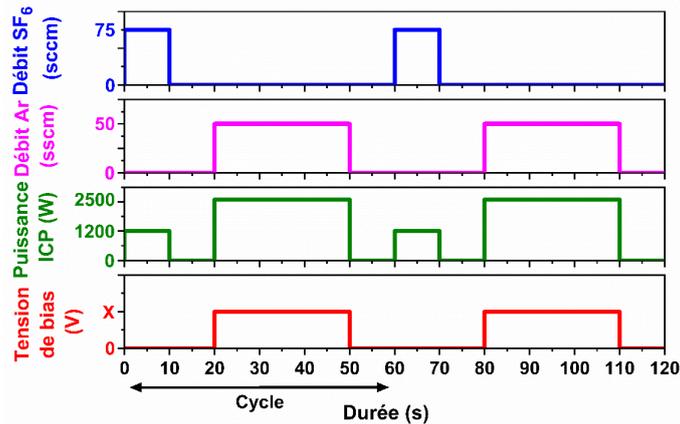


Figure 90 : Chronogramme d'un cycle ALE utilisé pour étudier le scan en énergie (deuxième configuration).

La Figure 91 présente la variation de l'épaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée lors de l'étape de retrait par plasma d'argon. Nos observations ont révélé une augmentation progressive de l'EPC avec la tension de bias, sans qu'une fenêtre ALE clairement définie ne soit observée dans cette configuration.

A une tension d'auto-polarisation de 10 V, l'épaisseur gravée par cycle est de l'ordre de 0,5 nm, ce qui correspond à l'épaisseur d'une couche atomique de GaN. Cette tension d'auto-polarisation est associée à un taux de pulvérisation très faible pour le GaN dans cette nouvelle configuration, tel que démontré précédemment dans la section 4.3.1.2.A.. De plus, la distribution IEDF à 10 V, présentée dans le chapitre 3 (Figure 63 (d)), révèle une forme bimodale et élargie, indiquant que certains ions atteignent le substrat avec une énergie allant jusqu'à 55 eV, qui correspond au deuxième pic de l'IEDF. Cette distribution IEDF élargie est directement influencée par l'effet de la tension d'auto-polarisation appliquée, c'est-à-dire que son élargissement est proportionnel à la tension d'auto-polarisation.

La Figure 89 confirme la présence d'une légère pulvérisation avec le plasma d'argon en raison de cette énergie supérieure au seuil de pulvérisation. Cependant, le taux de pulvérisation reste plutôt très faible à cette tension d'auto-polarisation. De plus, nous avons constaté que la vitesse de gravure est non nulle à une tension d'auto-polarisation de 0 V, où le flux ionique mesuré par RFEA est égal à $3,58 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette observation montre que, même lorsque la tension de bias est nulle, le flux ionique reste important. Ce résultat est intéressant car il met en évidence l'importance d'autres paramètres, tels que la puissance ICP ou la pression, dans le procédé de gravure.

Dans leur étude de la gravure ALE du GaN en utilisant les plasmas de Cl_2/Kr et Cl_2/Ar , *Mannequin et al* [85] ont observé des fenêtres ALE très étroites avec des tensions de bias $|V_{DC}|$ allant de 16 V à 22 V pour l'étape de retrait au plasma de Kr, et de 15 V à 17 V pour

l'étape de retrait au plasma d'argon. Les valeurs de tension d'auto-polarisation rapportées par *Mannequin et al* [85] et *Kauppinen et al* [150] pour l'étape de retrait au plasma d'argon sont similaires et concordent bien avec celles obtenues dans notre étude. En revanche, les études d'*Ohba et al* [81] ainsi que *Le Roux* [82] rapportent des tensions d'auto-polarisation relativement élevées allant de 50 V à 100 V en chimie chlorée.

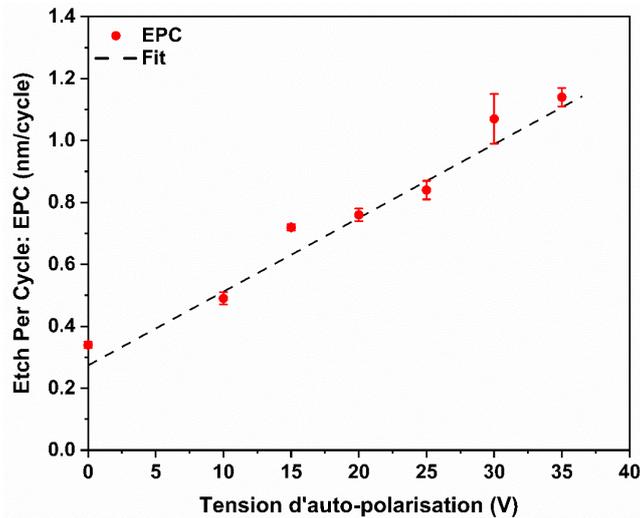


Figure 91: Epaisseur gravée par cycle (EPC) en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée lors de l'étape de retrait (deuxième configuration).

Par conséquent, nous avons décidé d'utiliser une tension d'auto-polarisation de 10 V pour réaliser et étudier le procédé ALE.

La Figure 92 présente la rugosité après gravure (RMS Rq et moyenne Ra) en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée lors de l'étape de retrait par plasma d'argon. Les lignes pointillées indiquent la rugosité initiale de la surface du GaN avant le procédé de gravure ALE. Nous observons une amélioration de la rugosité de surface avec la tension de bias, confirmant ainsi les observations antérieures. Plus précisément, la rugosité diminue progressivement en dessous de sa valeur initiale. Par exemple, à une tension d'auto-polarisation de 25 V, nous mesurons une rugosité RMS Rq d'environ 0,96 nm et une rugosité moyenne Ra d'environ 0,64 nm. Cependant, pour une tension d'auto-polarisation de 10 V, la rugosité de surface est pratiquement équivalente à celle du GaN non gravé.

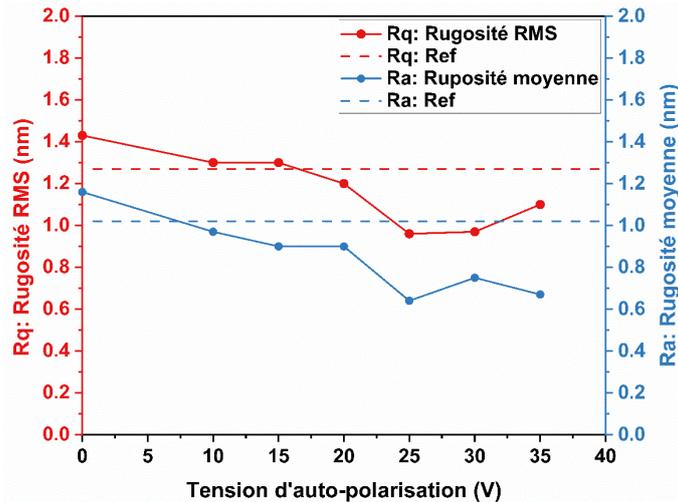


Figure 92 : Rugosité de la surface (Rq et Ra) après gravure ALE en fonction de la tension d'auto-polarisation appliquée lors de l'étape de retrait (deuxième configuration).

D'après les travaux de *Kanarik et al* [60], les étapes de modification et de retrait dans le procédé ALE peuvent toutes deux contribuer à améliorer l'état de la surface. Lors de l'étape de modification, une réactivité accrue peut être obtenue sur les petites courbures, entraînant potentiellement une vitesse de gravure légèrement plus élevée sur les angles vifs [60], [151]. Lors de l'étape de retrait, une surface plus lisse peut être obtenue grâce à l'amorphisation ou à la recristallisation de la surface en l'absence de réactifs, tandis que le bombardement ionique facilite la diffusion des atomes de surface, comme certaines études l'ont confirmé [152]. Nos propres mesures de rugosité en fonction de l'énergie des ions Ar^+ confirment cette observation en révélant une réduction significative de la rugosité avec l'augmentation de la tension d'auto-polarisation.

b. Synergie ALE

Afin de déterminer la synergie du procédé ALE pour cette configuration, nous avons analysé indépendamment les épaisseurs gravées par cycle des étapes de fluoration (modification) et de retrait par plasma d'argon à une tension d'auto-polarisation de 10 V (retrait) pour les comparer à celle du procédé ALE complet. La procédure est identique à celle de la partie 4.3.1.1.B.b. et les chronogrammes sont donnés en Figure 93.

Suite à l'exposition au plasma de SF_6 durant le procédé ne comportant que l'étape de modification, nous avons mesuré un EPC d'environ 0,05 nm/cycle. Pour le procédé comportant uniquement l'étape de retrait, l'épaisseur gravée est de 0,06 nm/cycle. Dans le cas du procédé ALE complet, nous avons mesuré un EPC de l'ordre de 0,50 nm/cycle, comme le présente la Figure 94.

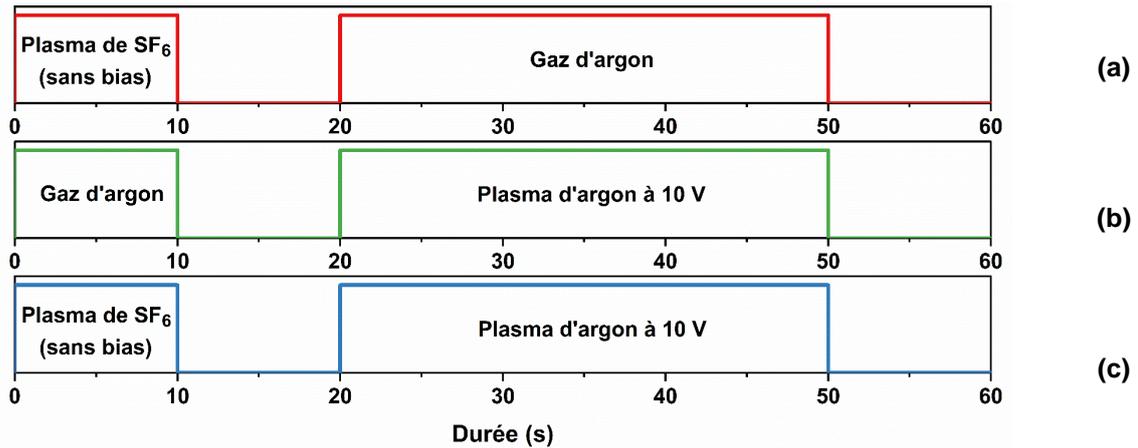


Figure 93: Chronogrammes des procédés de : (a) fluoration par plasma de SF_6 seul sans tension de bias, (b) pulvérisation par plasma d'argon seul à 10 V, (c) procédé ALE complet (deuxième configuration).

Les procédés utilisant un plasma SF_6 ou un plasma d'argon seuls ne permettent pas de graver le GaN de manière significative. Cependant, leur association le permet comme le montre le cas du procédé ALE reposant sur la synergie entre plasma de SF_6 et plasma d'argon. Cette dernière a d'ailleurs été estimée à environ 78% pour la configuration précédente. Par conséquent, nous pouvons considérer que les espèces GaF_x sont préférentiellement pulvérisées pendant le plasma d'argon à une faible tension d'auto-polarisation et que la pulvérisation du GaN sous-jacent par le plasma d'argon reste très faible. De ce fait, il est probable qu'un régime de gravure autolimité soit atteint pour ce procédé.

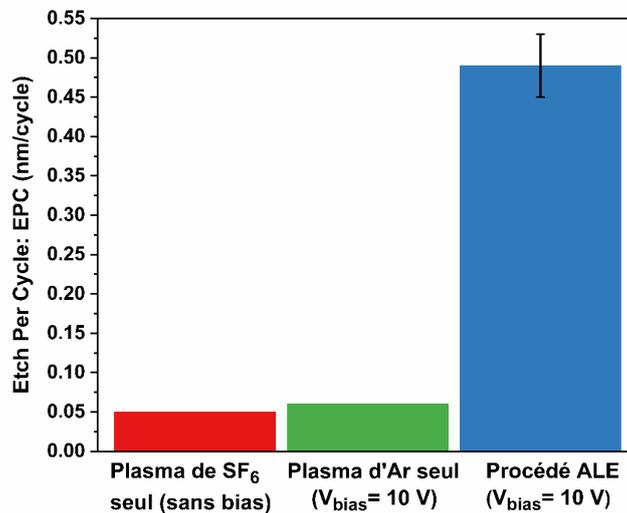


Figure 94 : Epaisseurs gravées par cycle après 100 cycles de plasma de SF_6 , 100 cycles de plasma d'argon à 10 V de tension de bias et 100 cycles d'un procédé ALE SF_6 -Ar (deuxième configuration).

c. Autolimitation (SLE) : plasma de SF_6

Pour étudier le caractère autolimitant de l'étape de modification par plasma de SF_6 , nous avons analysé l'influence de la durée de ce plasma sur l'épaisseur gravée par cycle (EPC), dont la

tendance est représentée sur le graphe de la Figure 95. La durée de l'étape de fluoration a été variée de 5 à 30 secondes.

Comme nous pouvons l'observer, l'EPC augmente de 5 à 15 secondes de plasma de SF₆, puis atteint un plateau au-delà, avec une valeur moyenne de l'ordre de 0,55 nm/cycle, soit l'équivalent d'une monocouche de GaN. Par conséquent, nous pouvons affirmer que, dans ces conditions, l'étape de modification par plasma de SF₆ est auto-limitante.

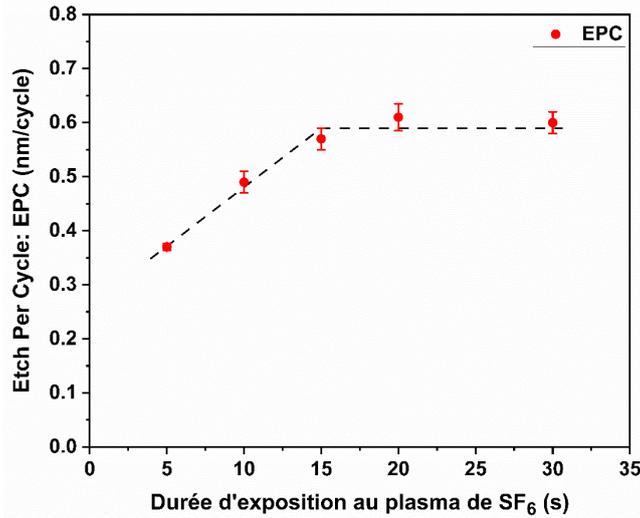


Figure 95: Epaisseur gravée par cycle ALE en fonction de la durée du plasma de SF₆ (deuxième configuration).

La Figure 96 présente les mesures de rugosité RMS et rugosité moyenne obtenues par AFM en fonction de la durée de l'étape de fluoration. La rugosité initiale de la surface de GaN avant gravure est indiquée par les lignes en pointillés. Les résultats de la Figure 96 montre que l'état de la surface est amélioré après le procédé ALE en SF₆/Ar. En effet, nous pouvons constater que la rugosité a été progressivement réduite dès 5 secondes de plasma de SF₆. De plus, la rugosité diminue lorsque la durée du plasma de SF₆ augmente. La plus faible rugosité a été mesurée pour 30 secondes de plasma de SF₆ avec une rugosité RMS d'environ 0,8 nm et une rugosité moyenne de 0,7 nm.

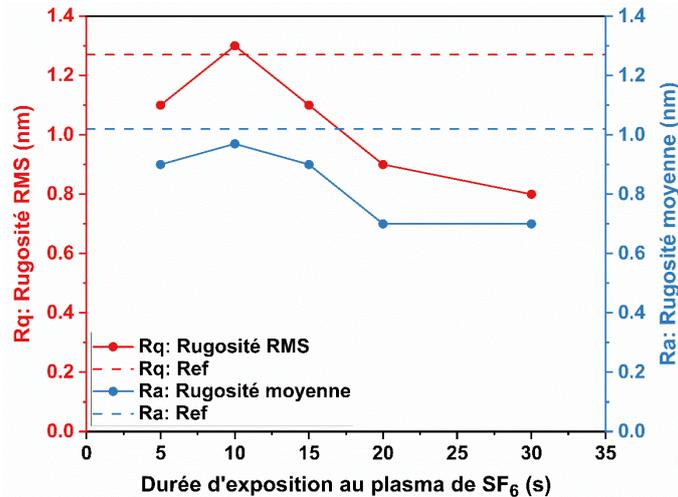


Figure 96: Rugosité de la surface (Rq et Ra) après gravure ALE en fonction de la durée du plasma de SF_6 (deuxième configuration).

d. Autolimitation (SLE) : plasma d'argon

Dans cette section, nous étudions l'effet de la durée d'exposition au plasma d'argon lors d'un procédé ALE à 10 V. La durée de l'étape de retrait a été variée de 10 à 30 secondes.

La Figure 97 présente les épaisseurs de GaN gravées par cycle, en fonction du temps de plasma d'argon. Ainsi, nous pouvons observer que, comme pour le plasma de SF_6 , l'EPC augmente dans un premier temps de 10 à 20 secondes dans ce cas puis, à partir d'une durée de 20 secondes, l'EPC sature à environ 0,5 nm/cycle. Par conséquent, nous pouvons considérer que l'étape de retrait par plasma d'argon est également auto-limitante dans cette nouvelle configuration.

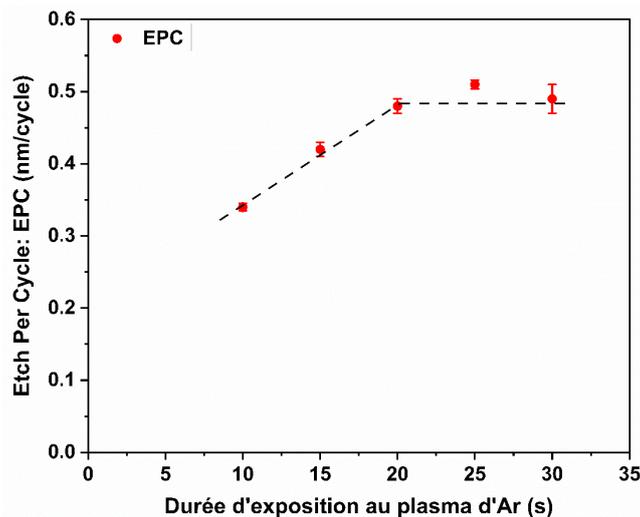


Figure 97: Epaisseur gravée par cycle ALE en fonction de la durée du plasma d'argon (deuxième configuration).

La Figure 98 présente le graphe de la rugosité en fonction du temps d'étape du plasma d'argon. Les lignes en pointillés dans la Figure 98 représentent la rugosité initiale de la surface

du GaN avant la gravure. Nous observons que la rugosité est plus faible que sa valeur initiale pour les durées les plus courtes du plasma d'argon. Pour 10 secondes de plasma d'argon notamment, la rugosité RMS est 1,0 nm et la rugosité moyenne est 0,8 nm. Cependant, à mesure que la durée augmente, la rugosité post-gravure croît également jusqu'à atteindre la valeur avant gravure pour une durée de 30 secondes.

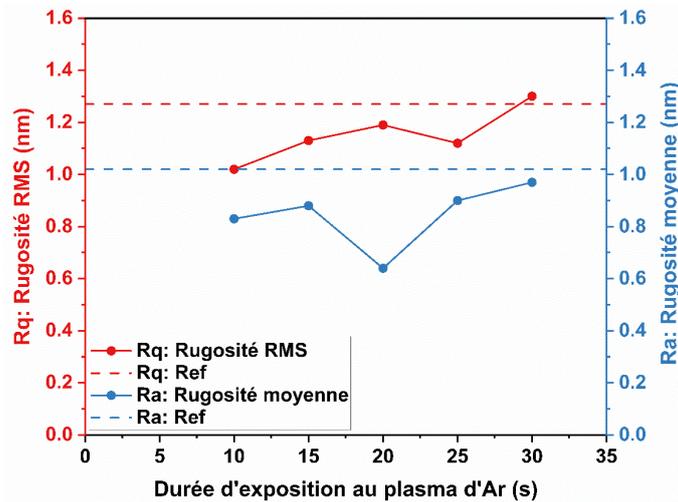


Figure 98: Rugosité de la surface (R_q et R_a) après gravure ALE en fonction de la durée du plasma d'argon (deuxième configuration).

4.3.2. Influence des paramètres plasmas

La génération et le contrôle du plasma sont assurés par un certain nombre de paramètres clés, notamment les gaz injectés et leur débit, la puissance de la source, la pression, la tension d'auto-polarisation et la température du substrat. Dans cette section, nous nous concentrerons spécifiquement sur l'étude de deux de ces paramètres : la puissance ICP appliquée pendant l'étape de retrait du plasma d'argon, et de la pression globale du procédé ALE dans la deuxième configuration, caractérisée par un fort flux ionique, où le porte-substrat se trouve en position haute.

Ces paramètres ont une influence sur des aspects tels que la densité électronique, l'énergie des ions, la vitesse de gravure et la qualité de la surface résultante. Ainsi, une analyse détaillée de ces paramètres s'avère essentielle pour optimiser le procédé et obtenir des résultats cohérents et reproductibles. En effectuant cette analyse approfondie, nous pourrions identifier les conditions optimales permettant d'obtenir une gravure précise et contrôlée, ainsi qu'une surface de haute qualité.

4.3.2.1. Puissance ICP : plasma d'argon

Comme nous l'avons précédemment observé, l'augmentation de la puissance source de 1200 W à 2500 W pendant l'étape de retrait par plasma d'argon a résulté à l'augmentation de l'épaisseur gravée par cycle. Il est important de rappeler que d'autres ajustements ont été

réalisés en plus de la puissance ICP. La position de la source ainsi que la tension d'auto-polarisation ont également été variés, influençant ainsi la densité du plasma et le flux d'ions d'argon générés.

En effet, la puissance ICP permet de générer le flux d'ions d'argon. Plus la puissance est élevée, plus le plasma est dense et contient davantage d'ions Ar^+ [121]–[124]. L'étude du plasma d'argon réalisée et présentée dans le chapitre 3 nous a permis de constater que l'augmentation de la puissance ICP augmente non seulement la densité et le flux ionique, mais qu'elle a également une influence sur l'énergie des ions. En effet, nous avons observé une augmentation de l'énergie des ions avec l'augmentation de la puissance ICP. Par conséquent, nous avons décidé d'évaluer plus particulièrement l'effet de ce paramètre.

Pour ce faire, nous avons fait varier la puissance ICP appliquée lors de l'étape de retrait par plasma d'argon de 1000 W à 2500 W, tout en maintenant la tension d'auto-polarisation à 10 V. Dans le cadre de ces expériences, nous avons fixé le débit d'argon à 50 sccm, la durée de l'étape à 30 secondes et la pression à 3 Pa (voir le Tableau 6).

Comme le montre la Figure 99, nous constatons que l'épaisseur gravée par cycle augmente de manière assez linéaire avec la puissance ICP appliquée, alors que la tension d'auto-polarisation est maintenue à 10 V.

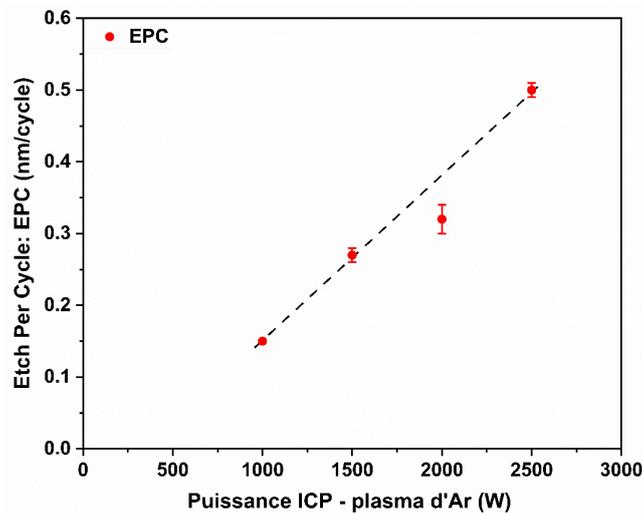


Figure 99: Épaisseur gravée par cycle en fonction de la puissance de ICP lors de l'étape de retrait (deuxième configuration).

Les mesures par sonde de Langmuir ont révélé que le potentiel plasma et les densités ioniques et électroniques augmentaient avec la puissance ICP (voir Figure 57). Par conséquent, le flux d'ions et l'énergie ionique augmentent, ce qui explique l'augmentation de l'EPC avec la puissance ICP, comme montré dans la Figure 100. La Figure 100 (a) et (b) présente l'évolution de l'énergie moyenne et le flux des ions en fonction de la puissance ICP pour la configuration

à fort flux ionique (porte-substrat en position haute). Nous constatons que l'énergie moyenne des ions à une tension d'auto-polarisation de 10 V et pour les puissances ICP de 1200 W, 1500 W et 2500 W reste en dessous du seuil de la pulvérisation du GaN par le plasma d'argon, qui est de 40 eV.

Nous avons expliqué dans le chapitre 3 que le flux ionique est proportionnel à la densité ionique et donc à la puissance ICP, vu que la densité plasma augmente linéairement avec la puissance ICP. Le deuxième pic de l'IEDF bimodale correspond à l'énergie maximale que certains ions Ar^+ possèdent. Cette valeur maximale de l'énergie des ions d'argon ne dépasse pas le seuil de pulvérisation du GaN pour les cas de 1200 W et 1500 W. En revanche, à 2500 W, l'énergie maximale atteint la valeur de 55 eV.

Ces résultats montrent que la puissance ICP favorable pour la gravure ALE du GaN dans la deuxième configuration (porte-substrat en position haute), pour une tension d'auto-polarisation de 10 V et une pression de 3 Pa est clairement 2500 W.

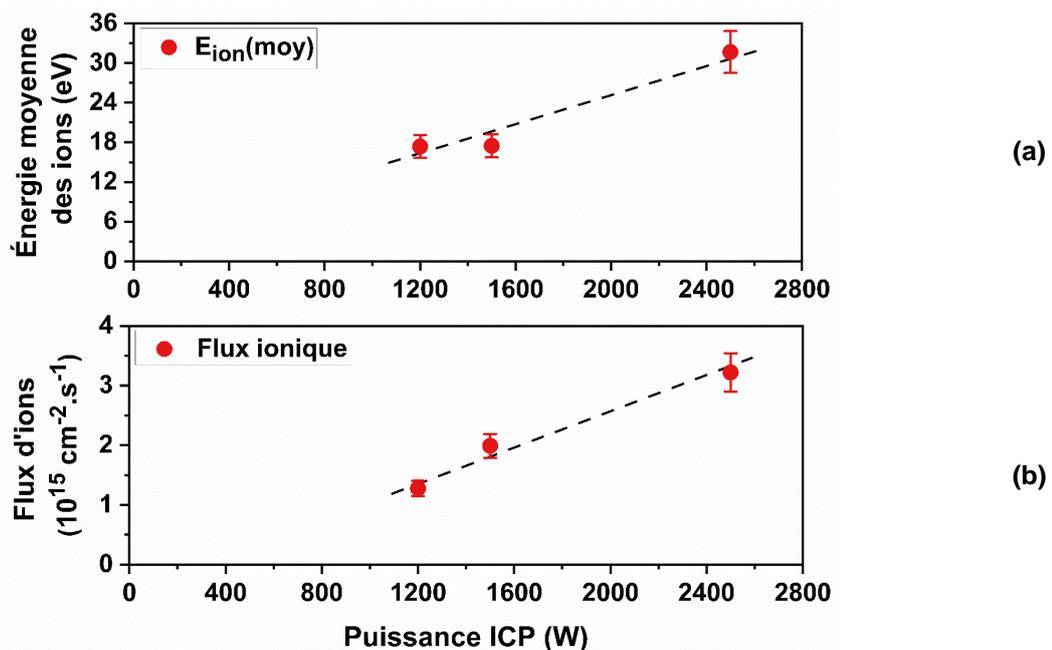


Figure 100 : (a) L'énergie moyenne des ions, et (b) le flux ionique mesurés par RFEA pour un plasma d'argon en fonction de la puissance ICP à tension d'auto-polarisation de 10 V (deuxième configuration).

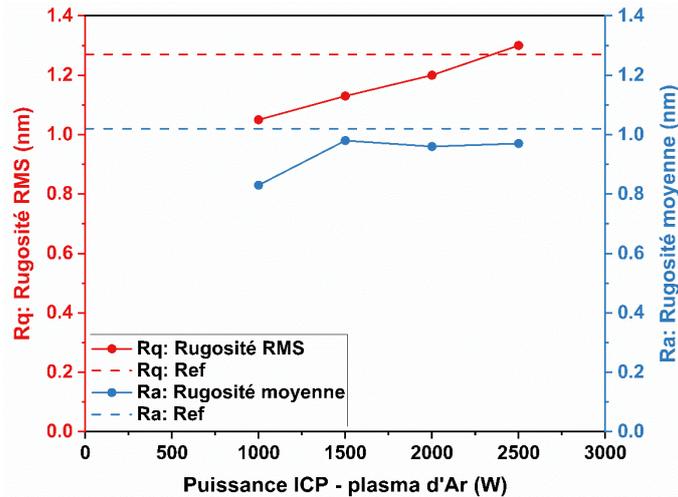


Figure 101: Rugosité de surface (R_q et R_a) après la gravure ALE en fonction de la puissance ICP pendant l'étape de retrait (deuxième configuration).

Nous avons également mesuré la rugosité de la surface après le procédé de gravure ALE en fonction de la puissance source. Ces mesures sont représentées sur la Figure 101. Alors que la rugosité moyenne, R_a , a initialement augmenté avant de se maintenir essentiellement stable, la rugosité R_q RMS a augmenté avec la puissance ICP appliquée pendant l'étape de retrait par plasma d'argon. Cependant, ces valeurs R_q et R_a sont globalement inférieures (sauf R_q à 2500 W) à celles du GaN non gravé. Par ailleurs, pour une puissance ICP de 2500 W, la rugosité de surface ($R_q \approx 1,30$ nm, $R_a \approx 0,97$ nm) est quasiment équivalente à celle du GaN non gravé.

Cette observation suggère que l'utilisation d'une puissance ICP plus faible pourrait être plus intéressante du point de vue de la rugosité de surface. Une puissance plus faible pourrait potentiellement réduire la rugosité et conduire à une amélioration de la surface du GaN. Cependant, il est important de noter que nous avons également constaté précédemment qu'une faible puissance ICP ne permet pas d'atteindre une gravure complète d'une monocouche de GaN. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un compromis qui prend en compte à la fois la rugosité de surface et l'épaisseur gravée. Ce compromis peut également varier en fonction des résultats obtenus lors de la variation de la pression du procédé. Une analyse approfondie de ces paramètres permettrait de déterminer les conditions optimales pour obtenir à la fois une gravure précise et une surface de haute qualité.

4.3.2.2. Pression

Dans cette section, nous étudions l'impact de la pression globale au cours du procédé ALE sur l'épaisseur gravée par cycle. Le procédé ALE comprend une étape de plasma SF_6 de 10 secondes à une puissance ICP de 1200 W, suivie d'une étape de plasma d'argon de 30

secondes à une puissance ICP de 2500 W et une tension d'auto-polarisation de 10 V. Nous avons fait varier la pression globale du procédé de 1 à 5 Pa.

Nous constatons, comme le montre la Figure 102, que lorsque la pression du procédé ALE augmente de 1 à 3 Pa, l'EPC diminue de 0,90 nm à 0,50 nm par cycle puis devient constant. Cette diminution de l'EPC peut être attribuée à l'effet de la pression sur le potentiel plasma et le flux ionique. En effet, nous avons observé dans le chapitre 3 (Figure 58 (a) et Figure 67 (b)) que ces deux paramètres diminuent lorsque la pression augmente.

De plus, nous avons remarqué que la distribution IEDF se rétrécit et se décale vers des énergies ioniques plus faibles lorsque la pression augmente. Cette évolution de l'IEDF a pour conséquence que les ions atteignent la surface avec des énergies plus faibles. Par conséquent, l'EPC diminue.

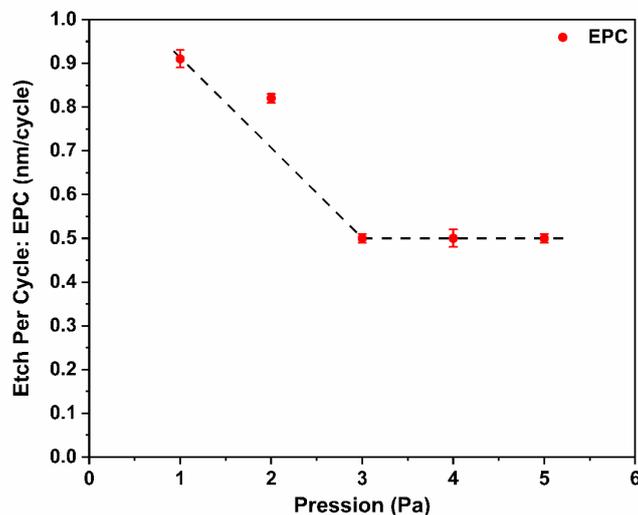


Figure 102 : Épaisseur gravée par cycle en fonction de la pression globale du procédé ALE (deuxième configuration).

La Figure 103 représente l'évolution de la rugosité de surface mesurée en fonction de la pression globale après le procédé ALE. Nous pouvons observer que pour des pressions de 1 Pa et 2 Pa, la rugosité de surface est inférieure à la rugosité initiale ($R_q \leq 1,20$ nm, $R_a \leq 0,9$ nm). Cependant, elle augmente progressivement avec la pression, et au-delà de 2 Pa, la rugosité RMS dépasse la valeur initiale.

Cette augmentation de la rugosité de surface peut être liée au plasma SF_6 utilisé pendant l'étape de modification. Des études antérieures sur la gravure du silicium [151] ont montré que la composante chimique de la gravure prédomine à des pressions élevées, et que l'augmentation de la pression dans les plasmas SF_6 entraîne un accroissement du flux d'atomes F et une diminution de l'énergie ionique due aux collisions ion-neutre dans les gaines. Ces phénomènes peuvent influencer la rugosité de surface pendant l'étape de modification. En favorisant une modification plus agressive de la surface du matériau.

Un autre facteur qui peut contribuer à l'augmentation de la rugosité est le phénomène de micro-masquage, qui se manifeste lorsque la pression augmente [62]. Ce phénomène est particulièrement notable dans les réacteurs dont les parois sont en Al_2O_3 . En effet, les parois en Al_2O_3 peuvent être attaquées par le plasma SF_6 , entraînant le re-dépôt des espèces AlF_x et conduisant à une augmentation de la rugosité de surface [151].

De plus, le faible flux ionique l'énergie réduite des ions Ar^+ à haute pressions dans le plasma d'argon, qui est inférieur du seuil de pulvérisation du GaN (40 eV), peuvent également contribuer à l'augmentation de la rugosité avec la pression. Les ions d'argon ne possèdent pas une énergie suffisante pour retirer uniformément la couche modifiée de GaN.

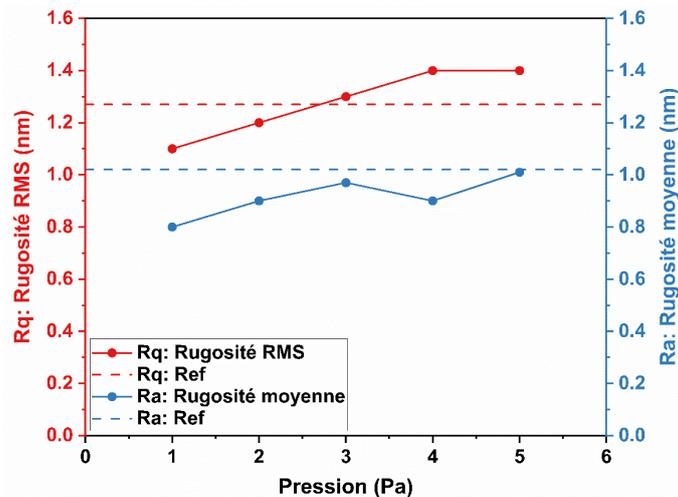


Figure 103: Rugosité de surface (Rq et Ra) après gravure ALE en fonction de la pression de travail (deuxième configuration).

4.3.3. Caractérisation de la surface du GaN

La Figure 104 présente des images en coupe transversale obtenues par MEB d'un échantillon de GaN après gravure par un procédé ALE en SF_6/Ar . Ce procédé a été réalisé à une pression de 1 Pa dans la deuxième configuration, avec le porte-substrat en position haute. Il a été effectué sur 100 cycles, en alternant l'étape de modification par plasma de SF_6 (avec un débit de 75 sccm et une puissance ICP de 1200 W), et l'étape de retrait par bombardement ionique à 10 V de tension d'auto-polarisation dans un plasma d'argon (avec un débit de 50 sccm et une puissance ICP de 2500 W).

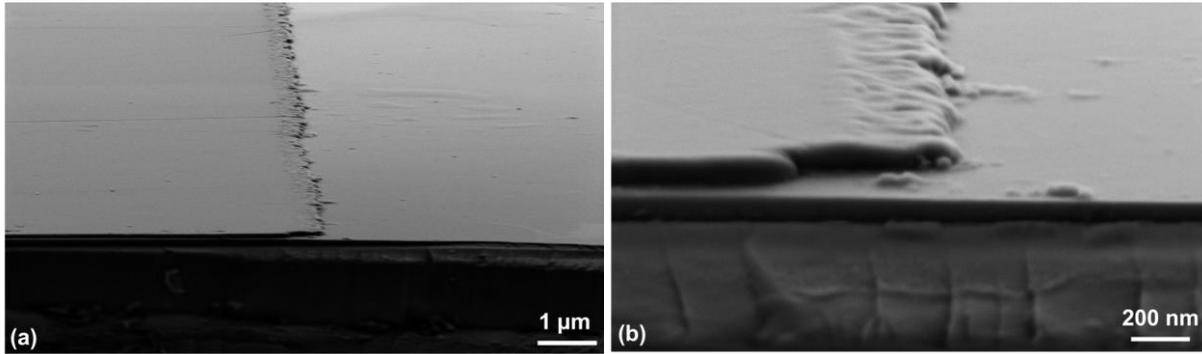


Figure 104: Images MEB des profils de gravure du GaN en coupe transversale avec un support tilté à 5° après 100 cycles de gravure par le procédé ALE en SF₆/Ar.

Les Figure 104 (a) et (b) sont des agrandissements d'une des marches de gravure. En examinant l'image (b) de la Figure 104, nous constatons que le bord de la marche n'est pas net et ne présente pas un angle bien défini et cela sur environ 0,3 µm de sa largeur. Ce phénomène peut être attribué à une répartition non uniforme de la résine photosensible ou à des problèmes lors du développement du masque. Par ailleurs, nous remarquons que la marche de gravure mesure environ 100 nm (mesurée par AFM). Etant donné que cette dimension est très fine, il est possible que la mesure par MEB ne soit pas précise. C'est pourquoi nous avons choisi d'évaluer l'épaisseur de la gravure à l'aide de l'AFM plutôt que du MEB.

Nous avons effectué un procédé ALE comprenant 100 cycles à une pression de 3 Pa, avec le porte-substrat en position haute. Ce procédé comprend une étape de modification par plasma de SF₆, avec une puissance ICP 1200 W pendant 10 secondes, suivie d'une purge de 10 secondes. Ensuite une étape de retrait par plasma d'argon à une puissance ICP de 1500 W et une tension d'auto-polarisation de 10 V et enfin une étape de purge de 10 secondes. Ce procédé été réalisé sur un échantillon structuré. Après le retrait du masque en résine après la gravure, nous pouvons observer les motifs de gravure, avec des zones gravées et d'autres non gravées, distinguées par leur différence de contraste, comme illustré dans la Figure 105. La composition chimique et le pourcentage atomique des éléments présents dans ces zones ont ensuite été analysés et calculés par MEB-EDX, comme le montrent la Figure 106 et Tableau 7, respectivement.

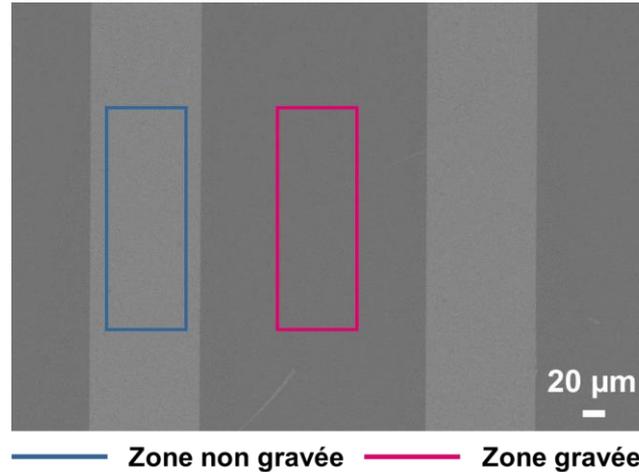


Figure 105 : Image MEB de la surface du GaN après gravure par le procédé ALE en SF_6/Ar à 3 Pa (75 sccm, 1200 W en SF_6 et 50 sccm, 1500 W, et 10 V en argon).

Les spectres EDX présentés dans la Figure 106 révèlent que la zone non gravée est principalement composée d'azote et de gallium, ce qui est attendu car cette zone était protégée par la résine photosensible. Cependant, nous observons l'apparition de deux pics de fluor et d'aluminium dans le spectre de la zone gravée. La présence de fluor suggère que la couche fluorée du GaN n'a pas été complètement retirée par le bombardement ionique dans ces conditions. Quant à l'aluminium, il est probablement issu des parois de la source plasma. Il est également possible que la couche fluorée du GaN ait été complètement retirée, et que le fluor détecté puisse être le résultat de la gravure des parois d' Al_2O_3 par le plasma de SF_6 , de type AlF_x , déposées sur la surface du GaN après la gravure.

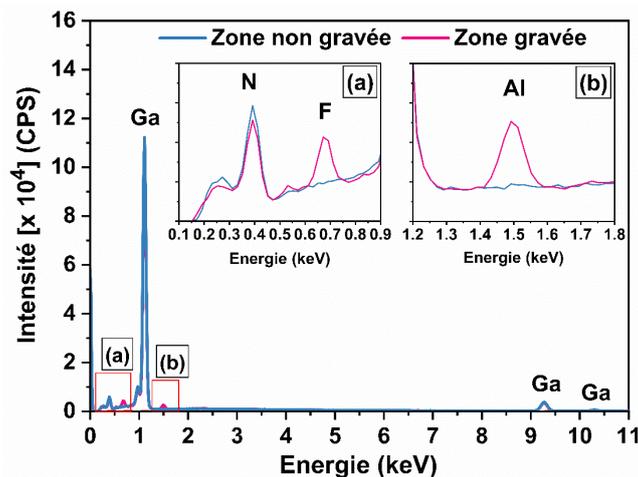


Figure 106 : Spectres EDX de la zone non gravée et la zone gravée de la surface du GaN après gravure par le procédé ALE en SF_6/Ar à 3 Pa (75 sccm, 1200 W en SF_6 et 50 sccm, 1500 W, et 10 V en argon).

Le Tableau 7 présente les pourcentages atomiques des éléments détectés par EDX sur la surface de la zone gravée et la zone non gravée. Il est important de souligner que la quantification par EDX n'est pas très fiable, mais elle peut donner une estimation sur la

quantité de chaque élément présent, notamment en surface. Des analyses complémentaires par XPS peuvent fournir des informations plus précises.

Nous constatons une diminution des pourcentages de gallium et d'azote après la gravure, bien qu'ils restent les plus abondants. Le phénomène d'oxydation est également présent avec des concentrations similaires dans les deux zones. Le fluor est détecté dans les deux zones, mais sa présence est plus marquée dans la zone gravée, avec environ le double de concentration. La présence du fluor dans la zone non gravée peut s'expliquer sa diffusion dans les matériaux, y compris la résine. L'aluminium est présent après la gravure avec une faible quantité de 3,26 %.

Elément	Pourcentage atomique (%)	
	Zone non gravée	Zone gravée
Fluor	4,74	8,93
Oxygène	7,43	7,69
Azote	45,59	40,51
Gallium	41,52	39,62
Aluminium	0,72	3,26

Tableau 7 : Pourcentages atomiques calculés par EDX de la zone non gravée et la zone gravée de la surface du GaN après gravure par le procédé ALE en SF₆/Ar à 3 Pa (75 sccm, 1200 W en SF₆ et 50 sccm, 1500 W, et 10 V en argon).

4.3.3.1. Analyses ToF-SIMS

Une analyse approfondie de l'impact du plasma fluoré utilisé lors de l'étape de modification est nécessaire pour évaluer les variations de composition de surface et du GaN sous-jacent après le procédé de gravure ALE, en utilisant la technique de ToF-SIMS. Le choix du fluor en tant qu'élément le plus réactif et le plus léger parmi les halogènes augmente la probabilité de sa diffusion dans les matériaux, rendant ainsi cette analyse essentielle pour comprendre le mécanisme de gravure et évaluer les dommages potentiels au matériau.

La stabilité des ions de fluor générés par les plasmas fluorés utilisés dans les différents traitements du GaN et des matériaux de nitrure III suscite des discussions pertinentes. Il est essentiel de comprendre les mécanismes de diffusion de ces ions à l'intérieur du matériau afin d'évaluer précisément leur influence sur la composition et les propriétés du matériau. En particulier, la diffusion du fluor peut entraîner des dommages potentiels aux propriétés électriques du GaN.

Dans le cadre de cette étude, il est donc crucial d'identifier les conditions optimales permettant d'obtenir des résultats de gravure ALE significatifs tout en minimisant au maximum les dommages induits par la diffusion du fluor.

Diverses publications ont révélé que l'implantation de fluor dans l'hétérostructure AlGaN/GaN par la technique de traitement au plasma de fluor, permet de modifier efficacement le potentiel local et la densité de charge. Cette approche a été adoptée pour la réalisation des transistors HEMT AlGaN/GaN (E-Mode), soit à la suite de procédés de gravure au chlore, soit directement sur des hétérostructures AlGaN/GaN. La particularité de cette technique réside dans son effet significatif sur la tension de seuil, la décalant vers des valeurs positives, ainsi que dans sa capacité à réduire considérablement les fuites au niveau de la grille (Gate) [45], [46], [153], [154]. Il est pertinent d'explorer la possibilité d'utiliser un procédé de gravure ALE directement en utilisant la chimie fluorée. Cette approche pourrait potentiellement éviter les étapes de gravure au chlore suivies des traitements au plasma de fluor, offrant ainsi un processus plus efficace et potentiellement plus rapide tout en préservant les propriétés souhaitées.

Dans cette étude, nous examinons la distribution en profondeur du fluor dans le GaN après les procédés ALE par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Les expériences ont été menées par l'équipe du laboratoire de caractérisation de surface, Science et Surface, le partenaire du projet de recherche Nano2022.

Nous avons réalisé des procédés ALE sur des échantillons GaN non structurés (sans masque). Pour 30 cycles ALE, nous avons alterné les étapes de fluoration et de retrait séparées par des étapes de purge à une pression de 3 Pa et une température de substrat de 5 °C. Le Tableau 8 présente les paramètres du plasma utilisés pendant deux cycles d'ALE pour deux configurations, la configuration 1 (faible flux ionique) et la configuration 2.

Afin de comparer l'impact des deux étapes et d'évaluer la contribution du plasma d'argon dans l'étape de retrait, nous avons analysé la surface de GaN par ToF-SIMS dans deux cas de figure : dans le premier, nous avons arrêté le procédé ALE après la dernière étape de modification (fluoration) du procédé ALE, et dans le second, le procédé a été conclu par l'étape de retrait par bombardement ionique d'argon.

Les analyses de la distribution en profondeur ont été réalisées au niveau de la couche de GaN afin de mesurer la répartition de différentes espèces. Les profils ToF-SIMS, obtenus en polarité négative, ont été utilisés pour détecter et suivre la présence de GaN, de F ainsi que d'autres contaminants tels que C, O, CN, S, AlN et AlO.

		Plasma de SF ₆	Plasma d'argon
Configuration 1	Débit (sccm)	100	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	1200
	Tension de bias (V)	0	<u>20 et 40</u>
	Position porte-substrat	Basse (20 cm de la source plasma)	
Configuration 2	Débit (sccm)	75	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	<u>1200 et 1500</u>
	Tension de bias (V)	0	10
	Position porte-substrat	Haute (10 cm de la source plasma)	

Tableau 8 : Conditions expérimentales utilisées lors des étapes de l'ALE dans les deux configurations pour les analyses ToF-SIMS.

A. Échantillon de référence : GaN non gravé

Les profils en profondeur de deux échantillons de GaN non exposés au plasma, mesurés par ToF-SIMS, sont présentés dans la Figure 107. La couche de GaN, qui constitue le composant principal de l'échantillon, mesure une épaisseur de 1,8 μm et présente une concentration constante de la surface à l'interface GaN/couche tampon et au cœur de l'échantillon. Les mesures ToF-SIMS ont été initialement réalisées sur une profondeur de 1200 nm, mais les résultats présentés se limitent à une profondeur de 450 nm, permettant une meilleure observation des phénomènes et espèces chimiques à la surface des échantillons.

Concernant les contaminants, nous constatons que l'oxygène, le carbone apparaissent également à travers la couche de GaN avec de plus faibles concentrations. Ils sont majoritairement présents près de la surface, et leur concentration diminue avec la profondeur et reste presque constante au-delà des premiers 250 nm (voir Figure 107 (b)). Les profils montrent que la contamination par l'oxygène est la plus notable, suivie par celle du CN. En effet, l'existence de tels éléments en surface est probablement due à l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant pendant une certaine durée (les échantillons n'étaient pas sous vide en permanence).

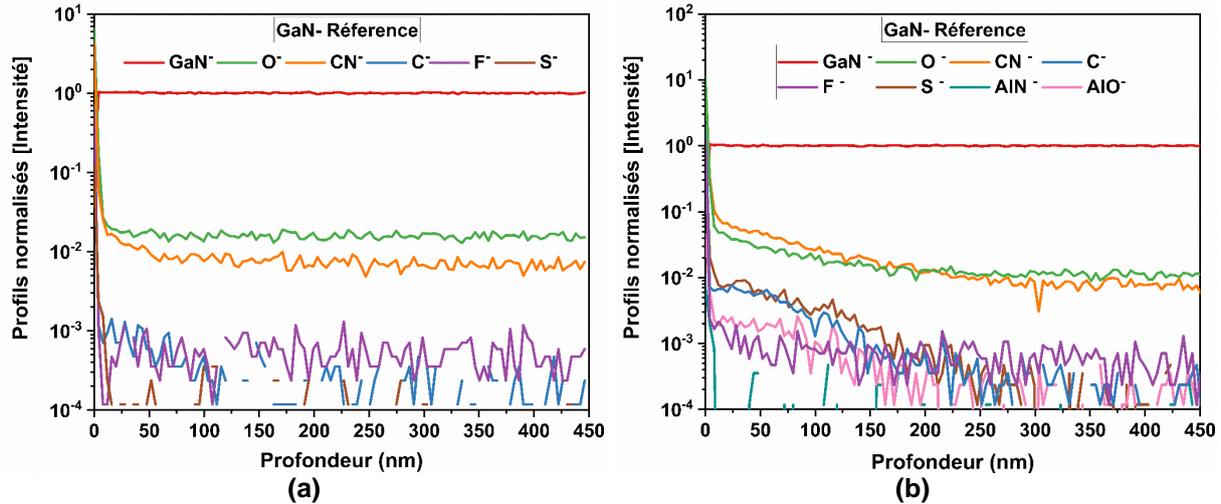


Figure 107 : Profils complets en profondeur par ToF-SIMS des espèces présentes dans la couche de deux échantillons de GaN différents avant la gravure ALE.

B. Analyse du GaN gravé

a. Première configuration

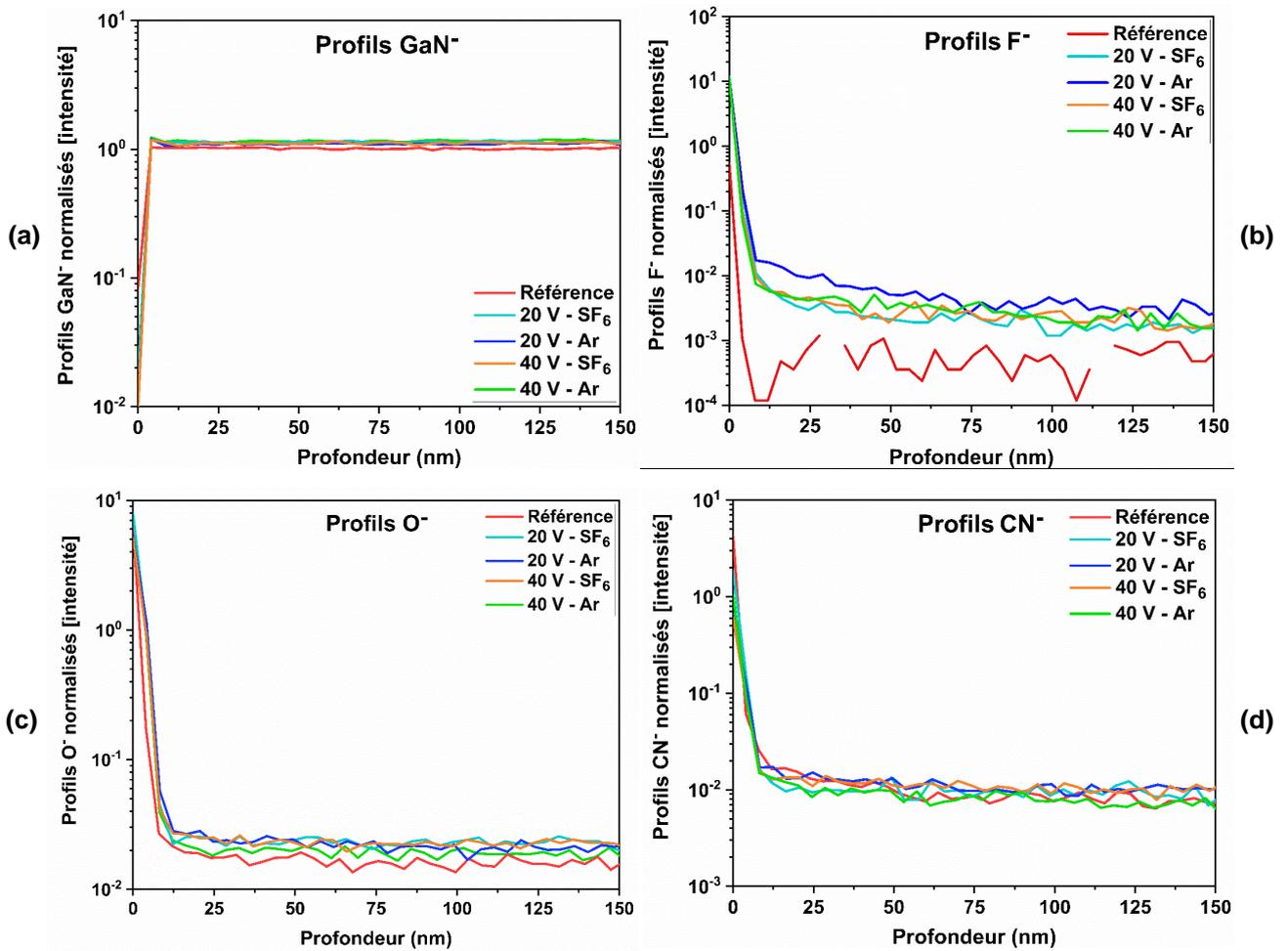
Nous nous sommes intéressés aux deux procédés ALE donnés dans le Tableau 8, où le porte-substrat était placé en position basse à 20 cm de la source de plasma, pour une puissance ICP de 1200 W avec des tensions d'auto-polarisation de 20 V et 40 V. Comme présenté dans la section 4.3.1.1.A., à une tension d'auto-polarisation de 20 V, l'épaisseur gravée par cycle est très faible, de l'ordre de 0,01 nm. En revanche, à une tension d'auto-polarisation de 40 V, nous avons observé que le phénomène de pulvérisation se produit puisque l'énergie des ions Ar^+ excède le seuil de pulvérisation du GaN par plasma d'argon. Par conséquent, il paraît nécessaire d'examiner l'état de surface dans ces deux cas et de déterminer si la couche modifiée de GaF_x est complètement retirée de la surface, et si la diffusion des radicaux de fluor dans les sous-couches de GaN est significative.

La Figure 108 représente la comparaison des profils en profondeur pour chaque espèce présente dans la couche de GaN, obtenus par ToF-SIMS. Tous les profils ont été normalisés de manière à obtenir la même intensité pour l'espèce GaN^- au cœur du GaN.

Pour notre étude, nous avons étudié cinq échantillons différents obtenus à partir de ces procédés, à savoir les échantillons " Référence ", " 20 V- SF_6 ", " 20 V- Ar ", " 40 V- SF_6 " et " 40 V- Ar ". L'échantillon " Référence " correspondait au GaN non gravé.

Les échantillons " 20 V- SF_6 " et " 40 V- SF_6 " représentaient les échantillons où la dernière étape du procédé ALE était celle du plasma SF_6 . Les échantillons " 20 V- Ar " et " 40 V- Ar " correspondaient aux échantillons où la dernière étape du procédé ALE était celle du plasma d'argon (procédé complet).

Afin de comparer les concentrations d'éléments présents dans le GaN, nous avons tracé les profils de GaN, F, O, S, C et CN des cinq échantillons sur les graphes de la Figure 108. Il est important de noter que les mesures ToF-SIMS ont été initialement effectuées sur une profondeur de 1200 nm. Cependant, dans le but de mieux comprendre les phénomènes déroulant à la surface des échantillons, nous avons choisi de présenter les résultats présentés ci-dessous sont basés sur une profondeur réduite de 150 nm. Cela permet une visualisation plus détaillée des interactions à la surface du matériau et met en évidence les variations de concentration des éléments étudiés dans cette zone critique.



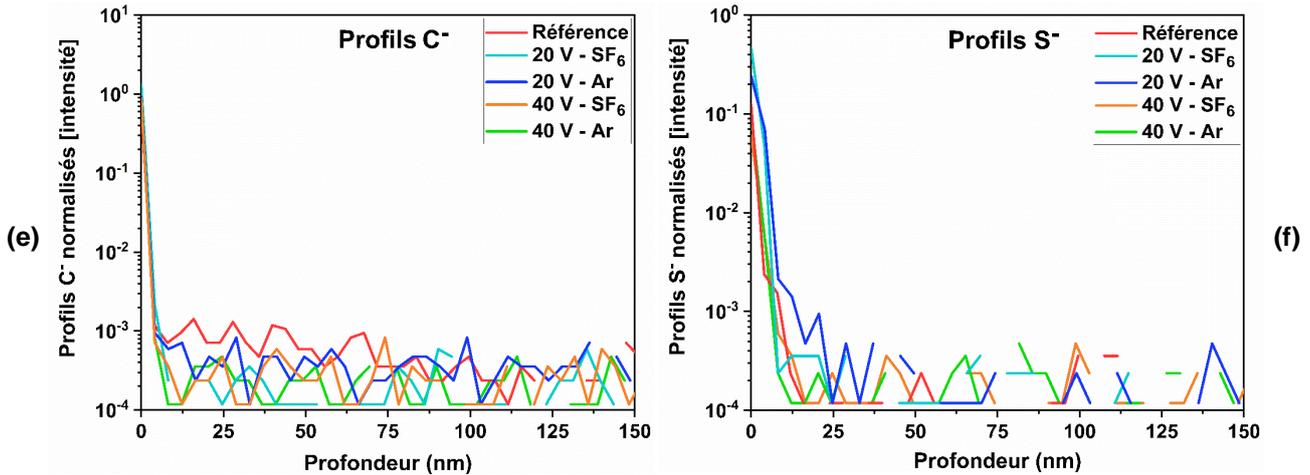


Figure 108 : Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS des espèces présentes dans la couche de GaN, (a) GaN ;(b) F ;(c) O ;(d) CN ;(e) C⁻ et (f) S⁻ pour l'échantillon de références et les échantillons de GaN exposés aux plasmas de SF₆ et d'argon à 20 V et 40 V de tension d'auto-polarisation.

Les profils de GaN présentés dans le graphe (a) de la Figure 108 montrent que le GaN est présent sur chaque échantillon, y compris ceux ayant été gravés par des plasmas de SF₆ et/ou d'argon, et ce, sous les deux tensions d'auto-polarisation. Sur les premiers 4 nanomètres de la surface des échantillons, le GaN n'est pas détecté, ce qui peut simplement être dû à l'oxydation de la surface. Ainsi, sur ces 4 nm, seul l'oxyde de gallium semble être présent. Au-delà de ces 4 nm, le GaN est détecté. De plus, il semble que la concentration de GaN soit légèrement plus élevée après gravure.

Par rapport à l'échantillon de référence, les échantillons exposés au plasma présentent une concentration plus élevée de fluor. Le fluor est détecté à la fois à la surface et au cœur du GaN. Sur une profondeur d'analyse de 1200 nm, la quantité de fluor est plus importante en surface par rapport au cœur du GaN, et elle diminue légèrement avec la profondeur.

Les profils de F dans le graphe (b) de la Figure 108 montrent que les traces de fluor restent très faibles et présentent de légères différences entre les échantillons exposés au plasma de SF₆ et ceux exposés au plasma d'argon. En particulier, la concentration de fluor est légèrement plus élevée après le bombardement ionique durant l'étape de retrait par plasma d'argon pour les deux tensions d'auto-polarisation.

En terme de contaminants, le graphe (c) de la Figure 108 révèle que l'oxygène est détecté dans le GaN avec le même ordre de grandeur pour les échantillons traités par plasma. Cependant, nous pouvons constater que la quantité d'oxygène est légèrement plus élevée dans les échantillons traités par plasma, que ce soit après SF₆ ou Ar, pour les deux tensions de bias. Cela est peut-être causé par le fait que la réaction du fluor avec le gallium créant des composés de type GaF_x. Ces composés peuvent modifier la surface et rendre le GaN plus

oxydable. Le fluor peut également favoriser la diffusion de l'oxygène à travers la couche superficielle du GaN.

Concernant le carbone, d'une manière générale dans les analyses SIMS, CN est caractéristique de l'azote, mais dans les nitrures comme GaN, le profil de CN permet de suivre le carbone avec une meilleure sensibilité de détection qu'avec le profil de C. Les graphes (d) et (e) de la Figure 108 révèlent que le carbone est présent dans le GaN avec le même ordre de grandeur pour l'échantillon de référence et ceux traités par plasma.

Le soufre est uniquement détecté en surface et à des concentrations plus grandes dans les échantillons "20 V- SF₆" et "20 V- Ar", tel que le montrent les profils S de la Figure 108 (f).

b. Deuxième configuration

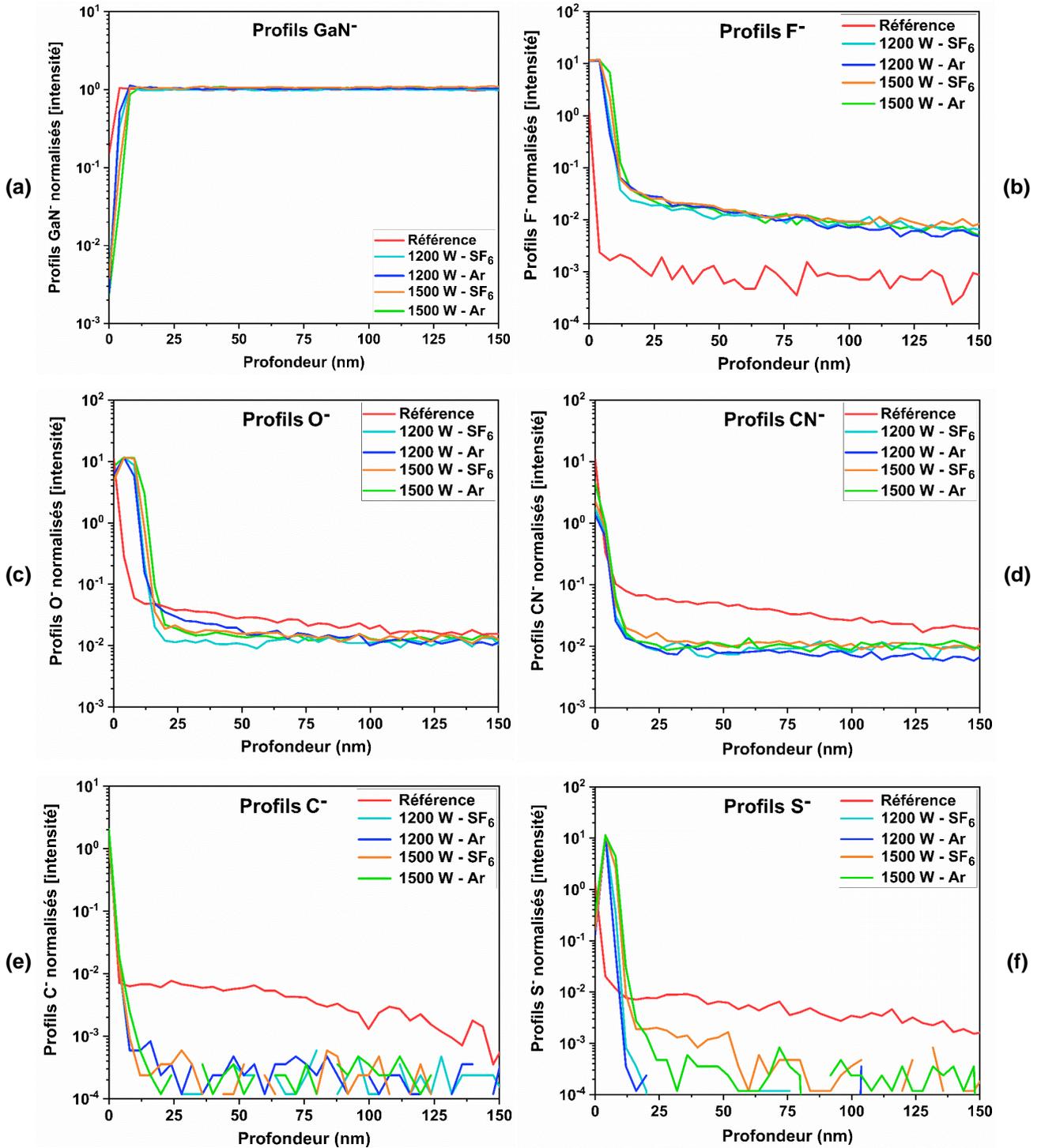
De manière similaire à la section précédente (4.3.3.1.B.a.), cette étude vise à évaluer l'impact des expositions aux plasmas de SF₆ et d'argon lors d'un procédé ALE sur la surface et le cœur du GaN. Cependant, les conditions expérimentales diffèrent. Dans cette étude, les mesures ToF-SIMS ont été effectuées sur une profondeur de 1200 nm. Cependant, dans le but de mieux visualiser ce qu'il se passe au niveau de la surface, les résultats présentés ci-dessous sont basés sur une profondeur de 150 nm.

Dans cette configuration expérimentale, le porte-substrat a été placé 10 cm plus près de la source de plasma. Cela nous a permis d'explorer quatre procédés ALE distincts, avec des puissances ICP de 1200 W et 1500 W. La variation de puissance a été appliquée exclusivement pendant l'étape de retrait, tout en maintenant une tension d'auto-polarisation de 10 V. Les procédés étudiés sont les suivants : "1200 W- SF₆", "1200 W Ar", "1500 W- SF₆" et "1500 W- Ar".

Nous avons précédemment montré dans la section 4.3.1.2.B. qu'un EPC de l'ordre de 0,5 nm/cycle et une synergie de 78 % peuvent être obtenus avec une puissance ICP de 2500 W et une tension d'auto-polarisation de 10 V. Cependant, nous n'avons pas pu effectuer cette même expérience à 2500 W pour caractériser l'échantillon après le procédé en raison de contraintes techniques liées à l'équipement, plus précisément le générateur ICP du réacteur. Par conséquent, nous avons procédé en utilisant la puissance ICP maximale que le générateur pouvait fournir, soit 1500 W. En outre, nous avons également examiné la puissance ICP de 1200 W afin de comparer les résultats avec ceux obtenus dans la configuration précédente, où le porte-substrat était placé en position basse.

La Figure 109 représente les profils ToF-SIMS en profondeur de GaN, F, O, H, S, C, CN, AlN et AlO pour un échantillon de GaN non gravé et pour des échantillons après le dernier plasma

de SF₆, après le dernier plasma d'argon et chacun pour des puissances sources de 1200 W et 1500 W. Les profils de concentration des graphes ont été normalisés de manière à maintenir une intensité constante de l'espèce GaN⁻ dans le cœur de GaN.



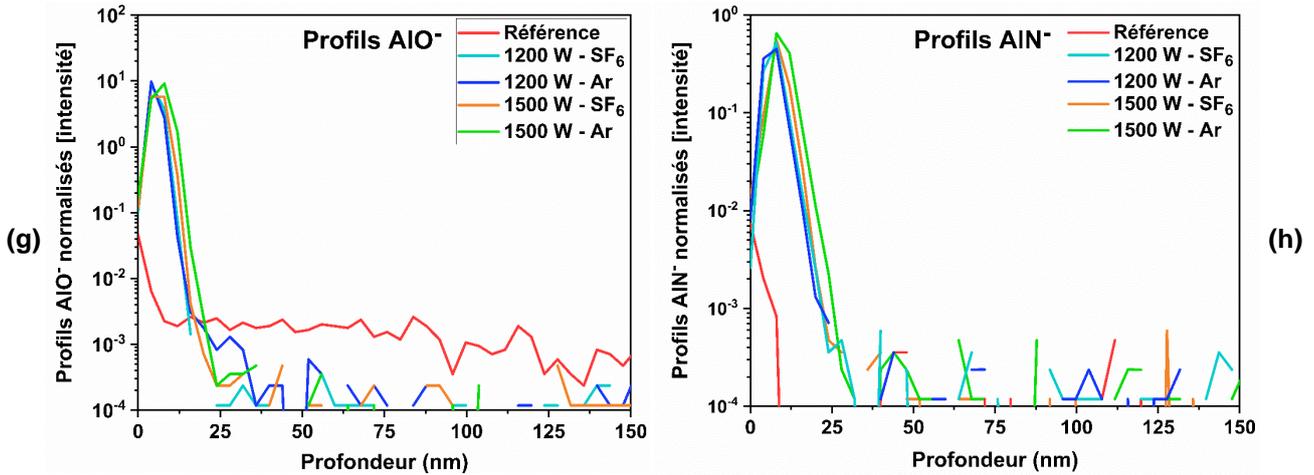


Figure 109 : Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS des espèces présentes dans la couche de GaN, (a) GaN ; (b) F ; (c) O ; (d) CN ; (e) C ; (f) S ; (g) AIO⁻ et (h) AIN⁻ pour l'échantillon de référence et les échantillons de GaN exposés aux plasmas de SF₆ et d'argon à 1200 W et 1500 W de puissance ICP.

Le graphe (a) des profils GaN de la Figure 109 indique la présence de GaN sur tous les échantillons, y compris ceux traités par les plasmas SF₆ et/ou argon. Toutefois, il convient de noter qu'une observation plus détaillée révèle une caractéristique intéressante. En effet, sur les premiers nanomètres de la surface des échantillons traités, le GaN n'est pas détecté. Ce n'est qu'à partir d'une certaine profondeur d'environ 8 nm que l'on observe la présence de GaN sur ces échantillons. Cette observation suggère une possible modification de la surface, un dépôt d'une autre matière lors du traitement au plasma, qui peut influencer la détection du GaN à proximité immédiate de la surface.

En ce qui concerne les profils du fluor, sa présence est nettement plus prononcée dans les échantillons exposés au plasma que dans l'échantillon de référence. Le fluor est détecté sur les premiers 8 nm d'épaisseur des échantillons gravés, indiquant une forte concentration à la surface du GaN. De plus, les profils de fluor des échantillons après les plasmas de SF₆ et d'argon ne présentent pas de différences significatives.

En comparant les profils de fluor dans cette configuration avec ceux de la configuration précédente, pour la même puissance (1200 W) et des tensions d'auto-polarisation plus élevées en position basse, nous observons l'apparition d'une fine couche moins riche en fluor en surface. Cela suggère une différence notable dans la présence de fluor entre les deux configurations expérimentales. Une possible explication de cette augmentation de la présence de fluor dans les échantillons exposés au plasma est la proximité de l'échantillon par rapport à la source de plasma. En plaçant l'échantillon 10 cm plus près de la source, il est exposé à une quantité plus importante de fluor provenant du plasma, ce qui entraîne une concentration

plus élevée de fluor détectée dans le matériau. Cette observation souligne l'impact de la distance par rapport à la source de plasma sur la présence de fluor.

Les profils d'oxygène de la Figure 109 (c), révèlent la présence de l'oxygène à travers toute la couche de GaN dans tous les échantillons. Nous pouvons remarquer que l'oxygène est davantage marqué à la surface des échantillons du GaN gravés sur une épaisseur de 8 nm, et qu'il est également présent en faible quantité au-delà de cette profondeur. La similarité de la présence de l'oxygène sur 8 nm de la surface avec celle du fluor suggère la possibilité d'une réaction du fluor, le gallium et l'oxygène, conduisant à la formation de composés tels que GaF_xO_y . Une autre possibilité est le dépôt d'autres matériaux présents dans le réacteur (comme l'alumine).

Les profils de CN et de C des Figure 109 (d) et (e), respectivement, révèlent la présence de carbone en surface de la couche de GaN, observée sur les premiers nanomètres et ce, dans tous les échantillons. Après la gravure, nous constatons une augmentation de la concentration de carbone en surface, comme indiqué dans la Figure 109 (d), tandis que cette concentration diminue en profondeur, avec des valeurs inférieures à celle observée dans l'échantillon de référence. Les profils de S de la Figure 109 (f) confirment la présence de soufre à la surface des échantillons gravés, avec des concentrations plus élevées s'étendant jusqu'à une profondeur de 50 nm, en particulier pour le cas de SF_6 à 1500 W.

Les profils ToF-SIMS de l'oxygène mettent en évidence la formation et le dépôt d'une fine couche d'oxyde à la surface des échantillons traités d'une épaisseur de 8 nm. Cette couche est composée de soufre et d'aluminium. En examinant les profils de AlO (Figure 109 (g)) et de AlN (Figure 109 (h)), nous pouvons supposer que ce composé correspond très probablement un oxy-fluorure, comme le suggèrent les analyses XPS (voir la section suivante 4.3.3.2.). Les principales sources d'oxygène et d'aluminium, respectivement, sont l'air ambiant (post-gravure) et le tube d'alumine qui constitue la source plasma. Il est probable que le tube d'alumine ait été gravé par le plasma de SF_6 , et en raison de la proximité de l'échantillon par rapport à la source plasma, le dépôt de ce composé s'est produit plus facilement.

L'aspect autolimitant du procédé ALE dans la deuxième configuration peut être lié, en partie, au dépôt de la couche d'oxy-fluorure d'aluminium à la surface des échantillons. Cependant, nos études sur le plasma d'argon ont démontré que les ions d'argon générés lors de l'étape de retrait du procédé n'ont pas suffisamment d'énergie pour pulvériser le GaN sous-jacent. Cela permet le caractère autolimitant du procédé, offrant ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur de la couche gravée.

4.3.3.2. Analyses XPS

Pour comprendre les mécanismes de gravure intervenant lors du procédé ALE dans des plasmas SF₆/Ar, des études XPS ont été réalisées sur chaque étape du cycle. Des analyses XPS ex-situ et in-situ ont été effectuées pour examiner les compositions chimiques des échantillons non structurés de GaN/Si.

Pour l'étude XPS ex-situ, une source monochromatique Al K α a été utilisée, bien que cela présente l'inconvénient du décalage des pics Auger du gallium sur le pic N 1s, rendant la quantification de la composition chimique complexe. Pour contourner ce problème, une source Mg K α a été utilisée pour l'étude XPS in-situ. Cependant, celle-ci est non monochromatique et crée des pics satellites à côté des pics principaux.

Cette étude vise à analyser la surface et déterminer sa composition chimique sur quelques nanomètres de profondeur après l'exposition aux plasmas de SF₆ et d'argon. Son objectif est de comprendre l'impact de ces plasmas sur la surface de GaN au cours du procédé ALE. Plus précisément, la surface de GaN est examinée dans deux cas de figures principaux : après la dernière étape de modification (fluoration) du procédé ALE d'une part, et après la dernière étape de retrait (sous bombardement d'ions Ar⁺), suivant ainsi une approche similaire aux analyses ToF-SIMS.

A. Analyses XPS ex-situ

Pour l'étude XPS ex-situ, des analyses ont été effectuées pour les deux configurations préalablement étudiées pour la gravure ALE du GaN. Ces expériences ont également été réalisées par Science et Surface, partenaire du projet de recherche Nano2022. Les surfaces de GaN ont été analysées après des procédés ALE de 30 cycles, se terminant soit par une étape de fluoration, soit par une étape de retrait.

Le Tableau 9 présente les paramètres plasma utilisés lors des deux cycles constituant le procédé ALE pour chaque configuration.

		Plasma de SF ₆	Plasma d'argon
Configuration 1: Faible flux ionique	Débit (sccm)	100	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	1200
	Tension de bias (V)	0	<u>20 et 40</u>
	Position porte-substrat	Basse (20 cm de la source plasma)	
Configuration 2: Fort flux ionique	Débit (sccm)	75	50
	Durée (s)	10	30
	Puissance ICP (W)	1200	<u>1200; 1500; 2500</u>
	Tension de bias (V)	0	10
	Position porte-substrat	Haute (10 cm de la source plasma)	
	Pression de travail (Pa)	3	
	Température de substrat (°C)	5	

Tableau 9 : Conditions expérimentales utilisées lors des étapes de chaque cycle ALE dans les deux configurations pour les analyses XPS ex-situ.

a. Configuration à faible flux ionique

L'effet de la tension d'auto-polarisation sur le retrait de la couche modifiée lors de la fluoration a été analysé par XPS ex-situ après des procédés ALE de 30 cycles se terminant par le plasma de SF₆ ou le plasma d'argon avec des tensions de bias de 20 V et 40 V. La Figure 110 représente les spectres Ga 2p₃, N 1s, F 1s, Al 2p et O 1s des échantillons GaN avant et après gravure en procédé ALE par les plasmas de SF₆ et d'argon à différentes tensions d'auto-polarisation. Les spectres " 20 V- SF₆ " et " 40 V- SF₆ " correspondent à des procédés ALE dans lesquels l'étape de retrait a été réalisée à 20 V et 40 V, respectivement, et la dernière étape est celle du plasma de SF₆. Les spectres " 20 V- Ar " et " 40 V- Ar " représentent des procédés ALE complets dans lesquels l'étape de retrait a été réalisée à 20 V et 40 V, respectivement.

Le pic Ga 2p₃ pour l'échantillon de GaN de référence non gravé est centré à 1117,3 eV. Après le procédé de gravure, que ce soit après le plasma de SF₆ ou celui d'argon avec une tension de bias de 20 V ou 40 V, ce pic a été légèrement décalé à environ 1117,8 eV, indiquant la présence d'une forme oxyde de gallium. L'intensité du pic Ga 2p₃ a diminué après les procédés ALE. Cette diminution peut être attribuée à la déplétion de l'azote dans la structure de GaN, ce qui a entraîné le décalage vers des énergies de liaison plus élevées. Cette diminution de l'intensité est probablement due à la présence d'un dépôt plus épais sur la surface du GaN, particulièrement à 20 V, où la couche déposée est plus épaisse en raison de la faible pulvérisation à cette tension d'auto-polarisation.

De plus, la diminution de l'intensité a été plus prononcée pour les deux procédés ALE à 20 V par rapport à ceux réalisés à 40 V. L'intensité constatée dans le cas des procédés à 40 V peut

s'expliquer par le fait qu'à cette tension d'auto-polarisation, la couche modifiée est retirée davantage, révélant ainsi les couches de GaN sous-jacents.

Dans les spectres N 1s et Ga LMM des échantillons de référence GaN ainsi que ceux après les procédés de gravure ALE à 20 V et 40 V, les pics N 1s et Ga LMM ont été observés à des énergies de 396,8 eV, 395,4 eV et 391,7 eV, respectivement. Comme expliqué dans le chapitre 2, la déconvolution de ces pics n'est pas facile et peut conduire à des résultats erronés. Cependant, une différence notable réside dans l'intensité des pics N 1s et Ga LMM, qui diminue après les procédés ALE. Cette diminution de l'intensité a été plus prononcée pour les deux procédés ALE à 20 V par rapport à ceux réalisés à 40 V, ce qui est cohérent avec les observations précédentes concernant le pic Ga 2p3.

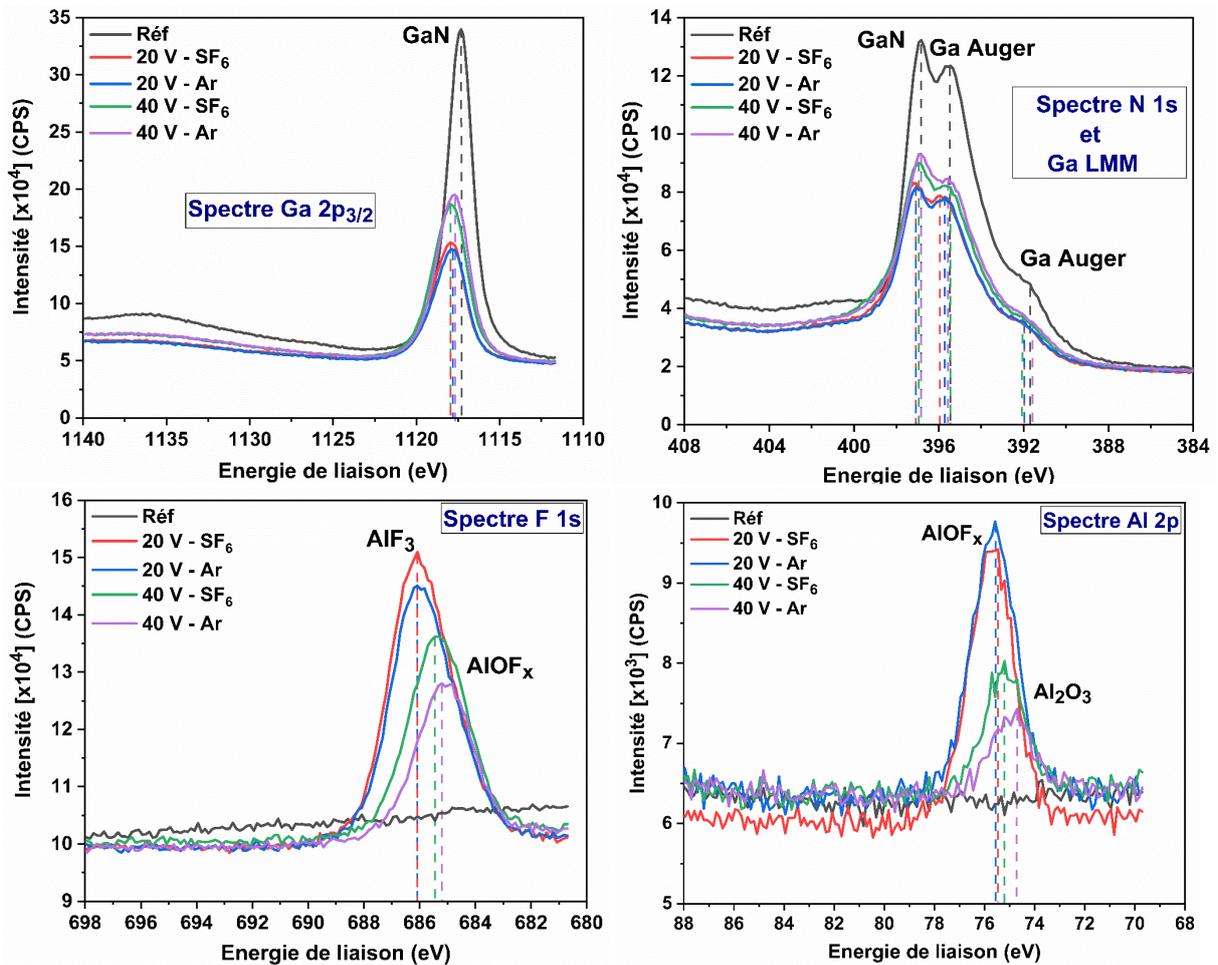
Après les procédés ALE, un pic F 1s apparaît dans tous les cas de figure, indiquant la présence de formes de fluorure d'aluminium, AlF_x et AlOF_x , en surface lors du procédé ALE. Sur les spectres des échantillons traités par le procédé ALE à 20 V utilisant le plasma de SF_6 et celui de l'argon, ce pic est situé à 686 eV. Cependant, pour les spectres des échantillons traités avec une tension de 40 V en utilisant SF_6 comme dernier plasma " 40 V- SF_6 " ou le plasma d'argon pour la dernière étape " 40 V- Ar ", il est identifié à environ 685,2 eV.

De plus, des pics Al 2p apparaissent suite à la gravure. Sur les spectres de " 20 V- SF_6 " et " 20 V- Ar ", le pic Al 2p est situé à 75,4 eV et il est autour de 74,7 eV sur les spectres à 40 V de tension de bias. Il est probable que ces pics correspondent à un mélange de formes fluorure et oxy-fluorure d'aluminium.

Il est important de noter que l'intensité des pics F 1s et Al 2p diminue de manière significative pour les procédés réalisés à une tension d'auto-polarisation de 40 V. Cette diminution d'intensité peut indiquer un retrait plus efficace du dépôt contenant des contaminants en aluminium dans ces conditions. De plus, l'intensité des pics F 1s et Al 2p diminue après le plasma d'argon avec bombardement ionique pour les deux tensions d'auto-polarisation, révélant ainsi le rôle primordial de l'étape de retrait. Les analyses ToF-SIMS effectuées sur ces mêmes échantillons, présentés dans la partie 4.3.3.1.B.a., ont également montré une diminution de la concentration de fluor en surface pour le procédé ALE à 40 V.

Le pic O 1s de l'oxygène est présent autour de 531,3 eV, ce qui correspond à une forme oxydée du gallium. Un épaulement a été détecté à 535,3 eV sur le spectre de l'échantillon de GaN non gravé. Cet épaulement a diminué fortement après la gravure ALE. L'intensité du pic O 1s a également diminué, particulièrement de manière significative pour le cas des procédés ALE à 20 V.

Il est important de noter que le bombardement ionique lors de l'étape de retrait n'a montré aucun impact sur la présence des espèces oxydées à la surface après le plasma de SF₆. Cependant, lorsqu'une tension d'auto-polarisation de 20 V a été appliquée, un retrait plus efficace des espèces oxydées de la surface a été observé. Cela suggère que la tension d'auto-polarisation peut jouer un rôle dans l'élimination des espèces oxydées mais son efficacité semble limitée pour le retrait de la couche modifiée du GaN. Il convient de noter que l'intensité du pic O 1s est plus élevée pour la tension d'auto-polarisation de 40 V. Cela peut être dû au fait que le bombardement d'ions Ar⁺ à 40 V permet de retirer la couche modifiée, ce qui facilite l'oxydation du GaN en surface.



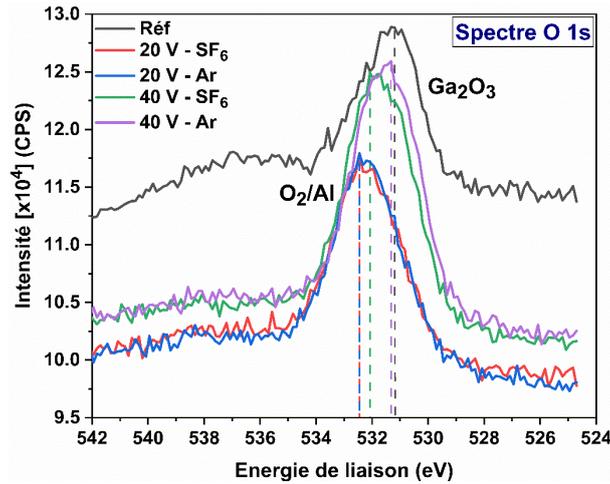


Figure 110 : Spectres Ga 2p₃, N 1s, F 1s, Al 2p et O 1s d'échantillons GaN avant gravure et après expositions à 30 cycles aux plasmas de SF₆ et d'argon à 20 V et 40 V (configuration faible flux ionique), obtenus par XPS ex-situ avec une source Al K α .

Ainsi, pour résumer, les analyses XPS réalisées sur les surfaces des échantillons de GaN ont montré que l'échantillon non gravé contenait majoritairement du GaN et présentait une faible oxydation de surface. En revanche, pour les échantillons traités, ces analyses ont révélé la présence de fluorures et/ou d'oxy-fluorures d'aluminium en surface, avec des concentrations plus élevées pour les échantillons de " 20 V-SF₆ " et " 20 V-Ar " par rapport aux échantillons de " 40 V-SF₆ " et " 40 V-Ar " .

La diminution de la concentration en fluor dans les cas "40 V-SF₆ " et "40 V-Ar " est principalement due à la gravure plus importante de la couche fluorée (modifiée) à une tension d'auto-polarisation de 40 V par rapport à 20 V. Cette couche du type AlOF_x est plus épaisse à 20 V et riche en fluor.

Ces observations confirment les résultats du scan en énergie de la gravure ALE pour cette configuration expérimentale à faible flux ionique. Il convient de souligner que pour les échantillons traités à 20 V, avant d'atteindre la fenêtre ALE, qui est entre 40 et 50 V, le retrait des espèces fluorés est incomplet, ce qui explique leur détection par XPS.

En ce qui concerne le rôle des plasmas d'argon et de SF₆, l'étape de retrait par plasma d'argon avec l'application de la tension de polarisation a démontré son efficacité. Cette étape permet de retirer la couche fluorée ainsi que les contaminants de type fluorures et/ou d'oxyfluorures d'aluminium en surface, et cette réduction est plus prononcée pour le cas de 40 V.

Par ailleurs, la présence d'aluminium sur les échantillons traités est probablement due à la gravure des parois en alumine (Al₂O₃) de la source plasma avec la chimie fluorée, ainsi qu'au redépôt d'aluminium sur les échantillons sous forme d'oxy-fluorures d'aluminium.

b. Configuration à fort flux ionique

Pour analyser la surface du GaN, sa composition chimique et comprendre les phénomènes qui se sont produits pendant et après la gravure ALE dans la configuration à fort flux ionique, nous avons réalisé des procédés ALE sur des échantillons GaN. Dans cette étude, nous avons apporté deux ajustements majeurs à nos conditions expérimentales. Tout d'abord, nous avons rapproché le porte-substrat de 10 cm de la source plasma. De plus, nous avons réduit la tension d'auto-polarisation à 10 V. Ensuite, nous avons exposé les échantillons à un plasma de SF₆, suivi d'un plasma d'argon. Seulement la puissance ICP du plasma d'argon a été variée à des valeurs de 1200 W, 1500 W et 2500 W, tandis que la puissance ICP du plasma de SF₆ est restée fixe à 1200 W.

Ces ajustements expérimentaux nous ont permis d'obtenir un fort flux ionique et des énergies ioniques appropriées, tout en contrôlant le bombardement ionique lors de ce procédé de gravure ALE.

La Figure 111 représente les spectres de Ga 2p₃, N 1s, F 1s, Al 2p et O 1s pour des échantillons GaN avant gravure, et après procédé ALE dans six cas de figure.

Les spectres " 1200 W-SF₆ ", " 1500 W-SF₆ " et " 2500 W-SF₆ " correspondent à des procédés ALE dans lesquels la dernière étape est un plasma de SF₆ et l'étape de retrait a été réalisée à 1200 W, 1500 W ou 2500 W respectivement. Les spectres "1200 W-Ar ", "1500 W-Ar " et " 2500 W- Ar " correspondent à des procédés ALE complets (dont la dernière étape est celle de retrait) dans lesquels l'étape de retrait a été effectuée à 1200 W, 1500 W et 2500 W respectivement. Il est important de noter que les spectres de Ga 2p₃, de N 1s et Ga LMM ne présentent pas les cas " 2500 W-SF₆ " et " 2500 W- Ar ", car le gallium et l'azote n'ont pas été détectés dans ces conditions.

Le spectre Ga 2p₃ obtenu pour l'échantillon GaN non gravé révèle un pic à 1117,7 eV, correspondant à la liaison Ga-N. Cependant, pour le cas "1200 W-Ar ", ce pic a été décalé à 1118,1 eV. Lorsque la puissance ICP appliquée augmente, comme dans le cas à 1500 W, l'intensité de ce pic diminue fortement jusqu'à sa disparition, indiquant que le gallium n'est plus présent à la surface des échantillons. Dans le cas de 2500 W, le gallium n'a pas été détecté, ce qui explique son absence dans le spectre de la Figure 111. Ces observations corroborent les résultats obtenus par ToF-SIMS dans la partie 4.3.3.1.B.b., où il a été démontré qu'un dépôt s'est formé à la surface, ce qui rend le GaN moins détectable puisqu'il se trouve en dessous de cette couche déposée.

Les résultats obtenus pour les spectres N 1s et Ga LMM montrent que les pics correspondants se situent respectivement à des énergies de 396,9 eV, 395,5 eV et 393,3 eV dans les spectres de la référence GaN et ceux du GaN après gravure. De plus, une forte diminution de l'intensité de ces pics est observée avec l'augmentation de la puissance ICP appliquée. Cela suggère que la concentration d'azote diminue à la surface des échantillons de GaN après gravure, ce qui pourrait être le résultat d'une déplétion de l'azote, potentiellement due à la présence de la couche AlF_x. Cependant, il convient de noter que la différence entre les spectres obtenus après l'étape SF₆ et ceux du procédé ALE complet est peu significative. L'absence de détection de l'azote dans les procédés à 2500 W confirme que la couche de GaN est recouverte par un dépôt ou une autre couche composée d'un autre matériau différent du GaN.

Après l'exposition au plasma SF₆ dans les six procédés ALE, nous observons l'apparition de pics F 1s. Ces pics se trouvent à 686,6 eV pour les procédés de 1200 W et 1500 W, et à 686 eV et 685,6 eV pour les procédés de 2500 W de puissance ICP. De plus, des pics Al 2p apparaissent après la gravure. Dans les spectres des procédés à 1200 W et 1500 W, les pics Al 2p sont centrés entre 75,5 eV et 75,7 eV, indiquant la présence d'une forme d'oxyde d'aluminium. Dans les spectres des procédés ALE à 2500 W, le pic Al 2p est situé à 75 eV, suggérant la présence de produits combinant des formes d'oxydes d'aluminium tels que AlO_x et Al₂O₃.

Ces observations confirment la présence d'un dépôt en surface contenant de l'oxygène, de l'aluminium et du fluor, ce qui explique l'absence de détection du GaN. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues par ToF-SIMS.

Le spectre d'oxygène du GaN de référence révèle un pic O 1s aux environs de 532,1 eV, correspondant à une forme oxydée du gallium. Pour le GaN gravé à des puissances ICP de 1200 W et 1500 W, les spectres révèlent des pics O 1s entre 532,2 eV et 532,5 eV. À une puissance plus élevée de 2500 W, le pic O 1s est décalé vers 530,8 eV. Cela indique la présence d'une forme d'oxyde d'aluminium sur la surface du GaN après les procédés de gravure. L'intensité du pic O 1s diminue à mesure que la puissance ICP augmente, que ce soit après le dernier plasma de SF₆ d'un procédé ALE ou après le plasma d'argon. L'utilisation d'un plasma d'argon avec une tension d'auto-polarisation de 10 V a entraîné une légère diminution de l'intensité du pic O 1s et donc d'espèces oxydées, et cela pour les trois puissance ICP.

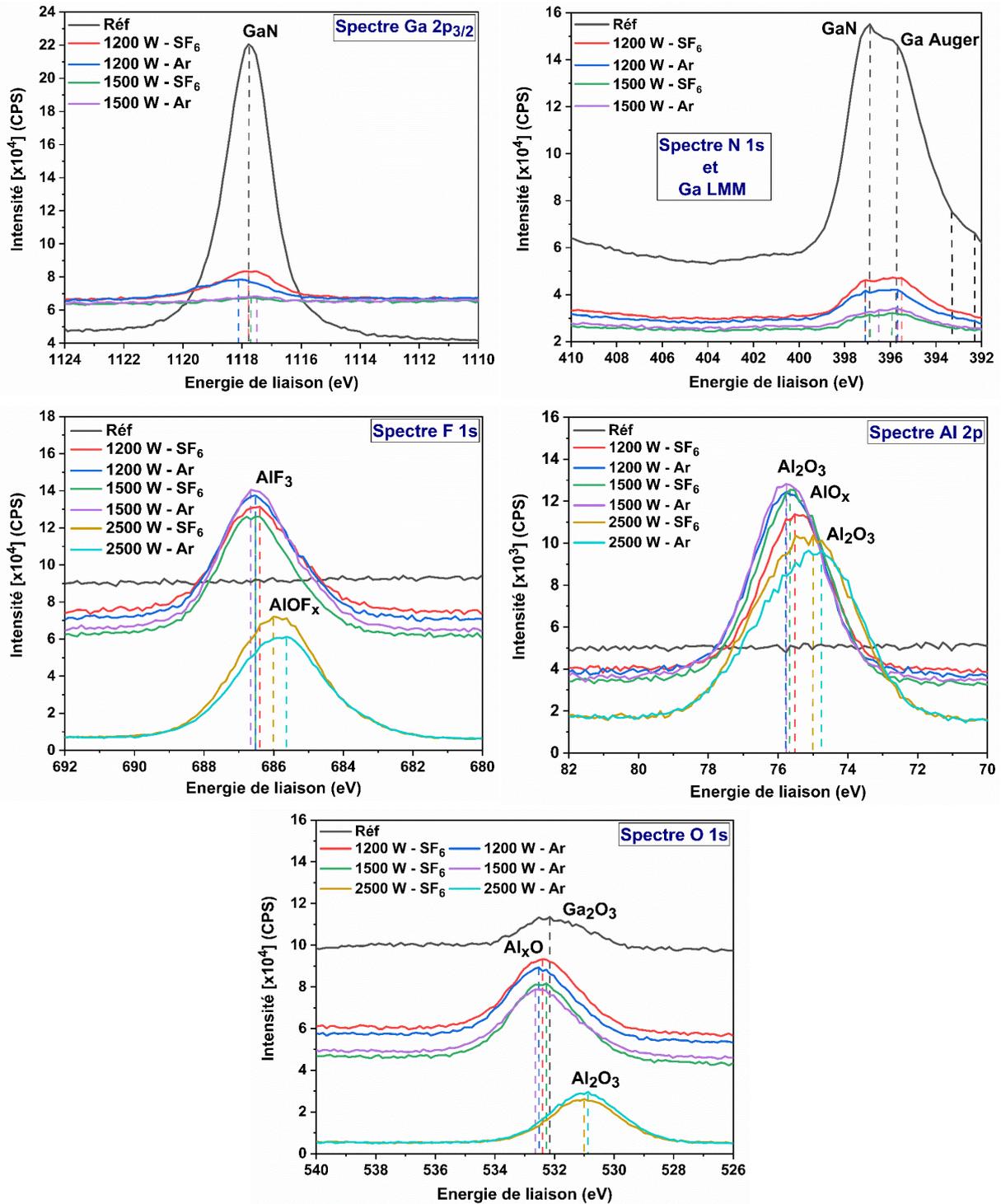


Figure 111 : Spectres Ga 2p_{3/2}, N 1s, F 1s, Al 2p et O 1s d'échantillons GaN avant gravure, et après expositions à 30 cycles aux plasmas de SF₆ et d'argon à 1200 W, 1500 W et 2500 W pour une tension de biais de 10 V (configuration à fort flux ionique), obtenus par XPS ex-situ avec une source Al K α .

Les analyses XPS effectuées sur la surface des échantillons de GaN ont révélé la présence de composés fluorés tels que le fluorure et/ou d'oxyfluorure de gallium sur les échantillons traités à 1200 W et 1500 W. Cependant, la couche de GaN n'a pas été détectée sur les échantillons traités à 2500 W. A la place, une couche de fluorure et/ou d'oxyfluorure

d'aluminium a été observée pour ces échantillons. Cette observation suggère que la formation de cette couche est probablement due à la gravure des parois en alumine (Al_2O_3) de la source plasma par le plasma de SF_6 , ainsi qu'au redépôt d'aluminium sur ces échantillons, formant une couche d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres.

Un profil en profondeur XPS a été établi en réalisant des étapes successives d'acquisition et d'abrasion ionique sur un échantillon de GaN préalablement soumis à 30 cycles du procédé ALE à une température de $-100\text{ }^\circ\text{C}$. L'objectif de ce procédé à $-100\text{ }^\circ\text{C}$ était d'étudier l'effet des températures cryogéniques sur la gravure ALE du GaN, ainsi que sur la diffusion du fluor.

Le procédé ALE réalisé consistait en une étape de modification de 10 secondes par un plasma de SF_6 à une puissance ICP de 1200 W, suivie d'une étape de retrait de 30 secondes utilisant un plasma d'argon à une puissance ICP de 2500 W et une tension d'auto-polarisation d'environ 10 V. Les étapes de modification et retrait ont été séparées par des étapes de purge de 10 secondes.

La Figure 112 présente les profils de concentration en fonction de la durée d'érosion pour les éléments GaN, N, F, Al, O et C. Nous constatons que jusqu'à une durée d'érosion de 7 minutes, ce qui équivaut à environ 27 nm en profondeur, le GaN n'est pas identifiable. En revanche, le fluor, l'aluminium et l'oxygène présentent des concentrations d'environ 70 % at, 25 % at et 10 % at, respectivement sur cette profondeur. Ce résultat confirme la présence d'une couche superficielle d'oxy-fluorures d'aluminium sur l'échantillon de GaN. De plus, l'absence de fluor dans la couche de GaN suggère la possibilité que le fluor ne puisse pas se diffuser à des températures cryogéniques.

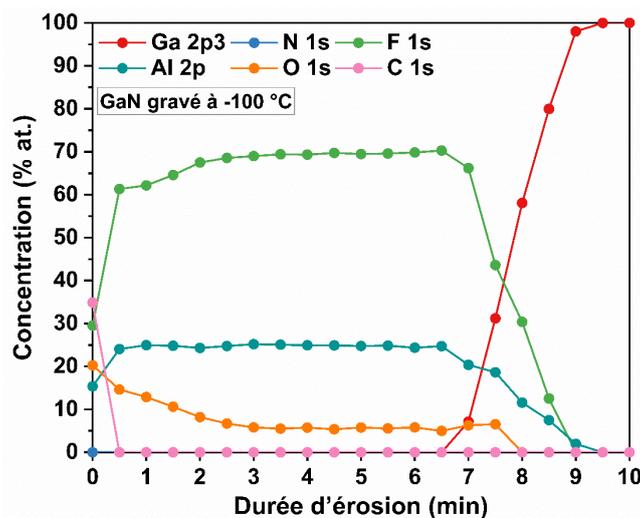


Figure 112 : Profils de concentration en fonction de la profondeur érodée pour les éléments Ga 2p, N 1s, F 1s, Al 2p, O 1s et C 1s. d'un échantillon GaN après expositions à 30 cycles aux plasmas de SF_6 et d'argon (configuration à fort flux ionique). Plasma d'argon (2500 W, 10 V, 3 Pa) à une température de $-100\text{ }^\circ\text{C}$, obtenus par XPS ex-situ avec une source Al $K\alpha$.

Il est intéressant de noter que la présence de GaF_x est plus marquée lorsque les gravures sont réalisées à 1200 W et 1500 W. L'étape de retrait dans le procédé a démontré son efficacité dans la réduction de la quantité de la couche modifiée, ce qui se manifeste par une diminution de l'intensité du pic correspondant. Cette diminution est plus prononcée pour la puissance de 1500 W par rapport à celle de 1200 W, mettant en évidence le rôle de la puissance ICP et du flux ionique dans la gravure ALE.

L'augmentation de la puissance ICP entraîne une gravure des parois en alumine, avec un redépôt de ces produits de gravure sur l'échantillon de GaN. La position du porte-substrat a également une influence significative, notamment lorsque le porte-substrat est plus proche de la source, augmentant ainsi l'épaisseur du dépôt avec la puissance ICP. Par exemple, en comparant le cas de 1200 W dans la configuration à faible flux (porte-substrat en position basse) et le cas de 1200 W dans la configuration proche de la source (porte-substrat en position haute), nous observons un redépôt d'aluminium sur les échantillons. Cependant, il est important de noter que ce redépôt est moins prononcé dans la configuration à faible flux ionique (1200 W – position basse).

Il est probable que l'aspect autolimitant du procédé ALE dans cette configuration s'explique par le fait qu'une couche d'oxy-fluorure est formée couvrant ainsi la surface des échantillons. Cette couche agit comme une barrière, limitant la réaction de gravure et empêchant la pulvérisation du GaN sous-jacent.

B. Analyses XPS In-situ

Pour l'étude XPS in-situ, nous avons effectué un procédé ALE du GaN dans le réacteur Alcatel de l'IMN, à température ambiante en maintenant une pression de 3 Pa. L'objectif était de reproduire les conditions expérimentales précédemment utilisées dans le procédé ALE en configuration à fort flux ionique. Cependant, il est important de souligner que l'équipement utilisé présente des différences par rapport à celui de l'étude antérieure. Ce réacteur est équipé d'une source ICP à tube d'alumine, alimentée par un générateur RF dont la puissance maximale est de 1500 W, et d'un porte-substrat à polarisation RF situé à une distance de 170 mm de la source plasma dans la chambre de diffusion. Afin de nous rapprocher autant que possible des conditions expérimentales cibles, nous avons sélectionné les paramètres les plus similaires à notre réacteur, tout en tenant compte des spécificités propres à l'équipement de l'IMN.

Le procédé ALE que nous avons réalisé consistait en une étape de modification de 10 secondes par un plasma de SF_6 à une puissance ICP 1200 W, suivie d'une étape de retrait de 30 secondes utilisant un plasma d'argon à une puissance ICP de 1500 W et une tension d'auto-polarisation d'environ 15 V.

Les étapes de modification et retrait ont été systématiquement séparées par des étapes de purge d'environ 30 secondes, utilisant un flux d'argon. Ces paramètres ont été sélectionnés en fonction des spécificités de l'équipement Alcatel de l'IMN utilisé dans notre étude. Le procédé ALE, qui se termine par l'étape de fluoration, a été réalisé pour 10 cycles, tandis que le procédé ALE complet a été effectué pour 15 cycles. Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'une source non monochromatique de Mg.

La Figure 113 représente les spectres Ga 2p₃, N 1s, F 1s, Al 2p, O 1s et Ga 3d des échantillons GaN avant gravure et après procédé ALE, terminé soit par un plasma de SF₆, soit par un plasma d'argon à une puissance ICP de 1500 W. Ainsi, les spectres dénommés "1500 W- SF₆" correspondent au procédé ALE dans lequel l'étape de retrait a été réalisée à 1500 W et à une tension de bias de 15 V, et la dernière étape est celle du plasma de SF₆. Les spectres "1500 W- Ar" représentent le procédé ALE complet dans lequel l'étape de retrait a été réalisée à 1500 W et à une tension d'auto-polarisation de 15 V.

Les spectres de Ga 2p_{3/2}, F 1s, O 1s, et Ga 3d obtenus avec cette source non monochromatique présentent des pics supplémentaires par rapport aux spectres obtenus avec la source monochromatique Al K α (XPS ex-situ). Ces pics sont appelés « pics satellites » et résultent de l'excitation avec différentes énergies de rayons X. Les pics satellites se manifestent fréquemment lors de l'utilisation d'une source non monochromatique. Plus précisément, les pics satellites les spectres dans nos spectres de Ga 2p_{3/2}, F 1s, O 1s, et Ga 3d se situent respectivement dans les plages d'énergie [1106, 1112] eV, [674, 682] eV, [518, 526] eV et [2, 14] eV.

Le spectre Ga 2p₃ obtenu pour l'échantillon de GaN non gravé présente un pic à 1118,5 eV. Lorsque la gravure est réalisée à 1500 W, ce pic se décale à 1120,5 eV, ce qui suggère ainsi la présence d'une forme de fluorure de gallium. Cependant, après le procédé ALE, nous constatons une diminution significative de l'intensité du pic. Plus précisément, après l'exposition au plasma de SF₆, le pic subit un décalage et son intensité diminue considérablement. Cependant, l'exposition ultérieure au plasma d'argon permet une légère augmentation de l'intensité et un rapprochement du pic vers sa valeur initiale.

Cette évolution du pic suggère que le procédé de gravure a entraîné la diminution de la concentration d'oxyde de gallium à la surface de l'échantillon, qui provient principalement de l'exposition à l'air ambiant. De plus, la diminution de l'intensité suggère une réduction de cette couche d'oxyde de gallium présent sur la surface de l'échantillon. Cette diminution d'intensité peut être associée au retrait d'oxyde de gallium lors de la gravure par procédé ALE, ce qui indique une amélioration de la pureté de la surface de l'échantillon de GaN.

Le pic N 1s initial est observé à 398,2 eV pour l'échantillon de GaN non gravé. Après les procédés ALE, ce pic a été légèrement déplacé vers une énergie de 397,9 eV. La présence de ce pic indique la détection de la couche de GaN à la surface. Cependant, suite à l'exposition au procédé se terminant par le plasma de SF₆, l'intensité de ce pic a fortement diminué. Par la suite, l'exposition au plasma d'argon a permis une légère augmentation de l'intensité de ce pic. Cette diminution de l'intensité du pic N-Ga suggère une réduction de la quantité de GaN à la surface et la possibilité de la formation d'autres composés, tels que GaF_x par exemple.

Après l'exposition au plasma SF₆ lors des deux procédés, nous constatons l'apparition de pics F 1s. Dans le procédé ALE se terminant par le plasma de SF₆, ce pic est détecté à 687.6 eV, et à 686.8 eV pour le procédé ALE complet (se terminant par le plasma d'argon). Cette observation suggère la présence d'une couche de fluorure de gallium et/ ou de fluorure d'aluminium. L'intensité du pic diminue légèrement après le plasma d'argon, ce qui indique le retrait de cette couche de GaF₃/AlF₃.

En ce qui concerne les spectres de Al 2p, après les procédés de gravure, nous observons l'apparition de pics Al 2p. Après l'exposition au plasma d'argon, ces pics Al 2p, précédemment détectés aux alentours de 77,4 eV et 68 eV dans les spectres SF₆, se déplacent légèrement vers 77 eV et 68,4 eV. Ce résultat suggère fortement la présence de composés tels que des fluorures et des oxy-fluorures d'aluminium. De plus, l'intensité du pic diminue légèrement après l'exposition au plasma d'argon, ce qui indique probablement l'élimination de cette couche composée de fluorure et oxy-fluorure d'aluminium. Le réacteur Alcatel (IMN) est également composé d'une source plasma avec des parois en alumine qui se grave avec le plasma de SF₆, cela explique l'apparition des composés à base d'aluminium sur les échantillons.

Pour l'échantillon de référence, le spectre de l'oxygène révèle un pic O 1s à environ 532,7 eV, ce qui suggère la présence de l'oxyde de gallium. Après l'exposition au SF₆ et au plasma d'argon, ce pic est décalé vers des valeurs de 534 eV et 533 eV respectivement, avec des intensités plus faibles, en particulier après le plasma de SF₆. Cela correspond au phénomène de l'oxydation d'azote sur l'aluminium déposé. De plus, nous constatons que ce phénomène d'oxydation est moins prononcé en in-situ, car l'intensité des pics de O 1s est plus faible en in-situ par rapport à l'étude en ex-situ. Cela démontre l'un des avantages de l'XPS in-situ, qui réside dans le contrôle de l'environnement d'analyse et, par conséquent, dans la réduction des contaminants créés au contact de l'air ambiant.

Les spectres Ga 3d présentent des pics à 20,6 eV et 17 eV, qui correspondent respectivement à des oxydes de gallium et du nitrure de gallium (GaN). De plus, l'intensité du pic diminue légèrement après l'exposition au plasma de SF₆ avec l'apparition d'un pic à 23 eV

correspondant à GaF_x . Cependant, l'exposition au plasma d'argon entraîne une légère augmentation du pic du Ga_2O_3 , ce qui est également observé pour le pic Ga_2O_3 dans les spectres de l'oxygène.

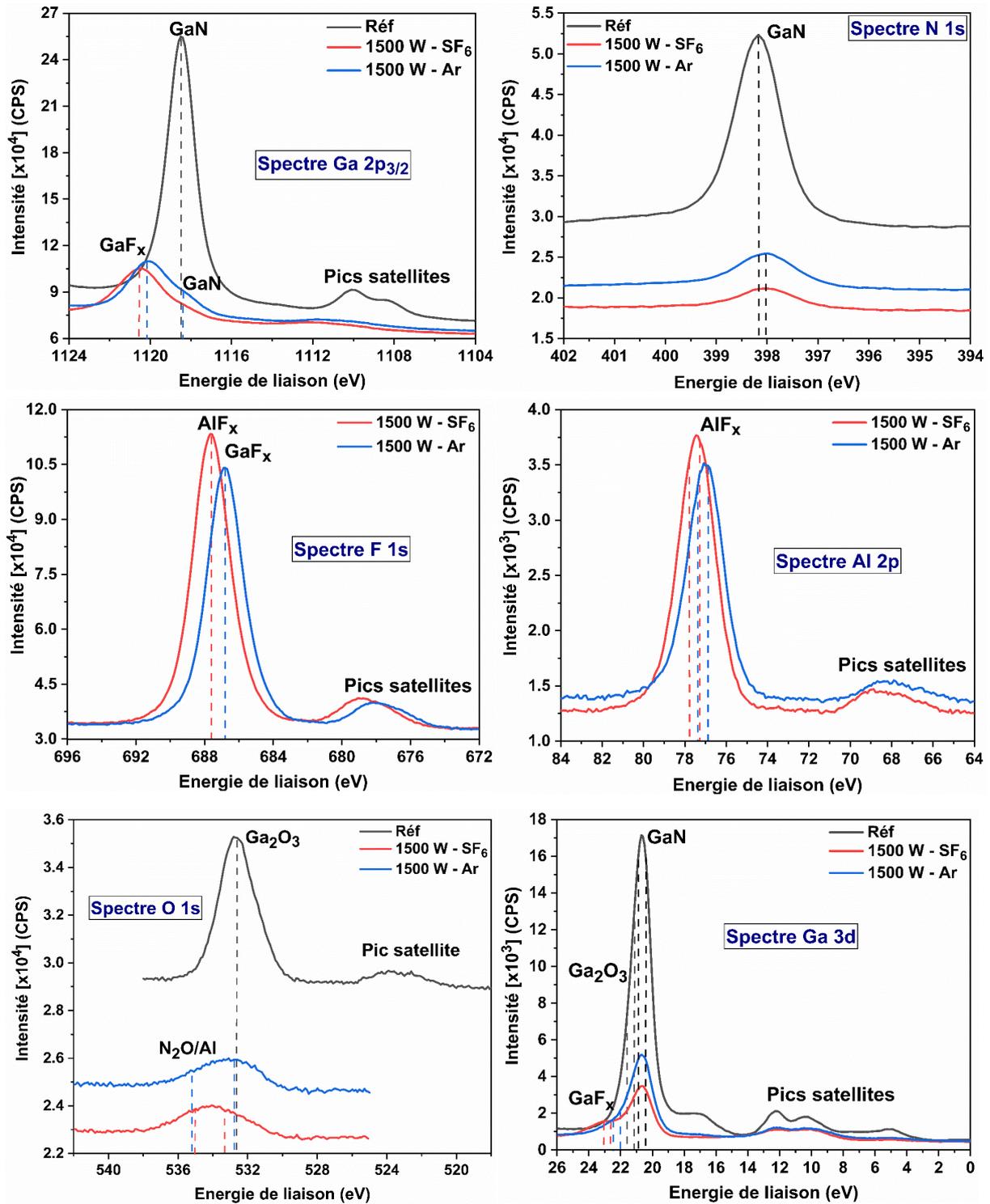


Figure 113 : Spectres Ga 2p_{3/2}, N 1s, F 1s, Al 2p, O 1s et Ga 3d d'échantillons GaN avant gravure, et après le procédé ALE se terminant par les plasmas de SF_6 ou d'argon à 1500 W pour une tension de bias de ≈ 15 V, obtenus par XPS in-situ avec une source Mg.

Pour récapituler, l'échantillon de GaN non gravé présente une composition principalement constituée de gallium et d'azote, avec une légère oxydation de surface. En revanche, les analyses in-situ des échantillons gravés ont révélé la présence de fluorures et/ou d'oxy-fluorures (de gallium et/ou d'aluminium) à la surface, avec des concentrations légèrement supérieures pour l'échantillon "1500 W- SF₆" par rapport à l'échantillon " 1500 W- Ar ".

Le plasma de SF₆ a conduit à la formation d'une couche de GaN fluorée, tandis que la pulvérisation des parois en alumine de la source plasma a entraîné le dépôt de composés d'aluminium. Par la suite, cette couche fluorée, contenant également des composés de type AlF, a été pulvérisée par bombardement ionique sous plasma d'argon, réduisant ainsi la concentration en fluor et de l'aluminium dans le cas "1500 W- Ar ".

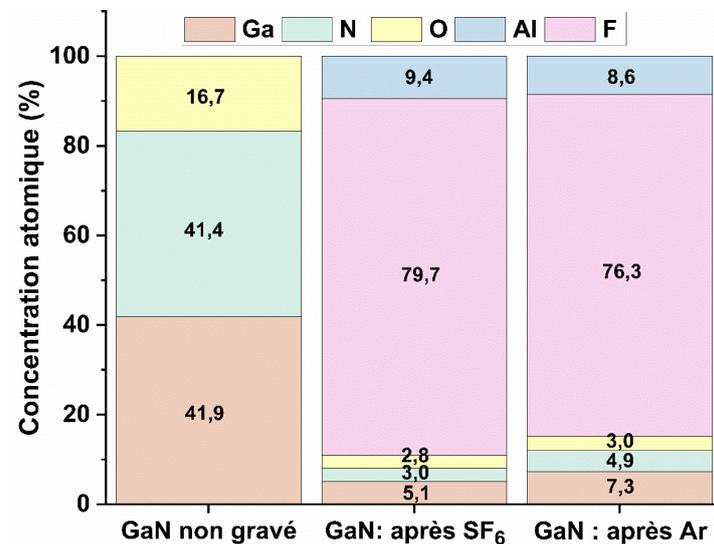


Figure 114 : Concentrations atomiques des échantillons de GaN avant gravure, après 10 cycles de ALE (arrêt en SF₆) et après 15 cycle du procédé ALE complet (arrêt en argon), mesurées par XPS in-situ avec une source Mg. (plasma d'argon à une puissance ICP de 1500 W et à une tension d'auto-polarisation de ≈ 15 V)

La Figure 114 présente les concentrations atomiques, calculées à partir des intensités des spectres présentés ci-dessus. Avant le procédé de gravure, l'échantillon GaN de référence présente une concentration d'environ 41,9 % en gallium et d'environ 41,4 % en azote. Une concentration d'oxygène de 16,7 % indique une oxydation de la surface du GaN.

Après 10 cycles ALE réalisés avec un plasma d'argon à une puissance de 1500 W, où le procédé a été arrêté avant la dernière étape de retrait, la concentration de fluor apparaît prédominante à 79,7 %, et les concentrations en gallium et en azote diminuent considérablement pour atteindre respectivement 5,1 % et 3 %. La concentration d'oxygène diminue également de 16,7 % avant la gravure à 2,6 %. Par ailleurs, la concentration d'aluminium provenant des parois de la source est de 9,4 %.

Suite à l'étape de retrait par bombardement ionique Ar^+ , la concentration en fluor a légèrement diminué, mais demeure très élevée à environ 76,3 %, alors que les concentrations en gallium et en azote ont légèrement augmenté. La concentration en oxygène reste pratiquement équivalente à celle obtenue après 10 cycles avec la fluoration en dernière étape. Quant à la concentration en aluminium, elle diminue légèrement pour atteindre 8,6 %.

Les analyses ToF-SIMS et XPS ex-situ dans la première configuration ont révélé la présence de fluor en surface, suggérant la formation de composés fluorés de type GaF_x et d'oxy-fluorures de gallium et/ou d'aluminium, ainsi qu'une réduction de l'oxydation. Une augmentation de la tension d'auto-polarisation à 40 V a entraîné une diminution de la concentration en fluor, suggérant une meilleure efficacité du retrait de la couche modifiée à cette tension. Dans la deuxième configuration, les analyses ToF-SIMS et XPS (ex-situ et in-situ) ont montré la formation d'une couche d'oxy-fluorure d'aluminium suite à la gravure des parois de la source plasma. Les analyses XPS in-situ de la quantification de la composition chimique ont confirmé une concentration prédominante de fluor après le procédé de gravure ALE, avec des concentrations réduites de gallium, d'azote et d'oxygène. L'étape de retrait par bombardement ionique Ar^+ a démontré une légère réduction de la concentration en fluor et une légère augmentation des concentrations de gallium et d'azote en surface.

4.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la gravure en couche atomique du GaN en chimie chlorée d'une petite partie et en chimie fluorée d'une manière plus poussée. Nous avons initialement exploré l'effet de certains paramètres plasma, tels que la proportion de Cl_2 , la tension d'auto-polarisation et la pression sur la gravure ALE du GaN par chimie chlorée dans le réacteur Corial 200 IL. Ce procédé se caractérise par une série d'étapes où la surface est modifiée à l'aide d'un plasma, suivie d'une étape de retrait sélectif par bombardement ionique. Ces étapes sont répétées de manière itérative pour obtenir une modification précise et un retrait contrôlé de la surface du GaN.

Lors du procédé ALE en chimie chlorée, l'analyse du scan en énergie a révélé une fenêtre ALE très étroite de 30 à 40 V de tension d'auto-polarisation. Dans cette plage, l'EPC est quasi constant, d'environ 0,4 nm/cycle, correspondant à environ une monocouche de GaN. Ces résultats ont été obtenus en utilisant un mélange de plasma de Cl_2 et d'argon pour l'étape de modification, suivie d'une étape de plasma d'argon seul pour le retrait par bombardement ionique. Il a été observé que l'EPC augmente en fonction de la puissance ICP appliquée pendant l'étape de chloration, tandis qu'il diminue légèrement avec l'augmentation de la pression.

La chimie chlorée a été largement étudiée dans la littérature et a montré des résultats prometteurs, ce qui a également été constaté dans notre étude préliminaire. Cependant, afin d'approfondir notre compréhension de la gravure ALE du GaN, nous avons décidé d'explorer une approche peu investiguée, à savoir la chimie fluorée. Cette approche offre la possibilité d'obtenir une gravure ALE plus contrôlée de la couche du GaN, grâce à aux composés peu volatils de type GaF_x .

Cette étude plus approfondie du procédé la gravure ALE du GaN a été menée dans un réacteur ICP Alcatel A601-E. Dans cette chimie, l'étape de modification du procédé ALE a été réalisée avec un plasma de SF_6 , suivie de l'étape de retrait effectuée avec bombardement ionique dans un plasma d'argon. Au cours de ce travail, nous avons exploré deux configurations différentes : une configuration à faible flux ionique et une configuration à fort flux ionique. L'objectif était de déterminer les conditions optimales pour la gravure du GaN, en évaluant les différentes caractéristiques du procédé ALE, telles que le scan d'énergie, la synergie et l'autolimitation du procédé, ainsi que l'influence d'autres paramètres tels que la puissance ICP et la pression sur l'épaisseur gravée par cycle (EPC) et la rugosité de surface.

Dans la configuration à faible flux ionique, une épaisseur de 0,4 nm par cycle, ce qui correspond à moins d'une monocouche de GaN, a été gravé pour une tension d'auto-polarisation comprise entre 40 et 50 V. Cependant, une faible synergie de 35% a été obtenue due à la pulvérisation excessive par des ions Ar^+ lors de l'étape de retrait. Les analyses ToF-SIMS et XPS ex-situ réalisées dans ces conditions ont permis de caractériser les mécanismes d'interaction plasma-surface. Ces analyses ont révélé la présence de fluor et une faible concentration d'aluminium en surface, suggérant la formation de composés fluorés de type GaF_x et d'oxy-fluorures d'aluminium, ainsi qu'une réduction de l'oxydation. L'application d'une tension d'auto-polarisation de 40 V a démontré une diminution de la concentration en fluor. Cette observation suggère une meilleure efficacité du retrait de la couche modifiée à cette tension, ce qui est cohérent avec la valeur de l'épaisseur gravée obtenue à cette tension. De plus, les analyses ToF-SIMS ont également révélé que le fluor ne se diffuse pas dans les couches sous-jacentes du GaN.

Comme nous l'avons détaillé dans ce chapitre, dans la configuration à fort flux ionique, l'énergie des ions Ar^+ a été maintenue en dessous du seuil de pulvérisation. Malgré l'absence de la fenêtre ALE, un EPC de l'ordre de 0,5 nm/cycle a été obtenu à une tension d'auto-polarisation de 10 V. De plus, le régime d'autolimitation a été atteint à la fois pour le plasma de SF_6 et le plasma d'argon et la synergie a été portée à 78% puisque quasiment aucune gravure ne s'est produite lorsque les deux plasmas ont été appliqués individuellement.

Les analyses ToF-SIMS et XPS (ex-situ et in-situ) réalisées dans ces conditions, ont révélé la formation d'une couche d'oxy-fluorure d'aluminium et/ou de gallium. Cette couche s'est formée suite à la gravure des parois en alumine (Al_2O_3) de la source plasma par le plasma de SF_6 . Il est possible que cette couche agisse comme une barrière, limitant la réaction de gravure et empêchant la pulvérisation du GaN sous-jacent, offrant ainsi un meilleur contrôle de l'épaisseur de la couche gravée. En outre, l'oxydation a été moins marquée pour les échantillons analysés en XPS in-situ par rapport aux analyses ex-situ.

Les analyses de la composition chimique réalisées par XPS in-situ ont révélé une concentration élevée du fluor après le procédé de gravure ALE, tandis que les concentrations de gallium, d'azote et d'oxygène ont été réduites. L'étape de retrait par bombardement ionique Ar^+ a démontré une légère diminution de la concentration en fluor et une légère augmentation des concentrations de gallium et d'azote en surface.

Il a également été démontré dans cette configuration que l'EPC augmente avec la puissance ICP appliquée pendant l'étape de retrait, tout en maintenant une tension d'auto-polarisation à 10 V. Ceci est notamment dû à l'augmentation la densité du plasma avec la puissance de la source. Les analyses ToF-SIMS ont révélé que la puissance ICP utilisée lors de l'étape de retrait a eu un impact sur la gravure des parois en alumine et par conséquent, sur l'épaisseur de cette couche d'oxy-fluorure d'aluminium déposée sur le GaN. En effet, l'épaisseur de cette couche a augmenté avec la puissance ICP, atteignant quelques dizaines de nanomètres pour une puissance de 2500 W.

Une étude de la pression de travail du procédé ALE a également été réalisée, montrant que l'EPC diminue à mesure que la pression augmente. A une pression de 1 Pa, un EPC d'environ 1 nm/cycle a été obtenu. Il est important de souligner qu'aucune analyse de la surface n'a été réalisée à la suite de cette étude de la pression.

En conclusion, notre étude a permis de mettre en évidence le mécanisme global du procédé ALE en combinant des résultats de diagnostics, des résultats de gravure ALE et des analyses de la surface par XPS et ToF-SIMS. À travers nos investigations, nous avons identifié que dans la configuration à fort flux, à une puissance ICP de 2500 W et une tension d'auto-polarisation de 10 V, une synergie et une autolimitation (SLE) appropriées sont observées. Cependant, il est important de noter que malgré ces observations positives, une couche d' Al_2O_3 relativement épaisse se forme, ce qui suscite des préoccupations pour les composants électroniques finaux. Par conséquent, des études supplémentaires seront sans doute nécessaires pour affiner le procédé ALE et s'affranchir de ce redépôt d'alumine

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet européen Nano2022-IPCEI en collaboration avec STMicroelectronics, Tours. L'objectif principal de ces travaux de thèse était le développement et l'optimisation d'un procédé de gravure couche atomique par couche atomique (ALE) du nitrure de gallium (GaN). Le GaN présente d'excellentes propriétés physiques, telles qu'une large bande interdite, une très bonne stabilité chimique, une excellente mobilité des électrons et une tension de claquage élevée.

Il est devenu un matériau prometteur pour la microélectronique de puissance et les applications optoélectroniques, remplaçant progressivement le silicium dans divers domaines. Lorsqu'il est épitaxié sur silicium, ce semi-conducteur devient intéressant pour la microélectronique de puissance. En revanche, le GaN sur saphir est plus performant pour des applications optoélectroniques.

L'un des dispositifs électroniques à haute puissance d'intérêt est le HEMT « normally-off ». Cependant, pour obtenir des HEMTs de meilleure qualité, il est essentiel de choisir un procédé de fabrication qui offre un contrôle et une grande précision. La technique de gravure par couche atomique ALE présente des avantages significatifs dans ce contexte, tels qu'un contrôle précis de l'épaisseur gravée, une surface lisse et uniforme, ainsi qu'une réduction des dommages aux propriétés physiques du matériau.

Dans notre procédé ALE, nous avons utilisé une chimie à base de fluor, ce qui représente une alternative à la chimie à base de chlore généralement employée dans les procédés de gravure du GaN, qu'ils soient continus ou ALE. La préférence pour la chimie chlorée est principalement liée à la volatilité des espèces chlorées, telles que le GaCl_3 , qui favorisent une gravure plus rapide. Cependant, notre choix de la chimie à base de fluor repose sur la non-volatilité des espèces fluorées résultant de la modification de la surface par un plasma fluoré, notamment le GaF_3 . Cette propriété de non-volatilité offre la possibilité d'une meilleure autolimitation du processus de gravure, ce qui est avantageux dans notre approche.

Cette thèse a été consacrée au développement et à l'optimisation de la gravure ALE du nitrure de gallium (GaN) en utilisant un plasma de SF_6 pour l'étape de modification et un plasma d'argon dans le cycle ALE. Le plasma d'argon, couramment utilisé pour l'étape de retrait dans différents procédés ALE, a été minutieusement analysé et caractérisé à l'aide de différents outils de diagnostic. L'objectif de cette analyse était de bien évaluer l'énergie des ions Ar^+ dans l'étape de retrait, afin d'optimiser le procédé par la suite. Nous n'avons pas entrepris d'étude sur le plasma de modification (SF_6), étant donné qu'il avait déjà fait l'objet d'une étude approfondie au préalable par notre équipe.

Les résultats de ces travaux de thèse sont présentés après une synthèse des éléments clés de la littérature concernant le GaN, mettant en évidence ses propriétés physiques et son rôle crucial dans les applications de haute puissance, notamment à travers les transistors à haute mobilité d'électrons (HEMT). Nous avons également souligné l'importance de la gravure ALE dans la fabrication de dispositifs HEMT, en particulier pour les applications de commutation de puissance.

Ensuite, nous avons décrit en détail les outils utilisés dans cette étude et présenté la théorie qui les accompagne. Ce préambule nous a permis de poser les bases nécessaires pour comprendre les résultats obtenus par la suite.

Les études menées dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'analyse et la caractérisation du plasma d'argon utilisé lors de l'étape de retrait dans le procédé ALE, ainsi que sur le développement et l'optimisation du procédé de gravure ALE du GaN en utilisant un plasma de SF₆ pour la modification. L'étude du plasma d'argon a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales pour le procédé de gravure ALE.

L'étude du plasma d'argon ainsi que la gravure ALE du GaN ont été menées pour deux configurations différentes : une configuration à faible flux ionique et une configuration à fort flux ionique. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus dans ces deux configurations afin de déterminer la plus optimale.

Pour la configuration basse, il est recommandé d'utiliser une tension d'auto-polarisation de 30 V avec une puissance de 1200 W, ou une tension de 20 V avec une puissance de 2500 W. La pression idéale se situe entre 1 Pa et 3 Pa. Ces conditions permettent d'obtenir des niveaux d'énergie, de flux ionique, et de densités ionique et électronique potentiellement adaptés au procédé de gravure ALE.

Quant à la configuration en position haute, la puissance optimale est de 2500 W avec une tension de 10 V, et la pression recommandée reste entre 1 et 3 Pa. Cette configuration présente des caractéristiques plasma plus favorables pour la gravure ALE du GaN, ce qui peut conduire à des résultats de gravure plus optimaux. En effet, le plasma présente une densité plus élevée, ainsi qu'un flux ionique plus important. De plus, l'énergie des ions Ar⁺ est autour de 40 eV, correspondant au seuil de pulvérisation du GaN par le plasma d'argon.

Une étude théorique par modélisation, en utilisant un model global 0D développé au LPP, a été réalisée par le post-doctorant Tinghui Zhang dans le but d'explorer le plasma au niveau de la source et comprendre ses mécanismes ainsi que ses différences avec le plasma dans la chambre de diffusion. Cette étude a révélé et confirmé les idées que la densité plasma est très

élevée au niveau de la source et qu'elle augmente d'une manière linéaire avec la puissance ICP, ainsi qu'avec la pression.

La gravure ALE du GaN, qui est l'objectif de cette thèse, a été étudiée en développant un nouveau procédé utilisant un plasma fluoré dans l'étape de modification du cycle ALE. Pour explorer différentes possibilités offertes par le réacteur Alcatel A601-E, notamment un porte-substrat mobile dans l'axe vertical, deux configurations différentes ont été explorées : une configuration à faible flux ionique, où le porte-substrat se trouve à une distance de 20 cm de la source plasma, et une configuration à fort flux ionique, où la distance porte-substrat – source est de 10 cm.

Dans la configuration à faible flux ionique, un EPC d'environ 0,4 nm/cycle a été obtenu pour une fenêtre ALE de 40 à 50 V. Cependant, la synergie n'était pas assez élevée pour un procédé ALE, cela est dû à la pulvérisation trop forte dans ces conditions, ce qui empêchait l'autolimitation. Nous avons procédé avec ces conditions en sachant que la pulvérisation était inévitable à 40 V en raison de l'énergie des ions mesurée dans ces conditions, qui dépassait largement le seuil de pulvérisation du GaN par les ions Ar^+ qui est de l'ordre de 40 eV. Cette décision a été prise car à la tension d'auto-polarisation qui correspond au seuil de pulvérisation, à savoir 20 V, la vitesse de gravure était très basse, en plus du fait que le scan d'énergie a indiqué que 40 V se situe dans la fenêtre ALE. Des analyses ex-situ en XPS et en ToF-SIMS ont confirmé la présence d'une couche fluorée du GaN, et celle-ci a été retirée davantage à fort bias de 40 V comparé à 20 V.

Par conséquent, pour pallier ce problème de pulvérisation et optimiser le procédé, nous avons adopté la configuration à fort flux ionique en nous basant sur les résultats de l'étude du plasma d'argon. Le rapprochement du porte-substrat à la source plasma ainsi que l'augmentation de la puissance ICP à 2500 W, sans la nécessité de travailler à des tensions de bias élevées, ont démontré que l'énergie ionique à une tension d'auto-polarisation assez faible, soit 10 V, rentre dans la plage du seuil de pulvérisation. De plus, le rapprochement du porte substrat à la source permet de générer un flux ionique élevé.

Dans cette configuration, un EPC d'environ 0,5 nm/cycle a été obtenu à une tension d'auto-polarisation de 10 V. Cet EPC correspond à une monocouche de GaN, sachant que la distance entre deux plans (0001) de GaN est de 0,5 nm. De plus, grâce à la légère pulvérisation, une très bonne synergie de 78% a été obtenue, et dans ces conditions expérimentales, l'aspect auto-limitant (SLE) a été atteint pour les deux plasmas de SF_6 et d'argon. Les échantillons du GaN ont été analysés après gravure par XPS en ex-situ et en in-situ, ainsi que par ToF-SIMS en ex-situ, pour évaluer la composition chimique des éléments présents à la surface. Ces analyses ont révélé la formation d'une couche composée d'espèces fluorées de type GaF_x et

d'oxy-fluorures de gallium et/ou d'aluminium. L'épaisseur de cette couche dépend de la puissance ICP appliquée ; plus la puissance ICP est élevée, plus la couche est épaisse. L'aluminium présent dans cette couche provient de la source plasma, où un tube en alumine peut potentiellement être gravé par le plasma d'argon à des puissances ICP élevées.

L'influence de la puissance ICP appliquée pendant l'étape de retrait a également été examinée dans cette configuration, révélant que l'EPC augmente avec celle-ci. Ceci est principalement dû à l'augmentation la densité du plasma avec la puissance de la source. Par ailleurs, une étude de la pression du procédé ALE a également été réalisée, montrant que lorsque la pression augmente, l'EPC diminue. Pour une pression de 1 Pa, un EPC d'environ 1 nm/cycle a été obtenu.

L'étude du procédé de gravure ALE du GaN réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse a mis en évidence l'intérêt de l'utilisation d'une chimie fluorée pour la gravure ALE du GaN et ses potentiels. Ces résultats sont prometteurs, car ils serviront de référence pour optimiser les paramètres du procédé et, par conséquent, obtenir un meilleur contrôle de la gravure ALE du GaN en utilisant une chimie fluorée.

Les conclusions prometteuses de cette étude ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la microélectronique. Afin de mieux appréhender ces avantages, il est essentiel d'effectuer des mesures électriques pour évaluer les propriétés électriques des structures gravées ainsi que l'impact du procédé ALE en chimie fluorée sur le fonctionnement des dispositifs HEMT. L'exploration de la cryo-ALE constitue également un aspect pertinent à explorer, afin de comprendre son influence sur la gravure et les propriétés électriques des dispositifs à base de GaN.

Étant donné que les transistors HEMT en GaN reposent sur l'hétérostructure AlGaIn/GaN, une étude approfondie de la gravure ALE de l'AlGaIn s'avère incontournable. Approfondir ces perspectives pourrait conduire à des contributions significatives dans le domaine de la gravure ALE et pour les applications électroniques exploitant le potentiel du GaN.

Références

- [1] P. Kristin, « Materials Explorer », *The Materials Project*, 2011.
- [2] F. Benkabou et P. Becker, « Structural and Dynamical Properties of Zincblende GaN », *phys. stat. sol.*, vol. 75, n° 9, p. 12, 1998.
- [3] T. Lei, M. Fanciulli, R. J. Molnar, T. D. Moustakas, R. J. Graham, et J. Scanlon, « Epitaxial growth of zinc blende and wurtzitic gallium nitride thin films on (001) silicon », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, n° 8, p. 944-946, 1991.
- [4] P. Kung, C. J. Sun, A. Saxler, H. Ohsato, et M. Razeghi, « Crystallography of epitaxial growth of wurtzitetype thin films on sapphire substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 9, p. 4515, 1994.
- [5] T. Sasaki et T. Matsuoka, « Substrate-polarity dependence of metal-organic vapor-phase epitaxy-grown GaN on SiC », *J. Appl. Phys.*, vol. 64, n° 9, p. 4531-4535, 1988.
- [6] A. R. Smith *et al.*, « Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 17, p. 2114-2116, 1998.
- [7] E. S. Hellman, « The Polarity of GaN: a Critical Review », *MRS Internet j. nitride semicond. res.*, vol. 3, p. e11, 1998.
- [8] V. Ramachandran *et al.*, « Inversion of wurtzite GaN (0001) by exposure to magnesium », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 6, p. 808-810, 1999.
- [9] Y.-N. Xu et W. Y. Ching, « Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 7, p. 4335-4351, 1993.
- [10] J.-C. D. Jaeger, « Dispositifs HEMT à base de GaN - Technologie et caractérisation ». *Techniques de l'Ingénieur*, p.33, 2017.
- [11] U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior, et Y.-F. Wu, « GaN-Based RF Power Devices and Amplifiers », *Proc. IEEE*, vol. 96, n° 2, p. 287-305, 2008.
- [12] B. Ozpineci et L. M. Tolbert, « Comparison of Wide-Bandgap Semiconductors for Power Electronics Applications ». 2004.
- [13] N. Gosset, « Procédés de gravure plasma pour la réalisation de structures verticales de diodes Schottky de nouvelle génération à base de GaN », *Manuscrit de thèse*, Université d'Orléans, 2016.

- [14] L. F. S. Alves *et al.*, « SIC power devices in power electronics: An overview », In: *2017 Brazilian Power Electronics Conference (COBEP)*, Juiz de Fora: IEEE, p. 1-8, 2017.
- [15] S. Hamady, « New concepts for normally-off power Gallium Nitride (GaN) High Electron Mobility Transistor (HEMT) », Manuscrit de thèse, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 2014.
- [16] O. Ambacher, « Growth and applications of Group III-nitrides », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, n° 20, p. 2653-2710, 1998.
- [17] G. Astre, « Fiabilité des dispositifs HEMT en technologie GaN », Manuscrit de thèse, l'université Toulouse III – Paul Sabatier, 2012.
- [18] J. LADROUE, « Gravure profonde du nitrure de gallium Application à l'élaboration de diodes Schottky », Manuscrit de thèse, Université d'Orléans, 2012.
- [19] R. Jones *et al.*, « Interaction of Oxygen with Threading Dislocations in GaN », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 171, n° 1, p. 167-173, 1999.
- [20] « <https://www.st.com/> », *STi2GaN-STMicroelectronics*.
- [21] S. T. Sheppard *et al.*, « High-power microwave GaN/AlGaN HEMTs on semi-insulating silicon carbide substrates », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 20, n° 4, p. 161-163, 1999.
- [22] V. Tilak *et al.*, « Influence of barrier thickness on the high-power performance of AlGaN/GaN HEMTs », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 22, n° 11, p. 504-506, 2001.
- [23] T. Egawa, Guang-Yuan Zhao, H. Ishikawa, H. Umeno, et T. Jimbo, « Characterizations of recessed gate AlGaN/GaN HEMTs on sapphire », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 48, n° 3, p. 603-608, 2001.
- [24] X. L. Wang *et al.*, « Improved DC and RF performance of AlGaN/GaN HEMTs grown by MOCVD on sapphire substrates », *Solid-State Electronics*, vol. 49, n° 8, p. 1387-1390, 2005.
- [25] W. Saito *et al.*, « On-Resistance Modulation of High Voltage GaN HEMT on Sapphire Substrate Under High Applied Voltage », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 28, n° 8, p. 676-678, 2007.
- [26] J. D. Brown, R. Borges, E. Piner, A. Vescan, S. Singhal, et R. Therrien, « AlGaN/GaN HFETs fabricated on 100-mm GaN on silicon substrates », *Solid-State Electronics*, vol. 46, n° 10, p. 1535-1539, 2002.

- [27] S. L. Selvaraj, A. Watanabe, A. Wakejima, et T. Egawa, « 1.4-kV Breakdown Voltage for AlGaIn/GaN High-Electron-Mobility Transistors on Silicon Substrate », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, n° 10, p. 1375-1377, 2012.
- [28] I. P. Smorchkova *et al.*, « AlN/GaN and (Al,Ga)N/AlN/GaN two-dimensional electron gas structures grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 10, p. 5196-5201, 2001.
- [29] Y. Zhang *et al.*, « Charge control and mobility in AlGaIn/GaN transistors: Experimental and theoretical studies », *J. Appl. Phys.*, vol. 87, n° 11, p. 7981-7987, 2000.
- [30] 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, n° 1, p. 334-344, 2000.
- [31] S. Heikman, S. Keller, Y. Wu, J. S. Speck, S. P. DenBaars, et U. K. Mishra, « Polarization effects in AlGaIn/GaN and GaN/AlGaIn/GaN heterostructures », *J. Appl. Phys.*, vol. 93, n° 12, p. 10114-10118, 2003.
- [32] S. Yoshida, Y. Sakaida, J. T. Asubar, H. Tokuda, et M. Kuzuhara, « Current collapse in AlGaIn/GaN HEMTs with a GaN cap layer », in *2015 IEEE International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK)*, Kyoto, Japan: IEEE, p. 48-49, 2015.
- [33] M. Charles, Y. Baines, R. Bouis, et A. Papon, « The Characterization and Optimization of GaN Cap Layers and SiN Cap Layers on AlGaIn/GaN HEMT Structures Grown on 200 mm GaN on Silicon », *Phys. Status Solidi B*, vol. 255, n° 5, p. 1700406, 2018.
- [34] G. Greco, P. Fiorenza, F. Iucolano, et F. Roccaforte, « Technologies for Normally-off GaN HEMTs », in *Nitride Semiconductor Technology*, F. Roccaforte et M. Leszczynski, Éd., 1^{re} éd Wiley, p. 137-175, 2020.
- [35] E. A. Jones, F. Wang, et B. Ozpineci, « Application-based review of GaN HFETs », In: *2014 IEEE Workshop on Wide Bandgap Power Devices and Applications*, USA: IEEE, p. 24-29, 2014.
- [36] A.-C. Liu *et al.*, « The Evolution of Manufacturing Technology for GaN Electronic Devices », *Micromachines*, vol. 12, n° 737, 2021.
- [37] F. Roccaforte, G. Greco, P. Fiorenza, et F. Iucolano, « An Overview of Normally-Off GaN-Based High Electron Mobility Transistors », *Materials*, vol. 12, n° 10, p. 1599, 2019.

- [38] W. Saito, Y. Takada, M. Kuraguchi, K. Tsuda, et I. Omura, « Recessed-gate structure approach toward normally off high-Voltage AlGaIn/GaN HEMT for power electronics applications », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, n° 2, p. 356-362, 2006.
- [39] W. B. Lanford, T. Tanaka, Y. Otoki, et I. Adesida, « Recessed-gate enhancement-mode GaN HEMT with high threshold voltage », *Electron. Lett.*, vol. 41, n° 7, p. 449, 2005.
- [40] Y. Uemoto *et al.*, « Gate Injection Transistor (GIT) - A Normally-Off AlGaIn/GaN Power Transistor Using Conductivity Modulation », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, n° 12, p. 3393-3399, 2007.
- [41] T. Ueda, « Gate Injection Transistors: E-mode Operation and Conductivity Modulation », in *Power GaN Devices*, M. Meneghini, G. Meneghesso, et E. Zanoni, Éd., Cham: Springer International Publishing, p. 255-272, 2017.
- [42] E. A. Douglas, B. Klein, A. A. Allerman, A. G. Baca, T. Fortune, et A. M. Armstrong, « Enhancement-mode AlGaIn channel high electron mobility transistor enabled by p-AlGaIn gate », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, n° 2, p. 021208, 2019.
- [43] M. Meneghini, O. Hilt, J. Wuerfl, et G. Meneghesso, « Technology and Reliability of Normally-Off GaN HEMTs with p-Type Gate. », *Energies*, vol. 10, n° 2, p. 153, 2017.
- [44] G. Vanko *et al.*, « Impact of SF₆ plasma treatment on performance of AlGaIn/GaN HEMT », *Vacuum*, vol. 84, n° 1, p. 235-237, 2009.
- [45] Y. Cai, Y. Zhou, K. M. Lau, et 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, n° 9, p. 2207-2215, 2006.
- [46] Yong Cai, Yugang Zhou, K. J. Chen, et K. M. Lau, « High-performance enhancement-mode AlGaIn/GaN HEMTs using fluoride-based plasma treatment », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 26, n° 7, p. 435-437, 2005.
- [47] Y. He *et al.*, « Enhancement-Mode AlGaIn/GaN Nanowire Channel High Electron Mobility Transistor With Fluorine Plasma Treatment by ICP », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 38, n° 10, p. 1421-1424, 2017.
- [48] L. Yuan, M. Wang, et K. J. Chen, « Atomistic modeling of fluorine implantation and diffusion in III-nitride semiconductors », In: *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, San Francisco, CA, USA: IEEE, p. 1-4, 2008.

- [49] M. J. Wang, L. Yuan, K. J. Chen, F. J. Xu, et B. Shen, « Diffusion mechanism and the thermal stability of fluorine ions in GaN after ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 8, p. 083519, 2009.
- [50] M. Wang, L. Yuan, F. Xu, B. Shen, et K. J. Chen, « Study of diffusion and thermal stability of fluorine ions in GaN by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy », *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 6, n° S2, 2009.
- [51] H. Mizuno, S. Kishimoto, K. Maezawa, et T. Mizutani, « Quasi-normally-off AlGaIn/GaN HEMTs fabricated by fluoride-based plasma treatment », *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 4, n° 7, p. 2732-2735, 2007.
- [52] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [53] B. Dong, J. M. Bauchire, J. M. Pouvesle, P. Magnier, et D. Hong, « Experimental study of a DBD surface discharge for the active control of subsonic airflow », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 15, p. 155201, 2008.
- [54] R. Dussart *et al.*, « Integrated micro-plasmas in silicon operating in helium », *Eur. Phys. J. D*, vol. 60, n° 3, p. 601-608, 2010.
- [55] R. Michaud *et al.*, « Direct current microhollow cathode discharges on silicon devices operating in argon and helium », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 2, p. 025005, 2018.
- [56] S. Iseni, R. Michaud, P. Lefauchaux, G. B. Sretenović, V. Schulz-von der Gathen, et R. Dussart, « On the validity of neutral gas temperature by emission spectroscopy in micro-discharges close to atmospheric pressure », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 28, n° 6, p. 065003, 2019.
- [57] M. Moisan et J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels: Applications aux décharges haute fréquence.*, EDP Sciences. In Grenoble Sciences. 2006.
- [58] J. Vossen et W. Kern, *Thin Film Processes II*, Academic Press. 1991.
- [59] J. W. Coburn et H. F. Winters, « Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching », *J. Appl. Phys.*, vol. 50, n° 5, p. 3189-3196, 1979.
- [60] K. J. Kanarik, S. Tan, et R. A. Gottscho, « Atomic Layer Etching: Rethinking the Art of Etch », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, n° 16, p. 4814-4821, 2018.
- [61] K. J. Kanarik *et al.*, « Predicting synergy in atomic layer etching », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, n° 5, p. 05C302, 2017.

- [62] D. S. Rawal *et al.*, « GaN etch rate and surface roughness evolution in Cl₂/Ar based inductively coupled plasma etching », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 24, p. 7212-7218, 2012.
- [63] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, et F. Ren, « GaN: Processing, defects, and devices », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 1-78, 1999.
- [64] Y. H. Lee, H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, M. C. Yoo, et T. I. Kim, « Etch characteristics of GaN using inductively coupled Cl₂/Ar and Cl₂/BCl₃ plasmas », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, n° 3, p. 1478-1482, 1998.
- [65] J. K. Sheu et G. C. Chi, « Inductively coupled plasma etching of GaN using Cl₂/Ar and Cl₂/N₂ gases », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 3, p. 1970–1974, 1999.
- [66] H.-S. Kim, G.-Y. Yeom, J.-W. Lee, et T.-I. Kim, « A study of GaN etch mechanisms using inductively coupled Cl₂/Ar plasmas », *Thin Solid Films*, vol. 341, n° 1-2, p. 180-183, 1999.
- [67] C. D. Frye, C. E. Reinhardt, S. B. Donald, L. F. Voss, et S. E. Harrison, « ICP etching of GaN microstructures in a Cl₂-Ar plasma with subnanometer-scale sidewall surface roughness », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 144, p. 106564, 2022.
- [68] L. Chen *et al.*, « Inductively coupled plasma etching of AlGaIn using Cl₂/Ar/BCl₃ gases », In: International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging: Technology and Applications 2007, L. Zhou, Éd., Beijing, China, p. 66211A, 2008.
- [69] E. H. Oubensaid *et al.*, « Effect of the addition of SF₆ and N₂ in inductively coupled SiCl₄ plasma for GaN etching », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, p. 075022, 2009.
- [70] F. Karouta, B. Jacobs, O. Schoen, et M. Heuken, « Chemical and Complementary Role of Fluorine in a Chlorine-Based Reactive Ion Etching of GaN », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 176, p. 755-758, 1999.
- [71] C. Y. Duluard *et al.*, « Neutral species in inductively coupled SF₆/SiCl₄ plasmas », *Appl. Phys.*, vol 42, n°11, 115206, 2009.
- [72] R. J. Shul, *et al.*, « Selective inductively coupled plasma etching of group-III nitrides in Cl₂ and BCl₃ based plasmas », *Pap. 44th Natl. Symp. AVS*, vol. 16, n° 3, p. 1621–1626, 1998.
- [73] D. Paramanik *et al.*, « Formation of large-area GaN nanostructures with controlled geometry and morphology using top-down fabrication scheme », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 30, n° 5, p. 052202, 2012.
- [74] E. Despiiau-Pujo, P. Chabert, S. Bansropun, D. Thénot, P. Plouhinec, et S. Cassette, « Simulations of radical and ion fluxes on a wafer in a Cl₂/Ar inductively coupled plasma

discharge: Confrontation with GaAs and GaN etch experiments », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, n° 4, p. 693-701, 2010.

[75] S. Tinck, W. Boullart, et A. Bogaerts, « Simulation of an Ar/Cl₂ inductively coupled plasma: study of the effect of bias, power and pressure and comparison with experiments », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 6, p. 065207, 2008.

[76] D. Basak *et al.*, « Reactive ion etching of GaN layers using SF₆ », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 12, n°12, p. 1654–1657, 1997.

[77] W. Khan, X. Bi, B. Fan, et W. Li, « GaN LEDs fabricated using SF₆ plasma RIE », *Micro & Nano Letters*, vol. 13, n° 9, p. 1255-1259, 2018.

[78] T. Sreenidhi, K. Baskar, A. DasGupta, et N. DasGupta, « Reactive ion etching of GaN in SF₆+Ar and SF₆+N₂ plasma », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 23, n° 12, p. 125019, 2008.

[79] E. Despiau-Pujo et P. Chabert, « MD simulations of GaN sputtering by Ar⁺ ions: Ion-induced damage and near-surface modification under continuous bombardment », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 28, n° 5, p. 1105-1110, 2010.

[80] K. Harafuji et K. Kawamura, « Sputtering Yield as a Function of Incident Ion Energy and Angle in Wurtzite-Type GaN Crystal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 3, p. 1536-1540, 2008.

[81] T. Ohba, W. Yang, S. Tan, K. J. Kanarik, et K. Nojiri, « Atomic layer etching of GaN and AlGaIn using directional plasma-enhanced approach », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, n° 6S2, p. 06HB06, 2017.

[82] F. Le Roux, « Développement de procédés de gravure par plasma sans dommages pour les transistors de puissance à base de GaN », Manuscrit de thèse, Université Grenoble Alpes, 2020.

[83] 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, n° 7-8, p. 2010-2012, 2010.

[84] F. Le Roux, N. Possémé, P. Burtin, S. Barnola, et A. Torres, « XPS study of a selective GaN etching process using self-limiting cyclic approach for power devices application », *Microelectronic Engineering*, vol. 228, p. 8, 2020.

[85] C. Mannequin *et al.*, « Comparative study of two atomic layer etching processes for GaN », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, n° 3, p. 032602, 2020.

- [86] C. Mannequin *et al.*, « Investigation of fluorine-based plasma for Atomic Layer Etching of GaN », In: *The 67th JSAP Spring Meeting*, The Japan Society of Applied Physics, 2020.
- [87] N. R. Johnson, J. K. Hite, M. A. Mastro, Charles. R. Eddy, et S. M. George, « Thermal atomic layer etching of crystalline GaN using sequential exposures of XeF₂ and BCl₃ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, n° 24, p. 243103, 2019.
- [88] H. S. Kim, D. H. Lee, J. W. Lee, T. I. Kim, et G. Y. Yeom, « Effects of plasma conditions on the etch properties of AlGaIn », *Vacuum*, vol. 56, n° 1, p. 45-49, 2000.
- [89] S. A. Smith, C. A. Wolden, M. D. Bremser, A. D. Hanser, R. F. Davis, et W. V. Lampert, « High rate and selective etching of GaN, AlGaIn, and AlN using an inductively coupled plasma », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 25, p. 3631-3633, 1997.
- [90] H. Fukumizu, M. Sekine, M. Hori, K. Kanomaru, et T. Kikuchi, « Atomic layer etching of AlGaIn using Cl₂ and Ar gas chemistry and UV damage evaluation », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, n° 2, p. 021002, 2019.
- [91] S. Aroulanda *et al.*, « Cl₂/Ar based atomic layer etching of AlGaIn layers », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 37, n° 4, p. 041001, 2019.
- [92] I.-H. Hwang, H.-Y. Cha, et K.-S. Seo, « Low-Damage and Self-Limiting (Al)GaIn Etching Process through Atomic Layer Etching Using O₂ and BCl₃ Plasma », *Coatings*, vol. 11, n° 3, p. 268, 2021.
- [93] T. Tillocher, « Gravure profonde du silicium par le procédé cryogénique », Manuscrit de thèse Université d'Orléans, 2006.
- [94] M. Boufnichel, « Gravure profonde cryogénique du silicium dans un réacteur ICP utilisant une chimie SF₆/O₂ : application pour la mise au point d'un procédé d'isolation électrique sur plaquette SOI », Manuscrit de thèse, Université d'Orléans, 2002.
- [95] H. M. Mott-Smith et I. Langmuir, « The Theory of Collectors in Gaseous Discharges », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 727-763, 1926.
- [96] H. Mott-Smith, « Studies Of Electric Discharges In Gases At Low Pressures », in *Electrical Discharge*, Elsevier, p. 23-98, 1961.
- [97] F. F. Chen, *Plasma diagnostic techniques* ((Edited by R. H. Huddlestone and S. L. Leonard). Academic Press, 1965.
- [98] J. D. Swift et M. J. R. Schwar, *Electrical probes for plasma diagnostics*. Iliffe, 1969.

- [99] F. F. Chen, « Langmuir probe analysis for high density plasmas », *Physics of Plasmas*, vol. 8, n° 6, p. 3029-3041, 2001.
- [100] S. Béchu, « Mesures de sondes électrostatiques en plasma basse pression », Manuscrit de thèse, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 2004.
- [101] D. Bohm, *The Characteristics of electrical discharges in magnetic fields*. McGraw-Hill, 1949.
- [102] J. E. Allen, R. L. F. Boyd, Et P. Reynolds, « The Collection of Positive Ions by a Probe Immersed in a Plasma », *Proc. Phys. Soc. B*, vol. 70, n° 3, 1957.
- [103] J. G. Laframboise, *Theory of spherical and cylindrical Langmuir probes in a collisionless, maxwellian plasma at rest*. UTIAS Report No 100, 1966.
- [104] E. W. Peterson et L. Talbot, « Collisionless electrostatic single-probe and double-probe measurements », *AIAA Journal*, vol. 8, n° 12, p. 2215-2219, 1970.
- [105] Scientific Systems, « SmartProbe Product Manual. » Scientific Systems, 2002.
- [106] T. H. M. van de Ven, C. A. de Meijere, R. M. van der Horst, M. van Kampen, V. Y. Banine, et J. Beckers, « Analysis of retarding field energy analyzer transmission by simulation of ion trajectories », *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, n° 4, p. 043501, 2018.
- [107] G. Fischer, K. Ouaras, E. Drahi, B. Bruneau, et E. V. Johnson, « Excitation of Ar, O₂, and SF₆/O₂ plasma discharges using tailored voltage waveforms: control of surface ion bombardment energy and determination of the dominant electron excitation mode », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, n° 7, 2018.
- [108] M. Y. Yoon *et al.*, « Discharge physics and atomic layer etching in Ar/C₄F₆ inductively coupled plasmas with a radio frequency bias », *Physics of Plasmas*, vol. 28, n° 6, p. 063504, 2021.
- [109] M. H. Heyne *et al.*, « A route towards the fabrication of 2D heterostructures using atomic layer etching combined with selective conversion », *2D Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 035030, 2019.
- [110] T. Faraz *et al.*, « Precise ion energy control with tailored waveform biasing for atomic scale processing », *J. Appl. Phys.*, vol. 128, n° 21, p. 213301, 2020.
- [111] H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « Substrate-biasing during plasma-assisted atomic layer deposition to tailor metal-oxide thin film growth », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 31, n° 1, p. 01A106, 2013.

- [112] H. B. Profijt, P. Kudlacek, M. C. M. Van de Sanden, et W. M. M. Kessels, « The Influence of Ions and Photons during Plasma-Assisted ALD of Metal Oxides », *ECS Trans.*, vol. 33, n° 2, p. 61-67, 2010.
- [113] J. Buijter, « Functional analysis of retarding field energy analyzers for ion energy distribution measurements in plasma enhanced atomic layer deposition », Mémoire de fin d'études, Eindhoven University of Technology, 2018.
- [114] Impedans Plasma Measurement, « Semion Technical- Semion Single / Multi System ». Impedans Ltd., 2021.
- [115] R. Michaud, « Développement et caractérisation de micro réacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies », Manuscrit de thèse, Université d'Orléans, 2019.
- [116] G. Binnig, C. F. Quate, et Ch. Gerber, « Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 9, p. 930-933, 1986.
- [117] V. Raballand, « Gravure en plasma dense fluorocarboné de matériaux organosiliciés à faible constante diélectrique (SiOCH, SiOCH poreux). Etude d'un procédé de polarisation pulsée. », Manuscrit de thèse, Université de Nantes, 2006.
- [118] Casa Software Ltd, *CasaXPS Manual 2.3.15 Introduction to XPS and AES*. 2009.
- [119] S. Tinck, T. Tillocher, R. Dussart, et A. Bogaerts, « Cryogenic etching of silicon with SF₆ inductively coupled plasmas: a combined modelling and experimental study », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, n° 15, p. 155204, 2015.
- [120] S. Tinck, T. Tillocher, R. Dussart, E. C. Neyts, et A. Bogaerts, « Elucidating the effects of gas flow rate on an SF₆ inductively coupled plasma and on the silicon etch rate, by a combined experimental and theoretical investigation », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n° 38, p. 385201, 2016.
- [121] H.-C. Lee, M.-H. Lee, et C.-W. Chung, « Effects of rf-bias power on plasma parameters in a low gas pressure inductively coupled plasma », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 7, p. 071501, 2010.
- [122] H. Lee, K.-H. Kim, J. I. Seo, et C.-W. Chung, « Effect of the RF bias on the plasma density in an argon inductively coupled plasma », *Physics of Plasmas*, vol. 27, n° 9, p. 093508, 2020.

- [123] V. A. Godyak, R. B. Piejak, et B. M. Alexandrovich, « Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 525-543, 2002.
- [124] V. A. Godyak, « Electrical and plasma parameters of ICP with high coupling efficiency », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 20, n° 2, p. 025004, 2011.
- [125] J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair, et J. J. Cuomo, « Langmuir probe measurements of a radio frequency induction plasma », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 11, n° 1, p. 152-156, 1993.
- [126] L. J. Mahoney, A. E. Wendt, E. Barrios, C. J. Richards, et J. L. Shohet, « Electron-density and energy distributions in a planar inductively coupled discharge », *J. Appl. Phys*, vol. 76, n° 4, p. 2041-2047, 1994.
- [127] A. Schwabedissen, E. C. Benck, et J. R. Roberts, « Langmuir probe measurements in an inductively coupled plasma source », *Phys. Rev. E*, vol. 55, n° 3, p. 3450-3459, 1997.
- [128] T. Kimura et K. Ohe, « Global model of inductively coupled Ar plasmas using two-temperature approximation », *J. Appl. Phys*, vol. 89, n° 8, p. 4240-4246, 2001.
- [129] J. Karnopp, B. Magaldi, J. Sagás, et R. Pessoa, « The Effect of Excited Species on the Collisional Energy of Argon Inductively Coupled Plasmas: A Global Model Study », *Plasma*, vol. 5, n° 1, p. 30-43, 2022.
- [130] E. A. Edelberg, A. Perry, N. Benjamin, et E. S. Aydil, « Energy distribution of ions bombarding biased electrodes in high density plasma reactors », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, n° 2, p. 506-516, 1999.
- [131] M. A. Sobolewski et J.-H. Kim, « The effects of radio-frequency bias on electron density in an inductively coupled plasma reactor », *J. Appl. Phys*, vol. 102, n° 11, p. 113302, 2007.
- [132] H.-C. Lee et C.-W. Chung, « Collisionless electron heating by radio frequency bias in low gas pressure inductive discharge », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 24, p. 244104, 2012.
- [133] J. Schulze, E. Schüngel, et U. Czarnetzki, « Coupling effects in inductive discharges with radio frequency substrate biasing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 2, p. 024102, 2012.
- [134] D. Gahan, B. Dolinaj, et M. B. Hopkins, « Comparison of plasma parameters determined with a Langmuir probe and with a retarding field energy analyzer », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, n° 3, p. 035026, 2008.

- [135] P. Chabert et N. Braithwaite, *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge University Press, 2011.
- [136] R. J. Hoekstra et M. J. Kushner, « Predictions of ion energy distributions and radical fluxes in radio frequency biased inductively coupled plasma etching reactors », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 5, p. 2275-2286, 1996.
- [137] M. J. Kushner, « Distribution of ion energies incident on electrodes in capacitively coupled rf discharges », *J. Appl. Phys.*, vol. 58, n° 11, p. 4024-4031, 1985.
- [138] C. Lazzaroni, K. Baba, M. Nikravech, et P. Chabert, « Model of a low-pressure radio-frequency inductive discharge in Ar/O₂ used for plasma spray deposition », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, n° 48, p. 485207, 2012.
- [139] T. Zhang, « Numerical and Experimental Studies of Pristine and Cluster containing Silane-Hydrogen Capacitively Coupled Plasmas Used for Silicon Epitaxial Growth », Manuscrit de thèse, Institut polytechnique de Paris, 2021.
- [140] K. Chaudhary, A. M. Imam, S. Z. H. Rizvi, et J. Ali, « Plasma Kinetic Theory », in *Kinetic Theory*, G. Z. Kyzas et A. C. Mitropoulos, Éd., InTech, 2018.
- [141] University of Sydney, « Kinetic, Fluid & MHD Theories », The School of Physics - University of Sydney, Lecture, 2010.
- [142] C. Lee et M. A. Lieberman, « Global model of Ar, O₂, Cl₂, and Ar/O₂ high-density plasma discharges », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13, n° 2, p. 368-380, 1995.
- [143] Y. Haidar *et al.*, « SF₆ and C₄F₈ global kinetic models coupled to sheath models », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, n° 6, p. 065037, 2014.
- [144] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. C. Peignon-Fernandez, et L. L. Alves, « Global model and diagnostic of a low-pressure SF₆/Ar inductively coupled plasma », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 025001, 2009.
- [145] E. G. Thorsteinsson et J. T. Gudmundsson, « A global (volume averaged) model of a chlorine discharge », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 1, p. 015001, 2010.
- [146] J. T. Gudmundsson et E. G. Thorsteinsson, « Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 399-412, 2007.
- [147] E. G. Thorsteinsson et J. T. Gudmundsson, « A global (volume averaged) model of a Cl₂/Ar discharge: I. Continuous power », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 11, p. 115201, 2010.

- [148] H. P. Maruska et J. J. Tietjen, « The preparation and properties of vapor-deposited single-crystal-line GaN », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, n° 10, p. 327-329, 1969.
- [149] S. Strite, M. E. Lin, et H. Morkoç, « Progress and prospects for GaN and the III–V nitride semiconductors », *Thin Solid Films*, vol. 231, n° 1-2, p. 197-210, 1993.
- [150] C. Kauppinen *et al.*, « Atomic layer etching of gallium nitride (0001) », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, n° 6, p. 060603, 2017.
- [151] M. Martin et G. Cunge, « Surface roughness generated by plasma etching processes of silicon », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, n° 4, p. 1281-1288, 2008.
- [152] D. B. Graves et D. Humbird, « Surface chemistry associated with plasma etching processes », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 192, n° 1-4, p. 72-87, 2002.
- [153] A. Basu, V. Kumar, et I. Adesida, « Study of fluorine bombardment on the electrical properties of AlGaIn/GaN heterostructures », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 25, n° 6, p. 2607, 2007.
- [154] T. Palacios, C.-S. Suh, A. Chakraborty, S. Keller, S. P. DenBaars, et U. K. Mishra, « High-performance E-mode AlGaIn/GaN HEMTs », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 27, n° 6, p. 428-430, 2006.

Lamiaie HAMRAOUI

Procédé de gravure de couches atomiques de GaN pour la conception de transistors HEMT

Cette thèse a été menée au laboratoire GREMI dans le cadre du projet européen Nano2022 – IPECI, en collaboration avec STMicroelectronics. Le but de cette étude était de développer et d'optimiser un nouveau procédé de gravure de couche atomique (dit ALE pour Atomic Layer Etching) utilisant une chimie fluorée pour la gravure du GaN. Ce procédé de gravure représente une étape critique dans la production de composants électroniques de puissance, tels que les transistors HEMT.

Le procédé ALE est composé de cycles comportant deux étapes principales. La première étape consiste à modifier la surface du GaN en exposant celle-ci à un plasma de SF_6 , créant ainsi des espèces de GaF_x et NF_x . Cette approche vise à créer des espèces fluorées non volatiles (GaF_x), renforçant ainsi l'autolimitation du procédé ALE. La seconde étape implique le retrait par plasma d'argon sous une tension d'auto-polarisation, générant des ions Ar^+ qui bombardent la surface et éliminent uniquement la couche modifiée. Ces étapes sont alternées avec des étapes de purge dans un cycle ALE.

Ce procédé permet donc de graver le matériau couche par couche atomique, offrant ainsi un contrôle précis de l'épaisseur gravée, une réduction de la rugosité de la surface, ainsi qu'une diminution notable des dommages et des contaminations.

Pour mener cette étude, un réacteur de gravure ICP a été utilisé. Ce réacteur, caractérisé par un porte-substrat mobile dans l'axe vertical, a permis d'explorer deux configurations différentes : une configuration à faible flux ionique et une configuration à fort flux ionique. L'épaisseur de gravure ainsi que la rugosité ont été principalement mesurées par la microscopie à force atomique. Des analyses ex-situ par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et des analyses par spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol ont été réalisées au laboratoire d'analyse Science et Surface à Lyon. Des analyses XPS in-situ ont également été menées au laboratoire IMN de Nantes pour étudier la composition de la surface après gravure et la diffusion du fluor.

Le procédé ALE du GaN réalisé dans le cadre de cette thèse a permis d'atteindre l'autolimitation des deux étapes, ainsi que l'obtention d'une synergie élevée dans les conditions d'une configuration à fort flux d'ions, mettant en évidence l'intérêt de l'utilisation d'une chimie fluorée pour la gravure ALE du GaN.

Mots clés : gravure plasma, ALE, GaN

Atomic Layer Etching of GaN for Development of HEMT Transistors

This thesis was conducted at the GREMI laboratory as part of the European Nano2022 – IPECI project, in collaboration with STMicroelectronics. The objective of this study was to develop and optimize a new Atomic Layer Etching (ALE) process using fluorine chemistry for GaN etching. This process is a critical step in the production process of power electronic components, such as HEMT transistors.

ALE process is composed of cycles containing two main steps. The first step involves modifying the GaN surface by exposing it to SF_6 plasma, thus creating GaF_x and NF_x species. This approach aims to create non-volatile fluorine species (GaF_x), thereby enhancing the self-limiting nature of the ALE process. The second step involves removal by argon plasma under self-bias voltage, generating Ar^+ ions that bombard the surface and selectively remove the modified layer. These steps are alternated with purging steps in an ALE cycle.

This process allows for atomic layer-by-layer etching, offering precise control of etched thickness, reduced surface roughness, and a significant reduction in damage and contamination.

To conduct this study, an ICP etching reactor was used. This reactor, characterized by a vertically movable substrate holder, allowed for exploration of two different configurations: one with low ion flux and one with high ion flux. Etch depth and roughness were measured using Atomic Force Microscopy. Ex-situ analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry were carried out at the Science and Surface analysis laboratory in Lyon. In addition, in-situ XPS analyses were also performed at the IMN laboratory in Nantes to study surface composition after etching and fluorine diffusion.

The ALE process for GaN carried out in this thesis achieved self-limitation in both steps, as well as demonstrated a high synergy under the conditions of high ion flux, highlighting the benefits of using fluorine chemistry for GaN ALE etching.

Keywords : plasma etching, ALE, GaN

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés

14 Rue d'Issoudun BP 6744 45067 Orléans Cedex

