

Université de Montréal

# **Étude de la cinétique et des dommages de gravure par plasma de couches minces de nitrure d'aluminium**

Par

Sabrina Morel

Groupe de physique des plasmas

Département de physique

Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des Études Supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.) en physique

Août, 2013

© Sabrina Morel, 2013

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Étude de la cinétique et des dommages de gravure par plasma de couches minces de nitrure  
d'aluminium

Présenté par :  
Sabrina Morel

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Joëlle Margot, présidente-rapporteuse  
Luc Stafford, directeur de recherche  
Cédrik Coïa, co-directeur  
Michel Moisan, membre du jury

## Résumé

Une étape cruciale dans la fabrication des MEMS de haute fréquence est la gravure par plasma de la couche mince d'AlN de structure colonnaire agissant comme matériau piézoélectrique. Réalisé en collaboration étroite avec les chercheurs de Teledyne Dalsa, ce mémoire de maîtrise vise à mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques gouvernant la cinétique ainsi que la formation de dommages lors de la gravure de l'AlN dans des plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Dans un premier temps, nous avons effectué une étude de l'influence des conditions opératoires d'un plasma à couplage inductif sur la densité des principales espèces actives de la gravure, à savoir, les ions positifs et les atomes de Cl. Ces mesures ont ensuite été corrélées aux caractéristiques de gravure, en particulier la vitesse de gravure, la rugosité de surface et les propriétés chimiques de la couche mince. Dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>, nos travaux ont notamment mis en évidence l'effet inhibiteur de l'AlO, un composé formé au cours de la croissance de l'AlN par pulvérisation magnétron réactive et non issu des interactions plasmas-parois ou encore de l'incorporation d'humidité dans la structure colonnaire de l'AlN. En présence de faibles traces de BCl<sub>3</sub> dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, nous avons observé une amélioration significative du rendement de gravure de l'AlN dû à la formation de composés volatils BOCl. Par ailleurs, selon nos travaux, il y aurait deux niveaux de rugosité post-gravure : une plus faible rugosité produite par la présence d'AlO dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub> et indépendante de la vitesse de gravure ainsi qu'une plus

importante rugosité due à la désorption préférentielle de l'Al dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> et augmentant linéairement avec la vitesse de gravure.

**Mots-clés** : Gravure par plasma, Dommages de gravure, Nitrure d'aluminium (AlN), MEMS, Plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>.

## **Abstract**

A crucial step in the fabrication of high-frequency MEMS is the etching of the columnar AlN thin film acting as the piezoelectric material. Realized in close collaboration with researchers from Teledyne Dalsa, the objective of this master thesis is to better understand the physico-chemical mechanisms driving the etching kinetics and damage formation dynamics during etching of AlN in Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> plasmas. In the first set of experiments, we have studied the influence of the operating parameters of an inductively coupled plasma on the number density of the main etching species in such plasmas, namely positive ions and Cl atoms. These measurements were then correlated with the etching characteristics, in particular the etching rate, the surface roughness, and the chemical properties of the AlN layer after etching. In Ar/Cl<sub>2</sub> plasmas, our work has highlighted the inhibition effect of AlO, a compound formed during the AlN growth by reactive magnetron sputtering and not from plasma-wall interactions or from the incorporation of moisture in the columnar nanostructure of AlN. In presence of small amounts of BCl<sub>3</sub> in the Ar/Cl<sub>2</sub> plasma, we have observed a significant increase of the etching yield of AlN due to the formation of volatile BOCl compounds. Furthermore, our work has demonstrated that

there are two levels of roughness following etching: a lower roughness produced by the presence of AlO in Ar/Cl<sub>2</sub> plasmas which is independent of the etching rate and a larger roughness due to preferential desorption of Al in Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> plasmas which increases linearly with the etching rate.

**Keywords** : Plasma etching, Damage formation, Aluminum nitride (AlN), MEMS, Plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>.

## Table des matières

Introduction générale .....	1
Chapitre 1 – Principes généraux de la gravure par plasma et revue critique de la littérature	7
1.0 Introduction.....	7
1.1 Modèles de gravure par plasma.....	9
1.1.1 Gravure physique .....	12
1.1.2 Gravure chimique.....	15
1.1.3 Gravure chimique assistée par les ions .....	17
1.2 Revue critique de la littérature scientifique .....	23
1.2.1 Cinétique de gravure des nitrures du groupe III .....	23
1.2.2 Dommages de gravure.....	36
1.3 Conclusion.....	43
Chapitre 2 – Montage expérimental .....	44
2.0 Introduction.....	44
2.1 Réacteur à couplage inductif.....	44
2.2 Diagnostics .....	49
2.2.1 Sonde électrostatique.....	49
2.2.2 Spectroscopie d'émission optique .....	52
2.2.3 Spectrométrie de masse .....	54
2.2.4 Interférométrie laser.....	58
2.3 Conclusion.....	60
Chapitre 3 – Caractérisation d'un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> .....	61
3.0 Introduction.....	61
3.1 Caractérisation du plasma dans l'argon .....	62
3.2 Caractérisation du plasma en présence de Cl <sub>2</sub> .....	73
3.3 Caractérisation du plasma Ar/Cl <sub>2</sub> en présence de BCl <sub>3</sub> .....	79
3.4 Conclusion.....	90

Chapitre 4 – Gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> .....	91
4.0 Introduction.....	91
4.1 Présentation des échantillons d'AlN .....	91
4.2 Résultats de la gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> .....	95
4.3 Résultats de la gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> .....	99
4.4 Origine de l'AlO : Effets inhérents de la croissance et/ou des réactions plasmas- parois au cours de la gravure.....	105
4.5 Évaluation des dommages de gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> .....	108
4.6 Conclusion.....	114
Conclusions et perspectives .....	115

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Rapports d'éléments en surface, mesurés par XPS, d'échantillons brut d'AlN et gravés dans un plasma essentiellement de Cl <sub>2</sub> avec et sans BCl <sub>3</sub> (-200 V – 500 W – 5 mTorr). .....	113
--	-----



## Liste des figures

- Figure 1 : Image d'un MEMS prise par un microscope électronique à balayage consistant une micropince capable de bouger suite à l'application d'une différence de potentiel entre les bornes A et B. Ce microsystème a été fabriqué lors des laboratoires du cours PHS8310 – Microfabrication, offert à l'école Polytechnique de Montréal. [1]..... 2
- Figure 2 : Image obtenue par MEB d'une tranche de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> (fournie par Teledyne Dalsa). ..... 4
- Figure 3 : Illustration des étapes pour la gravure des matériaux : (a) Dépôt d'une couche mince du matériau que l'on veut graver sur un substrat ; (b) Dépôt d'une photorésine sur le matériau à graver ; (c) Exposition aux rayons ultraviolets à travers un masque ; (d) Développement de la photorésine ; (e) Gravure du matériau ; (f) Nettoyage de la résine. (D'après [5]). ..... 8
- Figure 4 : Schéma des trois mécanismes de gravure par plasma : (a) Gravure physique ; (b) Gravure chimique ; (c) Gravure chimique assistée par les ions. (Traduit de [7])..... 10
- Figure 5 : Distribution du potentiel à l'interface plasma-paroi dans une gaine ionique (traduit de [6]). À titre d'illustration, la différence de potentiel,  $\varphi_p - \varphi_w$ , où  $\varphi_p$  est le potentiel du plasma et  $\varphi_w$  est le potentiel de la paroi ou du substrat, dépend des conditions opératoires du plasma et peut généralement s'exprimer comme [8,9]  $\varphi_p - \varphi_w = T_e/2 [1 + \ln(M_+/2\pi m_e)]$  où  $T_e$  est la température des électrons (en eV),  $M_+$  est la masse de l'ion incident et  $m_e$  est la masse de l'électron. En présence de gaz électronégatifs comme le chlore (Cl<sub>2</sub>) ou l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>), la présence d'ions négatifs modifie l'expression de la chute de potentiel comme suit [10]  $\varphi_p - \varphi_w = T_e/2 [1 + \ln(M_+/2\pi m_e) + 2\ln(n_-/n_e)]$  où  $n_-$  et  $n_e$  sont la densité d'ions négatifs et d'électrons respectivement. .... 11
- Figure 6 : Dépendance linéaire du rendement de pulvérisation en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions, et ce, pour de l'argent, de l'or, du palladium et du platine. (D'après [17])..... 13

Figure 7 : Dépendance linéaire entre la vitesse de gravure chimique du (a) tungstène et du (b) silicium en fonction de la concentration relative de fluor atomique dans un plasma de SF <sub>6</sub> . (D'après [20]) .....	16
Figure 8 : Démonstration expérimentale de l'effet de synergie ion-neutre pour la gravure du silicium. (D'après [22]).....	18
Figure 9 : Vitesse de gravure du Si et de différents oxydes en fonction de l'énergie des ions. (D'après [25]).....	20
Figure 10 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions $J_n/J_+$ sur le rendement de gravure du poly-Si par des ions Ar <sup>+</sup> sous atmosphère chlorée. (D'après [30]).....	22
Figure 11 : (a) Vitesse de gravure de l'AlN, de l'InN et du GaN en fonction de la puissance ICP dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> (D'après [40]). (b) et (c) Influence de la puissance ICP sur la densité de charges (ions et électrons) et d'espèces neutres réactives (Cl et Cl <sub>2</sub> ) dans un plasma de chlore (D'après [74,75]).....	25
Figure 12 : Vitesse de gravure du GaN ainsi que la tension d'auto-polarisation (reliée à l'énergie des ions incidents) en fonction de la puissance ICP dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . (D'après [41]).....	26
Figure 13 : (a) Vitesse de gravure du GaN en fonction du pourcentage d'argon dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . (b) Densité de courant ionique et intensité relative des radicaux de chlore en fonction du pourcentage d'argon dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . (D'après [39])...	28
Figure 14 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions $J_{Cl}/J_+$ sur le rendement de gravure ( $V_g/J_+$ ) du GaN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> .....	28
Figure 15 : Tension d'auto-polarisation ainsi que vitesse de gravure du GaN en fonction de la puissance RF pour un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . (D'après [41]) .....	30
Figure 16 : Vitesse de gravure de l'AlN, de l'InN et du GaN en fonction de la tension d'auto-polarisation dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . (D'après [40]) .....	30
Figure 17 : Vitesse de gravure en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions afin de déterminer le seuil de gravure du GaN, de l'InN et de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> . 31	
Figure 18 : (a) Vitesse de gravure du GaN en fonction du pourcentage de Cl <sub>2</sub> (échelle graduée à l'inverse) dans des plasmas Ar/Cl <sub>2</sub> et Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> respectivement, et ce, pour	

deux pressions, soit 10 mTorr et 30 mTorr. (b) Densité de courant ionique, densité d'ion $\text{Cl}^+$ ainsi qu'intensité des radicaux Cl et BCl en fonction du pourcentage de $\text{BCl}_3$ dans un plasma $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . (D'après [37]) .....	33
Figure 19 : Rendement de gravure en fonction du pourcentage de $\text{Cl}_2$ pour les données à 30 mTorr dans le plasma $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ .....	34
Figure 20 : Vitesse de gravure de l'AlN en fonction de la tension d'auto-polarisation dans un plasma $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . (D'après [51]) .....	35
Figure 21 : Images AFM $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ d'un échantillon de GaN gravé dans un plasma $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ . (D'après [36]) .....	37
Figure 22 : Rugosité de surface du GaN et de l'AlN gravé dans un plasma $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ , et ce, en fonction (a) et (b) de la puissance ICP et (c) et (d) du pourcentage de $\text{Cl}_2$ . (D'après [31]).....	38
Figure 23 : Corrélation entre la rugosité de surface et la vitesse de gravure des échantillons (a) de GaN et (b) d'AlN gravés dans un plasma d' $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ . (D'après [31]) .....	40
Figure 24 : Rugosité de surface du GaN en fonction de la concentration du $\text{BCl}_3$ pour un plasma $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . (D'après [62]).....	41
Figure 25 : Images MEB d'un échantillon d'hétérostructure GaN/AlGaN gravé dans un plasma (a) $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ (b) $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . (D'après [62]).....	42
Figure 26 : Composition d'oxygène (en pourcentage) à la surface d'un échantillon d'hétérostructure AlGaN/GaN gravé dans des plasmas de $\text{H}_2/\text{Cl}_2$ , $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ en fonction de la profondeur de gravure. (D'après [63]) .....	42
Figure 27 : Schéma du montage expérimental. Les points correspondent à la spire planaire, d'où l'appellation TCP.....	45
Figure 28 : Influence de la fréquence RF sur la fonction de distribution en énergie des ions. Les données ont été normalisées au maximum. (Traduit de [81]).....	48
Figure 29 : Courbe I-V d'une sonde de Langmuir pour un plasma 50% Ar et 50% $\text{Cl}_2$ à 5 mTorr et 500 W.....	50

Figure 30 : Rapport des intensités de la bande de $\text{Cl}_2$ à 306 nm sur la raie de Xe à 828 nm en fonction de la puissance. Le pourcentage de dissociation du chlore est de 48 % pour une puissance de 400 W.....	53
Figure 31 : Schéma des composantes d'un spectromètre de masse. (D'après [85]).....	55
Figure 32 : Spectre de masse dans le $\text{BCl}_3$ (avec et sans le plasma) centré sur la molécule de $\text{BCl}_3$ . La présence de plusieurs pics pour le $\text{BCl}_3$ s'explique par les divers isotopes de bore et de chlore.....	56
Figure 33 : Fonction de distribution en énergies des ions de chlore atomique $\text{Cl}^+$ (35 u.m.a) dans un plasma 47,5% $\text{Cl}_2$ , 47,5% Ar et 5% $\text{BCl}_3$ à 500 W et 5 mTorr. ....	57
Figure 34 : Patron d'interférence obtenue par interférométrie laser lors de la gravure d'un échantillon d'AlN dans un plasma 50% Ar - 50% $\text{Cl}_2$ à 5 mTorr et 500 W.....	59
Figure 35 : Influence de la puissance absorbée sur la densité ionique pour le plasma d'argon à 5 et 50 mTorr.....	64
Figure 36 : Influence de la pression sur la valeur de puissance à laquelle s'effectue la transition E-to-H pour différentes fréquences d'excitation du champ électrique ( $\omega/2\pi$ ). (D'après [89]) .....	64
Figure 37 : Influence de la puissance absorbée sur la température électronique effective pour le plasma d'argon à 5 et 50 mTorr.....	66
Figure 38 : Fonction de probabilité en énergie des électrons en fonction de l'énergie des électrons pour le plasma d'argon à 35 W et 500 W à (a) 5 mTorr et (b) 50 mTorr.....	69
Figure 39 : Influence de la pression sur (a) la densité ionique et (b) la température électronique effective pour le plasma d'argon à 15 W et 500 W. En b), les courbes représentent les prédictions du modèle global (zéro-dimension), pour une température du gaz de 300 K (traits continus) et de 500 K (traits pointillés).....	71
Figure 40 : Influence de la pression sur l'énergie des ions dans la gaine ionique d'une surface flottante pour le plasma d'argon à 15 W et 500 W.....	73
Figure 41 : Influence de la puissance absorbée sur la densité ionique et la température électronique effective pour le plasma de chlore à 5 mTorr.....	75

Figure 42 : Influence de la concentration de chlore sur la densité ionique dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr.....	76
Figure 43 : Influence de la concentration de chlore sur la température électronique effective dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr. ....	77
Figure 44 : Influence de la concentration de chlore sur la densité de Cl dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr.....	78
Figure 45 : Influence de la concentration de chlore sur le pourcentage de dissociation du Cl <sub>2</sub> dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr. ....	79
Figure 46 : Comparaison entre (a) le pourcentage de dissociation du chlore, (b) la densité ionique, (c) la température électronique effective et (d) l'énergie des ions dans la gaine ionique avant et après la contamination au BCl <sub>3</sub> en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 mTorr. ....	82
Figure 47 : Influence de la puissance absorbée sur le pourcentage de dissociation du Cl <sub>2</sub> et du BCl <sub>3</sub> dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> à 5 mTorr. ....	84
Figure 48 : Influence de la puissance absorbée sur le pourcentage de la concentration ionique dans un plasma de BCl <sub>3</sub> à 5 mTorr obtenue par spectrométrie de masse. ....	85
Figure 49 : Comparaison entre (a) le pourcentage de dissociation du chlore, (b) la densité ionique, (c) la température électronique effective et (d) l'énergie des ions dans la gaine ionique avec et sans BCl <sub>3</sub> en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> à 500 W et à 5 mTorr.....	87
Figure 50 : Influence de la concentration de chlore sur le pourcentage de la concentration ionique dans un plasma (a) Ar/Cl <sub>2</sub> et (b) Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl à 500 W et à 5 mTorr. ....	89
Figure 51 : Image TEM d'une couche mince d'AlN déposée par pulvérisation magnétron réactive montrant la structure colonnaire (fournie par Teledyne Dalsa).....	92
Figure 52 : Spectre XRD côté AlN et côté substrat (SiO <sub>2</sub> amorphe).....	93
Figure 53 : Schéma de la structure hexagonale wurtzite de l'AlN. (D'après [111]) .....	93
Figure 54 : Spectre RBS des couches minces d'AlN obtenu avec un faisceau He de 2 MeV (Tendron, Université de Montréal).....	94

Figure 55 : Influence de la concentration de chlore sur la vitesse de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> pour -100 V et -200 V (500 W - 5 mTorr).	96
Figure 56 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions $J_{Cl}/J_{+}$ sur le rendement de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> pour -100 V et -200 V (500 W - 5 mTorr).	97
Figure 57 : Profil spatial de Cl, AlCl, AlO, Al et AlN mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma 95% Cl <sub>2</sub> – 5% Ar (-200 V – 500 W – 5 mTorr).	99
Figure 58 : Influence de la concentration de chlore sur la vitesse de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> et Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> pour -200 V (500 W - 5 mTorr).	100
Figure 59 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions positifs $J_{Cl}/J_{+}$ sur le rendement de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> et Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> pour (a) -100 V et (b) -200 V (500 W - 5 mTorr).	102
Figure 60 : Vitesse de gravure de l'AlN en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions dans un plasma 95% Cl <sub>2</sub> – 5% Ar + BCl <sub>3</sub> , 95% Cl <sub>2</sub> – 5% Ar, et 100% Ar (-200 V – 500 W – 5 mTorr).	104
Figure 61 : Profil spatial de l'AlO mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma essentiellement de Cl <sub>2</sub> avec et sans BCl <sub>3</sub> (-200 V – 500 W – 5 mTorr).	105
Figure 62 : Interférogramme de la gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> et O <sub>2</sub> à 5 mTorr et 500 W montrant que l'exposition de l'AlN à un plasma d'oxygène ne modifie pas la vitesse de gravure (reliée à la période des oscillations, voir chapitre 2).	107
Figure 63 : (a) Profil spatial de Cl mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma essentiellement de Cl <sub>2</sub> avec et sans BCl <sub>3</sub> (-200 V – 500 W – 5 mTorr) ; (b) Composition ionique des plasmas dans les conditions décrites en (a).	110
Figure 64 : Image AFM 5 μm × 5 μm : (a) AlN gravé dans un plasma d'Ar présentant une surface plutôt lisse avec une rugosité de 1 nm ; (b) AlN gravé dans un plasma essentiellement de Cl <sub>2</sub> présentant une surface plutôt lisse avec une rugosité de 3 nm ;	

(c) AlN gravé dans un plasma Ar/Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> présentant une surface rugueuse avec une rugosité de 22 nm.....	111
Figure 65 : Corrélation entre la rugosité et la vitesse de gravure de l'AlN.....	112

## Liste des notations et symboles

### Acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy
CC	Courant Continu
ERD	Elastic Recoil Detection
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
FDEI	Fonction de Distribution en Énergie des Ions
FPEE	Fonction de Probabilité en Énergie des Électrons
HF	Haute Fréquence
ICP	Inductively Coupled Plasma
MEMS	MicroElectroMechanical Systems
PZT	Titano-Zirconate de Plomb - $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RIE	Reactive Ion Etching
RF	RadioFréquence
RGA	Residual Gas Analysis
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
TCP	Transformer-Coupled Plasma
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOF-SIMS	Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
UV	Ultraviolet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction



### Symboles latins

$A$	Coefficient de proportionnalité, constante de normalisation
$A_{iz}$	Coefficient pour un gaz donné pour le taux de réaction
$a$	Coefficient de proportionnalité d'actinométrie, paramètre de maille
$B$	Coefficient de proportionnalité
$b$	Paramètre de maille
$C$	Coefficient pour un matériau donné pour la pulvérisation
$c$	Paramètre de maille
$E_+$	Énergie des ions positifs
$E_{iz}$	Coefficient pour un gaz donné pour le taux de réaction
$E_{th}$	Seuil de pulvérisation
$F_D$	Énergie déposée dans le matériau par cascade de collisions
$I_{Cl2}$	Intensité de la bande moléculaire du chlore $Cl_2$ à 306 nm
$I_{Xe}$	Intensité de la raie du xénon à 828 nm
$J_+$	Flux d'ions positifs
$J_n$	Flux de neutres réactifs
$J_{Cl}$	Flux de Cl
$k_{iz}$	Taux de réaction
$k_{sat}$	Taux de formation du produit de réaction pouvant désorber de manière spontanée sur une surface saturée en espèces neutres réactives
$k_B$	Constante de Boltzmann
$L$	Longueur du réacteur
$m_e$	Masse de l'électron
$M_+$	Masse des ions positifs
$M$	Masse atomique
$n$	Indice de réfraction du matériau
$n_{0+}$	Densité d'ions positifs à la frontière entre la gaine et le plasma
$n^-$	Densité d'ions négatifs
$n_e$	Densité d'électrons

$n_g$	Densité du gaz
$n_{BCl_3}$	Densité de $BCl_3$
$n_{Cl}$	Densité de Cl
$n_{Cl_2}$	Densité de $Cl_2$
$n_{Xe}$	Densité de xénon
$N_t$	Densité d'atomes du matériau
$R$	Rayon du réacteur
$S_{BCl_3}$	Signal de la somme des intensités de la molécule de trichlorure de bore
$S_n$	Probabilité de réaction chimique
$T$	Période
$T_i$	Température des ions
$T_e$	Température des électrons
$T_{e-eff}$	Température effective des électrons
$T_g$	Température du gaz
$v_B$	Vitesse de Bohm
$v_{Cl}$	Vitesse thermique des atomes de chlore
$V_{dc}$	Tension d'auto-polarisation
$V_{cc}$	Tension d'auto-polarisation
$V$	Potentiel de la sonde de Langmuir
$V_f$	Potentiel flottant
$V_p$	Potentiel plasma
$V_{phys}$	Vitesse de gravure physique
$V_g$	Vitesse de gravure
$Y_{phys}$	Rendement de pulvérisation physique
$Y_{sat}$	Rendement de gravure sur une surface saturée
$Z$	Numéro atomique

**Symboles grecs**

$\beta_1$	Nombre d'atomes réactifs désorbés dans le produit de réaction volatil
$\beta_2$	Nombre d'atomes réactifs désorbés dans le produit de réaction non volatil
$\varphi_p$	Potentiel du plasma
$\varphi_w$	Potentiel flottant
$\lambda$	Longueur d'onde
$\nu$	Fréquence de collision électron-neutre
$\theta$	Degré de recouvrement en espèces neutres réactives de la surface
$\theta_i$	Angle d'incidence par rapport à la normale
$\omega$	Pulsation du champ haute fréquence
$\Delta d$	Épaisseur gravée
$\Delta t$	Intervalle de temps entre deux maxima ou minima d'interférence
$\Lambda$	Facteur du matériau pour la pulvérisation, longueur caractéristique de diffusion

## Remerciements

Je tiens d'abord à remercier profondément mon directeur de recherche Luc Stafford pour m'avoir si bien transmis sa passion pour la physique des plasmas, grâce à ses talents de communicateur et de vulgarisateur. Je le remercie également d'avoir su me donner l'encadrement dont j'avais besoin et d'avoir été plus que disponible pour répondre à mes innombrables questions. Merci d'avoir été un aussi bon professeur passionné de la science !

Je veux aussi remercier toute l'équipe de Teledyne Dalsa, notre partenaire industriel, plus particulièrement Cédrik Coïa et Richard Beaudry, pour nous avoir fourni les échantillons d'AlN ainsi que pour les pertinents échanges. Je remercie encore une fois spécialement Cédrik d'avoir été l'instigateur de ce projet fascinant.

Merci à Patricia Moraille pour l'analyse AFM. Merci à Thierry Maris pour l'analyse XRD. Merci à Martin Chicoine pour l'analyse RBS et ERD. Merci à Suzie Poulin pour l'analyse SIMS. Merci à Josianne Lefebvre pour l'analyse XPS. Je tiens à accorder un merci particulier à Suzie Poulin et Josianne Lefebvre pour leur disponibilité de dernière minute à la veille de mes conférences !

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury, Joëlle Margot et Michel Moisan, d'avoir pris le temps de lire ce mémoire. Merci à tout le groupe de physique des plasmas pour votre support et les nombreuses discussions de corridor sérieuses et moins sérieuses. Un grand merci à Richard Piché et Jean-Sébastien Mayer pour toute l'aide technique dont j'ai eu besoin lors des nombreux pépins expérimentaux. Merci au concierge pour m'avoir encouragée lorsque je prenais des mesures la nuit... Merci infiniment à Olivier Levasseur mon voisin de bureau et mon grand ami pour m'avoir écoutée et soutenue lors de cette aventure et, aussi, juste pour avoir été là !

Je veux également dire un gros merci à ma famille et mes amis pour leur soutien qui m'a été fort utile tout au long de ma maîtrise. Je tiens à accorder ma profonde gratitude à ma mère Lucie Morel et mon copain Arthur Plante pour m'avoir encouragée de façon inconditionnelle. Je ne vous remercierai jamais assez !

## Introduction générale

Depuis bien des années, des efforts de recherche importants ont été consacrés à la miniaturisation des dispositifs électroniques afin de fabriquer des systèmes de plus en plus compacts et de plus en plus performants. Parmi l'éventail des microsystèmes développés au fil des ans, les systèmes microélectromécaniques ou MEMS (tiré de l'anglais MicroElectroMechanical Systems) font maintenant partie intégrante de nos vies. Par définition, les MEMS comprennent des éléments mécaniques libres de bouger et activés par l'application d'une différence de potentiel et le passage d'un courant électrique. Ils peuvent ainsi être utilisés comme capteur ou bien actionneur. Il y a trois M qui caractérisent les MEMS, à savoir, la miniaturisation, la multiplicité (puisqu'on les utilise généralement en grand nombre) et enfin la microélectronique (car on les définit comme étant intelligents). Comme leur nom l'indique, ces microsystèmes possèdent des tailles de l'ordre du micromètre de sorte que l'inertie et la gravité jouent des rôles négligeables par rapport aux forces électriques, interatomiques et aux phénomènes de surface mis en jeu. Développés en tant que dérivés des transistors en microélectronique au début des années 1970, ils ont commencé à être commercialisés dans les années 1980 avec des capteurs de pression sur silicium. Ils sont maintenant bien implantés dans plusieurs domaines d'applications technologiques tels que l'automobile, le biomédical, l'aérospatial et les télécommunications. En effet, nous retrouvons des MEMS dans plusieurs dispositifs électroniques courants comme, par exemple, les téléphones cellulaires, les téléviseurs de

haute-définition, les imprimantes à jet d'encre et les télécommandes à détection de mouvement. Pour illustrer l'importance et la croissance fulgurante des MEMS dans l'économie mondiale, rappelons que le marché de ces microsystèmes est passé d'environ 3 milliards de dollars en 1996 à environ 40 milliards de dollars en 2006, et ce, uniquement en incluant les exemples énumérés ci-dessus [2,3,4]. La figure 1 présente une image d'un MEMS prise par un microscope électronique à balayage (MEB). Le microsystème est utilisé comme une micropince capable de bouger suite à l'application d'une différence de potentiel entre les bornes A et B.

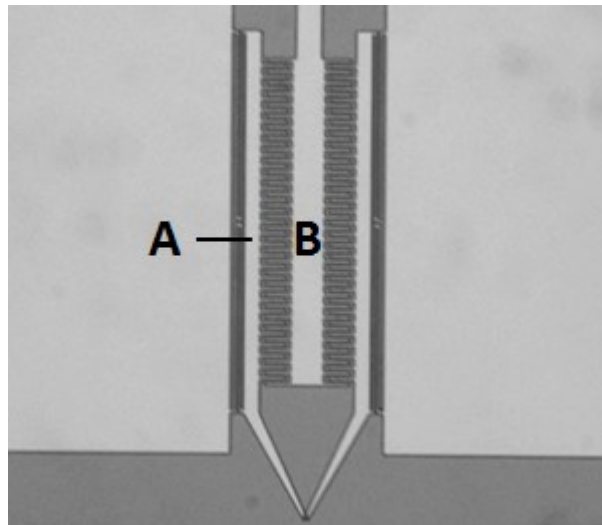


Figure 1 : Image d'un MEMS prise par un microscope électronique à balayage constituant une micropince capable de bouger suite à l'application d'une différence de potentiel entre les bornes A et B. Ce microsystème a été fabriqué lors des laboratoires du cours PHS8310 – Microfabrication, offert à l'école Polytechnique de Montréal. [1]

L'élément de base le plus utilisé dans la fabrication des MEMS est sans contredit le silicium. Selon l'application envisagée, ils incorporent également des métaux, des polymères et des matériaux piézoélectriques. Parmi l'ensemble des matériaux piézoélectriques permettant l'apparition d'une polarisation électrique sous l'action d'une contrainte mécanique (ou l'inverse), les céramiques synthétiques sont les plus couramment utilisées dans l'industrie. Par exemple, le PZT (Titano-Zirconate de Plomb -  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) est fort répandu pour les dispositifs nécessitant des mouvements très rapides dans la gamme des MHz-GHz. Cependant, comme le PZT contient du plomb, il est déjà banni en Europe et le sera sans doute bientôt en Amérique. Un matériau alternatif prometteur pour les MEMS opérant à hautes fréquences est le nitrure d'aluminium (AlN). En effet, ses coefficients piézoélectriques, en particulier dans les structures anisotropes comme les couches minces colonnaires, sont non seulement comparables à ceux du PZT, ses pertes d'insertion (par exemple celle reliées aux capacités parasites) sont également beaucoup plus faibles. De plus, la fréquence maximum théorique d'opération des MEMS à base d'AlN est de l'ordre de 180 GHz, contrairement à ceux à base de PZT qui est de l'ordre de 60 MHz. Malgré tout, l'avantage principal de l'AlN est l'absence de plomb, le rendant ainsi beaucoup plus compatible avec les nouvelles exigences internationales en matière de sécurité et d'environnement.

Une étape cruciale dans la fabrication des MEMS est la gravure par plasma du matériau piézoélectrique comme le PZT et l'AlN jusqu'à la couche sous-jacente. Or, il

s'avère que la gravure par plasma des couches minces d'AlN de structures colonnaires pertinentes pour les MEMS présente plusieurs défis scientifiques et technologiques de taille par rapport à la gravure de matériaux « plus conventionnels » comme le PZT. À titre d'illustration, la figure 2 présente les résultats préliminaires obtenus par notre partenaire industriel Teledyne Dalsa qui figure parmi les chefs de file à l'échelle internationale dans le domaine des MEMS. L'image obtenue par MEB présente le profil d'une tranchée dans une couche d'AlN (avant enlèvement de la photorésine) après gravure dans un plasma d'argon, de chlore et trichlorure de bore ( $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ ). À l'évidence, la gravure de l'AlN en présence de  $\text{BCl}_3$  et de  $\text{Cl}_2$  dans le plasma produit une surface rugueuse dans le bas de la tranche avec une rugosité de forme pyramidale pouvant atteindre  $0,5\ \mu\text{m}$  selon les conditions opératoires. De plus, un important redépôt des sous-produits de gravure (non volatils) peut être observé sur les côtés de la tranche, ce qui est évidemment problématique pour les applications.

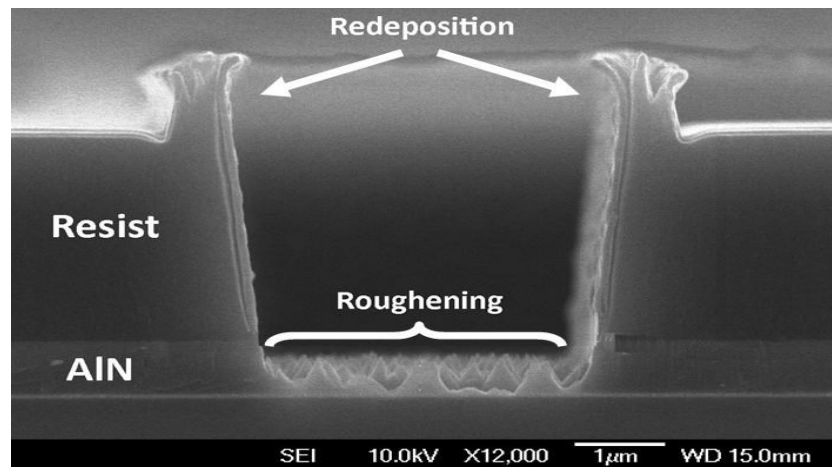


Figure 2 : Image obtenue par MEB d'une tranche de gravure de l'AlN dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  (fournie par Teledyne Dalsa).



Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de maîtrise est d'effectuer une étude fondamentale de la gravure des couches minces d'AlN dans des plasmas chlorés. Nous désirons plus particulièrement comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu et donnant lieu aux profils de la figure 2. Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié les caractéristiques de tels plasmas en mettant au point divers diagnostics électriques et spectroscopiques. Ces mesures ont ensuite été corrélées aux propriétés de la gravure obtenue soit in-situ par interférométrie laser ou ex-situ par microscopie à force atomique (AFM) et par spectrométrie de masse des ions secondaires (TOF-SIMS) (de l'anglais Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). L'ensemble de nos travaux nous a non seulement permis de mieux comprendre le rôle respectif de chacune des espèces actives du plasma sur la gravure, mais aussi de faire des avancés vers l'optimisation des procédés de gravure de l'AlN selon l'application envisagée.

Dans ce travail, nous aborderons d'abord au chapitre 1 les principes généraux de la gravure par plasma. Nous présenterons également une revue critique de la littérature scientifique sur la gravure par plasma des nitrures du groupe III (AlN, GaN, InN). Nous enchaînerons au chapitre 2 avec une description de notre montage expérimental et des divers diagnostics que nous avons mis au point. Ensuite, nous exposerons au chapitre 3 les caractéristiques du plasma dans diverses chimies du gaz plasmagène utilisées dans le cadre de notre étude de la gravure de l'AlN. S'ensuivra le chapitre 4 dans lequel nous présenterons les caractéristiques de la gravure des couches d'AlN en corrélation avec les

propriétés physico-chimiques des plasmas d'argon, de chlore et de trichlorure de bore. Enfin, nous concluons et présenterons quelques perspectives s'inscrivant dans la suite de ce travail.

# **Chapitre 1 – Principes généraux de la gravure par plasma et revue critique de la littérature**

## **1.0 Introduction**

De manière générale, la gravure comporte plusieurs étapes illustrées à la figure 3. Suite au dépôt de la couche du matériau que l'on veut graver sur un substrat, on procède à un dépôt d'une mince couche de résine photosensible (positive ou négative). Après l'alignement du masque sur la surface du substrat, on expose la photorésine à des rayonnements ultraviolets (UV) permettant soit de renforcer (résine négative) ou de détruire (résine positive) le matériau photosensible. Ensuite, on développe la photorésine dans un solvant. Si la résine est positive, elle devient alors soluble à la suite de l'exposition aux UV de sorte que l'image obtenue à la surface du matériau est la même que celle sur le masque. À l'opposé, si la résine est négative, elle devient insoluble après l'exposition aux UV, produisant ainsi une image complémentaire au masque. La gravure par plasma ou autre technique physique ou chimique s'effectue sur cette surface masquée. Finalement, les résidus de résine après gravure sont enlevés soit par des processus chimiques en solution ou encore par exposition à un plasma d'oxygène [5].

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler les divers modèles de gravure par plasma des matériaux. Par la suite, nous allons présenter une revue critique de la

littérature scientifique sur la gravure par plasma des nitrures du groupe III (InN, GaN, AlN).

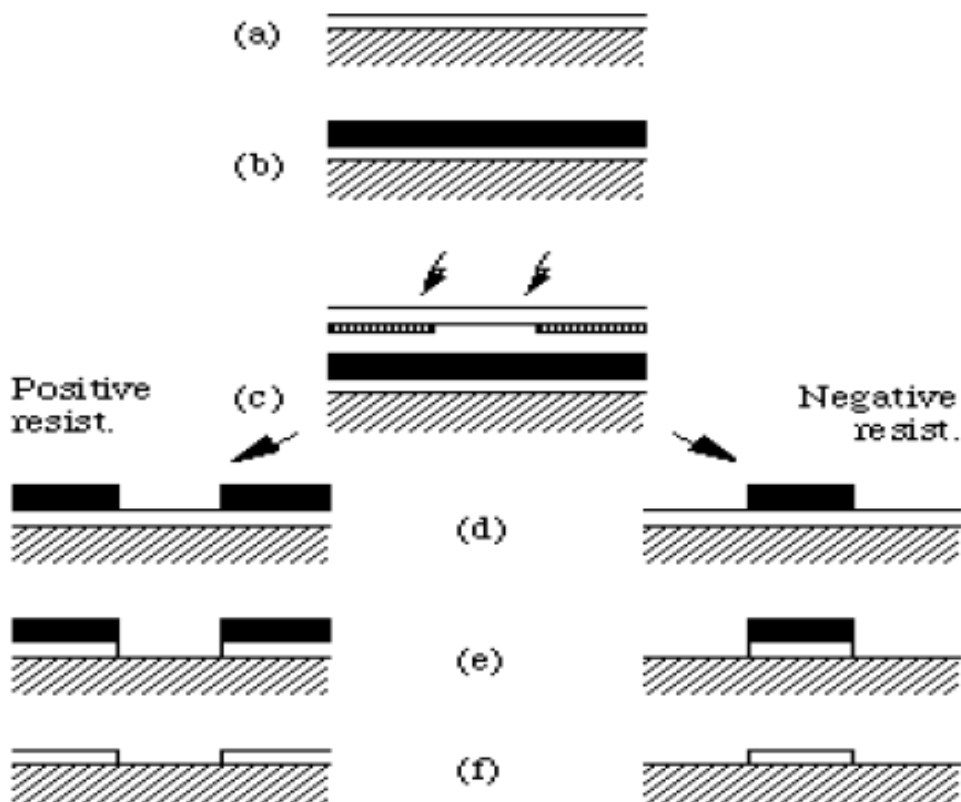


Figure 3 : Illustration des étapes pour la gravure des matériaux : (a) Dépôt d'une couche mince du matériau que l'on veut graver sur un substrat ; (b) Dépôt d'une photorésine sur le matériau à graver ; (c) Exposition aux rayonnements ultraviolets à travers un masque ; (d) Développement de la photorésine ; (e) Gravure du matériau ; (f) Nettoyage de la résine. (D'après [5])

## 1.1 Modèles de gravure par plasma

De manière générale, il existe trois mécanismes de gravure par plasma : la gravure physique, la gravure chimique et la gravure chimique assistée par les ions ou communément appelée gravure physico-chimique. Ces trois types sont schématisés à la figure 4. Dans la gravure physique (figure 4 a), les ions du plasma sont accélérés vers la surface du matériau à graver par le potentiel de la gaine ionique illustrée à la figure 5. Si la tension d'accélération des ions dans la gaine est supérieure à l'énergie de liaison des atomes en surface, il pourrait y avoir, via une cascade complexe de collisions ions-atomes, éjection des atomes du matériau et donc gravure. Comme les ions sont accélérés perpendiculairement à la surface avec une faible déviation angulaire, la gravure physique est plutôt directionnelle, c'est-à-dire que la vitesse de gravure verticale est beaucoup plus grande que celle horizontale (gravure anisotrope). Dans la gravure chimique (figure 4 b), les espèces neutres réactives créées par fragmentation du gaz réactif dans le plasma (essentiellement par collisions avec les électrons énergétiques) interagissent avec les atomes de la surface du matériau pour former un composé volatil. Par exemple, au cours de la gravure de l'aluminium dans un plasma de  $\text{Cl}_2$ , les atomes de Cl dissociés dans le plasma s'adsorbent en surface et mènent à la formation des produits volatils  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  et  $\text{AlCl}_3$ . Vu le mouvement aléatoire (c'est-à-dire non dirigé) des espèces neutres dans les plasmas, ce type de gravure est plutôt isotrope, de sorte que la vitesse de gravure verticale est approximativement égale à celle horizontale. Enfin, la gravure chimique assistée par les

ions (figure 4 c) est une combinaison complexe de gravure physique et chimique de sorte que la gravure implique autant les neutres réactifs que les ions accélérés dans la gaine ionique. En effet, l'éjection par bombardement ionique peut être facilitée par la présence d'espèces neutres réactives adsorbées en surface, ou encore, la présence d'un bombardement ionique peut faciliter la formation de produits de réaction volatils (mixage ionique) pouvant désorber de manière spontanée. Comme les ions jouent un rôle de tout premier plan, la gravure physico-chimique est généralement plutôt verticale (gravure anisotrope) [5,6].

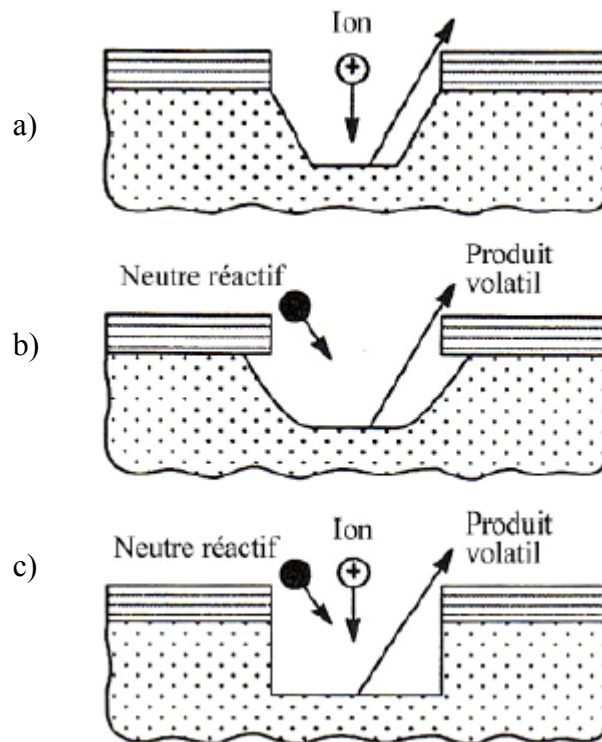


Figure 4 : Schéma des trois mécanismes de gravure par plasma : (a) Gravure physique ; (b) Gravure chimique ; (c) Gravure chimique assistée par les ions. (Traduit de [7])

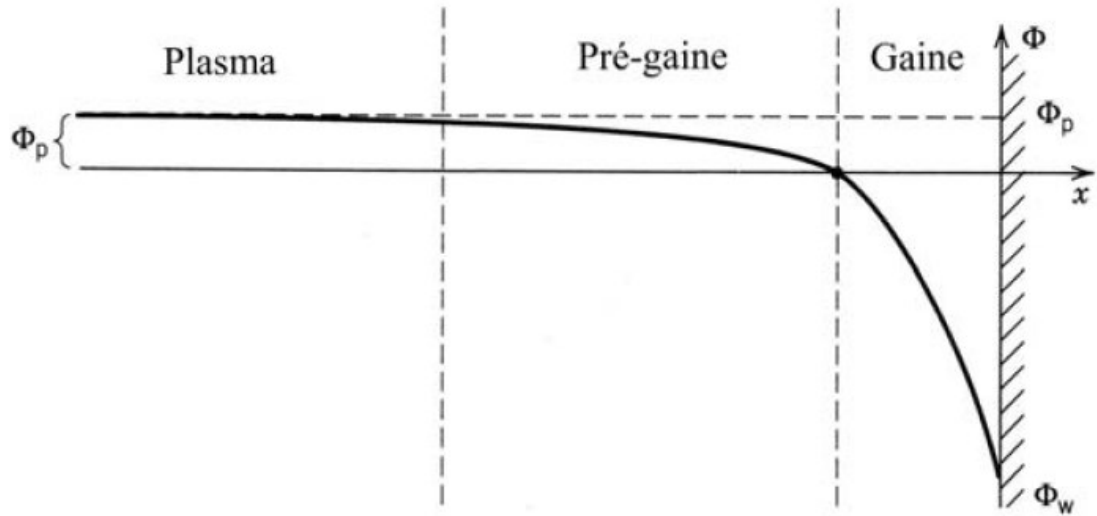


Figure 5 : Distribution du potentiel à l'interface plasma-paroi dans une gaine ionique (traduit de [6]). À titre d'illustration, la différence de potentiel,  $\varphi_p - \varphi_w$ , où  $\varphi_p$  est le potentiel du plasma et  $\varphi_w$  est le potentiel de la paroi ou du substrat, dépend des conditions opératoires du plasma et peut généralement s'exprimer comme [8,9]  $\varphi_p - \varphi_w = \frac{T_e}{2} \left[ 1 + \ln \left( \frac{M_+}{2\pi m_e} \right) \right]$  où  $T_e$  est la température des électrons (en eV),  $M_+$  est la masse de l'ion incident et  $m_e$  est la masse de l'électron. En présence de gaz électronégatifs comme le chlore ( $\text{Cl}_2$ ) ou l'hexafluorure de soufre ( $\text{SF}_6$ ), la présence d'ions négatifs modifie l'expression de la chute de potentiel comme suit [10]  $\varphi_p - \varphi_w = \frac{T_e}{2} \left[ 1 + \ln \left( \frac{M_+}{2\pi m_e} \right) + 2 \ln \left( \frac{n_-}{n_e} \right) \right]$  où  $n_-$  et  $n_e$  sont la densité d'ions négatifs et d'électrons respectivement.

### 1.1.1 Gravure physique

Tel qu'expliqué plus haut, la gravure physique résulte d'un bombardement ionique de la surface, un phénomène aussi appelé pulvérisation. Plus précisément, la pulvérisation consiste en un arrachement mécanique d'atomes selon l'énergie et la masse des ions incidents. Pour qu'un atome soit éjecté de la surface, il faut que l'ion incident possède une énergie supérieure au seuil de pulvérisation du matériau à graver associé à l'énergie de liaison inter-atomique. Parmi l'ensemble des modèles de pulvérisation physique rapportés dans la littérature [11,12,13,14], celui le plus couramment utilisé est celui de Sigmund [12] dans lequel les interactions ion-matériau sont décrites par une série de collisions binaires élastiques donnant lieu à une cascade linéaire de collisions. Dans ce modèle, le rendement de pulvérisation, i.e. le nombre d'atomes éjectés par ion incident, est donné par

$$Y_{phys} = \Lambda F_D \quad (1)$$

où  $\Lambda$  est le facteur du matériau qui dépend des masses et des numéros atomiques de l'ion incident ainsi que des atomes du matériau et de l'énergie de liaison des atomes de la surface du matériau. Quant à  $F_D$ , elle représente l'énergie injectée dans le matériau par la cascade linéaire de collisions. Il existe plusieurs expressions pour  $F_D$  selon la gamme d'énergie des ions incidents. D'après les travaux de Winters et Taglauer [15] et Matsunami et al. [16], pour les énergies des ions ( $E_+$ ) inférieures au keV utilisées en gravure par plasma,  $Y_{phys}$  peut s'écrire comme

$$Y_{phys} = C(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{th}}) \quad (2)$$



où  $C$  est un coefficient pour un matériau donné et  $E_{th}$  est l'énergie seuil pour la pulvérisation. Dans cette expression validée expérimentalement par Steinbrüchel [17] (voir figure 6), nous pouvons constater que le rendement de pulvérisation varie linéairement comme la racine carrée de l'énergie des ions incidents.

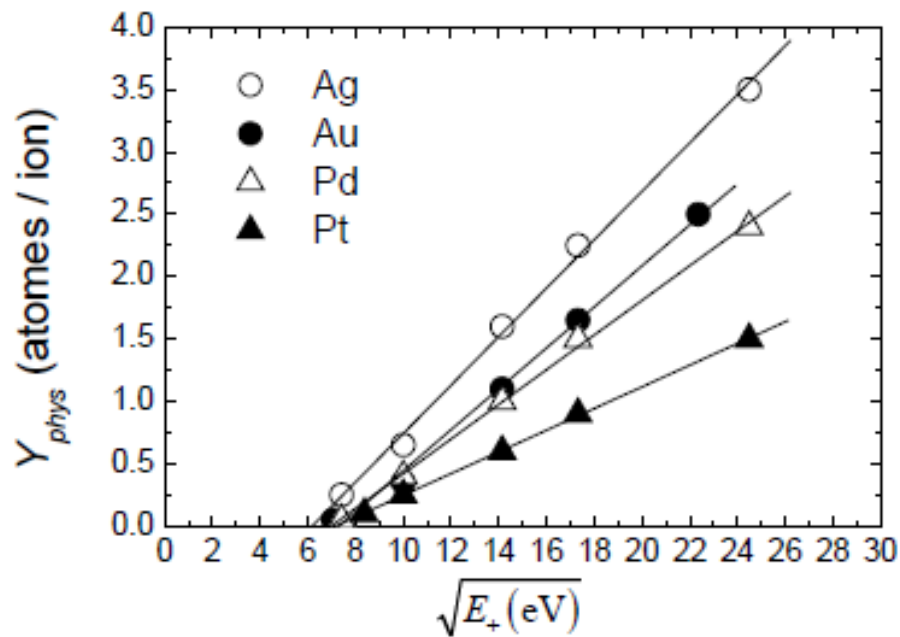


Figure 6 : Dépendance linéaire du rendement de pulvérisation en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions, et ce, pour de l'argent, de l'or, du palladium et du platine. (D'après [17])

Quant à la vitesse de gravure physique  $V_{phys}$  qui correspond à l'épaisseur gravée par unité de temps, elle est définie comme [18]

$$V_{phys} = \frac{J_+ Y_{phys}}{N_t} \quad (3)$$

où  $J_+$  est le flux d'ions positifs incidents sur la surface et  $N_i$  est la densité d'atomes du matériau. Pour une gaine non collisionnelle (libre parcours moyen pour les collisions ions-neutres largement supérieur à la taille de la gaine ionique),  $J_+$  est indépendant de la tension d'accélération (hypothèse de conservation du flux) et s'exprime comme [6]

$$J_+ \approx n_{0+} v_B \quad (4)$$

où  $n_{0+}$  est la densité d'ions positifs à la frontière entre la gaine et le plasma et  $v_B$  est la vitesse de Bohm. Pour un plasma électropositif, la vitesse de Bohm est donnée par

$$v_B \approx \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+}} \quad (5)$$

tandis que pour un plasma électronégatif

$$v_B \approx \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_+} \left[ \frac{1 + (n_-/n_e)}{1 + (n_-/n_e)(T_e/T_i)} \right]} \quad (6)$$

où  $n_-/n_e$  est le rapport des densités d'ions négatifs et d'électrons tandis que  $T_e$  et  $T_i$  sont la température électronique et ionique respectivement [6]. À partir des équations 2 à 6, on constate ainsi qu'en gravure physique, la vitesse de gravure est proportionnelle à la densité d'ions du plasma et varie comme la racine carrée de l'énergie des ions incidents et de la température des électrons.

### ***1.1.2 Gravure chimique***

Comme évoqué plus haut, la gravure chimique repose sur l'enlèvement d'atomes grâce à des réactions chimiques entre des espèces neutres réactives du plasma et les atomes de la surface du matériau. Dans la plupart des modèles, la gravure chimique est représentée par trois mécanismes séquentiels : (i) l'adsorption des espèces neutres réactives, (ii) la formation de produits de réaction volatils et (iii) la désorption spontanée de ces produits. À l'évidence, l'une des conditions nécessaires pour la gravure chimique est que le produit de réaction soit volatil, c'est-à-dire qu'il désorbe de manière spontanée dans les conditions de pression et de température de l'expérience. À titre d'exemple, identifions les produits de réaction volatils pour la gravure de l'aluminium, du silicium et du tungstène. Pour graver l'aluminium, on utilise généralement des plasmas chlorés. Le principal produit de réaction volatil formé est  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (g) à basse température ( $< 200^\circ\text{C}$ ) et  $\text{AlCl}_3$  (g) à plus haute température [6]. En ce qui a trait à la gravure du Si et du W, ce sont plutôt les plasmas fluorés comme le  $\text{SF}_6$  qui sont utilisés, produisant les composés volatils  $\text{SiF}_4$  et  $\text{WF}_6$  [19].

Dans le mécanisme de gravure chimique séquentiel décrit plus haut, l'étape la plus lente, et donc celle limitant la vitesse de réaction, est la formation du produit de réaction volatil. La vitesse de gravure devient alors proportionnelle à la concentration d'espèces réactives adsorbées en surface, et par conséquent, à celle dans le plasma au voisinage du substrat. Pour illustrer cette linéarité, la figure 7 présente l'influence de la concentration de fluor atomique sur la vitesse de gravure du Si et du W dans un plasma de  $\text{SF}_6$  [20]. Les

mesures ont été obtenues en variant soit la pression d'opération, soit la puissance injectée, soit la distance entre la région source et le porte-substrat. Pour les deux matériaux présentés, la vitesse de gravure chimique augmente quasi-linéairement avec la concentration de fluor atomique.

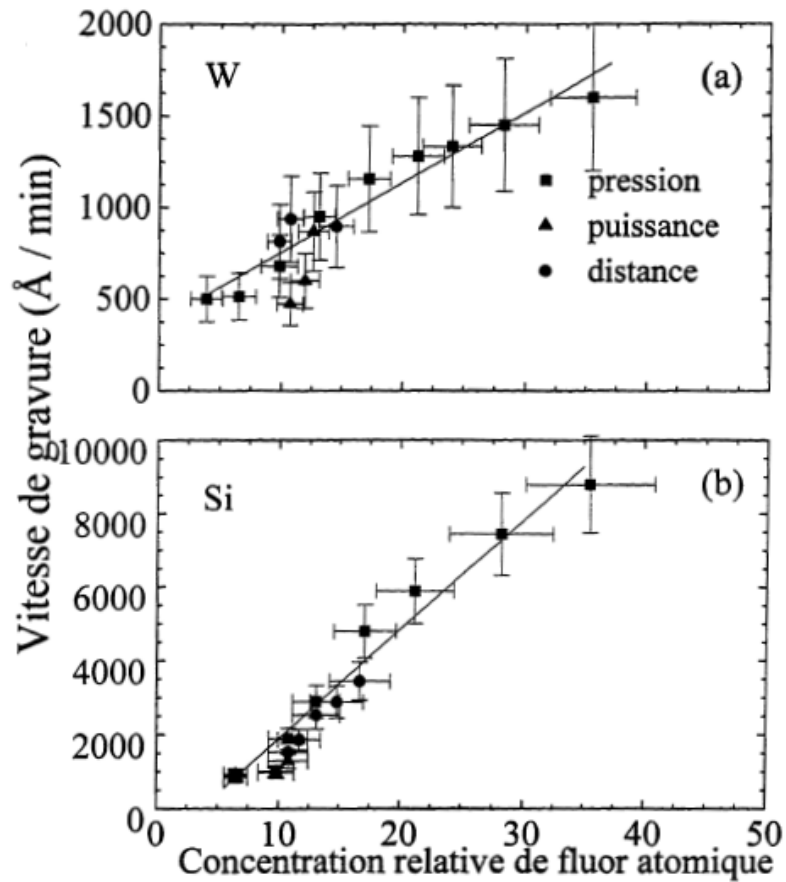


Figure 7 : Dépendance linéaire entre la vitesse de gravure chimique du (a) tungstène et du (b) silicium en fonction de la concentration relative de fluor atomique dans un plasma de  $SF_6$ . (D'après [20])

### ***1.1.3 Gravure chimique assistée par les ions***

La gravure chimique assistée par les ions ou gravure physico-chimique fait intervenir à la fois les ions accélérés dans la gaine ionique et les espèces neutres réactives adsorbées en surface. Cependant, la gravure physico-chimique n'est pas la simple somme d'une vitesse de gravure physique et chimique. En effet, l'impact ionique peut influencer autant la cinétique de formation des produits de réaction volatils que la dynamique de désorption des produits de réactions non volatils [21]. En 1979, Coburn et Winters ont montré indéniablement cet effet de synergie ion-neutre pour la gravure physico-chimique du Si [22]. La figure 8 présente leurs résultats expérimentaux. Dans un premier temps ( $< 200$  s), l'échantillon de Si est exposé seulement à une source de  $\text{XeF}_2$  menant à la formation de F et donc à de la gravure chimique. Ensuite, entre 200 et 650 s, la surface est soumise simultanément au  $\text{XeF}_2$  ainsi qu'à un faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  de 450 eV. Enfin, à un temps plus grand que 650 s, le flux de  $\text{XeF}_2$  est interrompu de sorte que la gravure devient purement physique. Nous remarquons clairement que la vitesse de gravure augmente drastiquement lorsque le flux de neutres est accompagné de celui d'ions (gravure chimique assistée par les ions), donnant lieu à des vitesses largement supérieures à la somme des processus physiques et chimiques seuls.

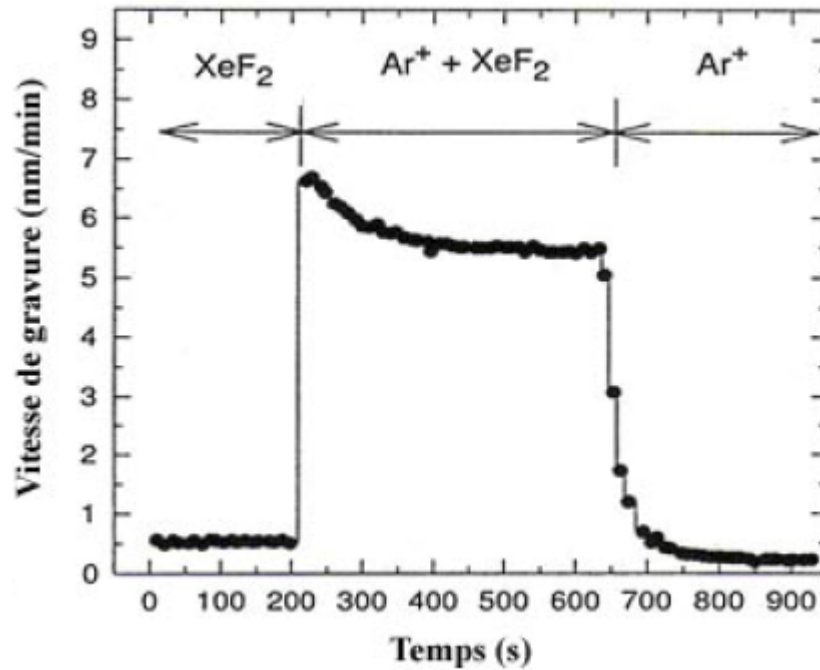


Figure 8 : Démonstration expérimentale de l'effet de synergie ion-neutre pour la gravure du silicium. (D'après [22])

Dans le modèle de gravure chimique assistée par les ions couramment rapporté dans la littérature, la vitesse de gravure peut être écrite comme [23]

$$V_g = \frac{(k_{sat} + J_+ Y_{sat})\theta}{N_t} \quad (7)$$

où  $k_{sat}$  est le taux de formation du produit de réaction pouvant désorber de manière spontanée sur une surface saturée en espèces neutres réactives,  $J_+$  est le flux d'ions positifs incidents sur la surface,  $Y_{sat}$  est le nombre d'atomes désorbés par ion incident sur une surface saturée en neutres réactifs (rendement de pulvérisation sur une surface saturée donné par l'équation 2) et  $\theta$  ( $0 < \theta < 1$ ) est le degré de recouvrement en espèces neutres

réactives de la surface pouvant être obtenu d'un modèle d'équilibre de sites d'adsorption-désorption (isothermes de Langmuir) [24]. En supposant un seul type de site et un seul produit de réaction volatil et non volatil, l'expression pour  $\theta$  devient [23]

$$\theta = \frac{1}{1 + (\beta_1 k_{sat} + \beta_2 J_+ Y_{sat}) / S_n J_n} \quad (8)$$

où  $\beta_1$  est le nombre d'atomes réactifs désorbés dans le produit de réaction volatil,  $\beta_2$  est le nombre d'atomes réactifs désorbés dans le produit de réaction non volatil,  $J_n$  est le flux de neutres réactifs incidents sur la surface et  $S_n$  est la probabilité de réaction chimique. Tel que décrit par Stafford et al. [25], l'effet du bombardement ionique dans les équations 7 et 8 se manifeste non seulement par la désorption de produits de réaction non volatils donnée par  $J_+ Y_{sat}$ , mais également par une plus grande formation de produits de réaction volatils donnée par  $k_{sat}$ . Pour illustrer ces phénomènes, la figure 9 présente la vitesse de gravure du Si et de différents oxydes dans un plasma de  $\text{Cl}_2$  en fonction de l'énergie des ions incidents. Pour des énergies inférieures au seuil de pulvérisation des produits non volatils ( $< 70$  eV), les effets du bombardement ionique se limitent à la formation de produits volatils via le mixage ionique donné par  $k_{sat}$  et d'énergie seuil entre 10 et 20 eV selon les matériaux. Au contraire, à plus haute énergie ( $> 70$  eV), à la fois  $k_{sat}$  et la pulvérisation des produits non volatils donnée par  $J_+ Y_{sat}$  jouent des rôles importants.

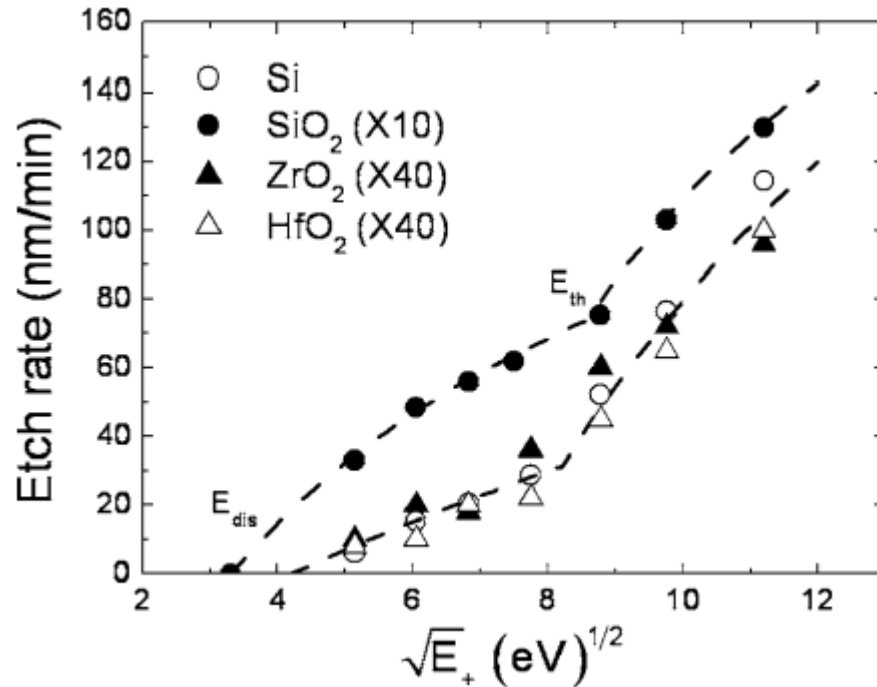


Figure 9 : Vitesse de gravure du Si et de différents oxydes en fonction de l'énergie des ions. (D'après [25])

En admettant que le taux de formation du produit volatil par mixage ionique  $k_{sat}$  est relié au dépôt d'énergie en surface par collisions binaires élastiques, et donc que  $k_{sat} \propto J_+$  comme dans le modèle de mixage ionique proposé par Stafford et al. [25], les prédictions de l'équation 7 sur la dépendance de la vitesse de gravure sur les flux ionique et de neutres réactifs sont en excellent accord avec les mesures rapportées par plusieurs auteurs, et ce, pour une grande variété de matériaux [26,27,28]. En effet, si  $J_+ \ll J_n$ , c'est-à-dire si la surface est saturée par les espèces neutres réactives ( $\theta = 1$ ), la vitesse de gravure donnée par les équations 7 et 8 est limitée par le flux d'ions, ce qui correspond au *régime limité par la*



*formation et la désorption des produits de réaction.* À l'opposé, si  $J_+ \gg J_n$ , c'est-à-dire si le degré de recouvrement  $\theta$  tend vers zéro, la vitesse de gravure est limitée par le flux de neutres réactifs, ce qui correspond au *régime limité par l'adsorption des espèces neutres réactives*. L'existence de ces deux régimes a été mis en évidence expérimentalement par plusieurs auteurs dont Gray et al. [29] et Chang et al. [30]. En effet, Chang et al. [30] ont présenté la dépendance du rendement efficace de gravure (relié au rapport  $V_g/J_+$ ) en fonction du rapport de flux  $J_n/J_+$ , et ce, pour la gravure du poly-Si par des ions  $\text{Ar}^+$  sous atmosphère chlorée (figure 10). Nous remarquons que le rendement efficace de gravure augmente abruptement pour de faibles rapports de flux  $J_n/J_+$  puis atteint un plateau pour des rapports de flux plus élevés. L'augmentation considérable nous indique que la gravure est d'abord limitée par le flux de neutres, puis sature lorsque le rendement de gravure devient limité par la formation et la désorption des produits de réaction. La valeur du plateau augmente avec l'énergie des ions tel que prédit par l'équation 2.

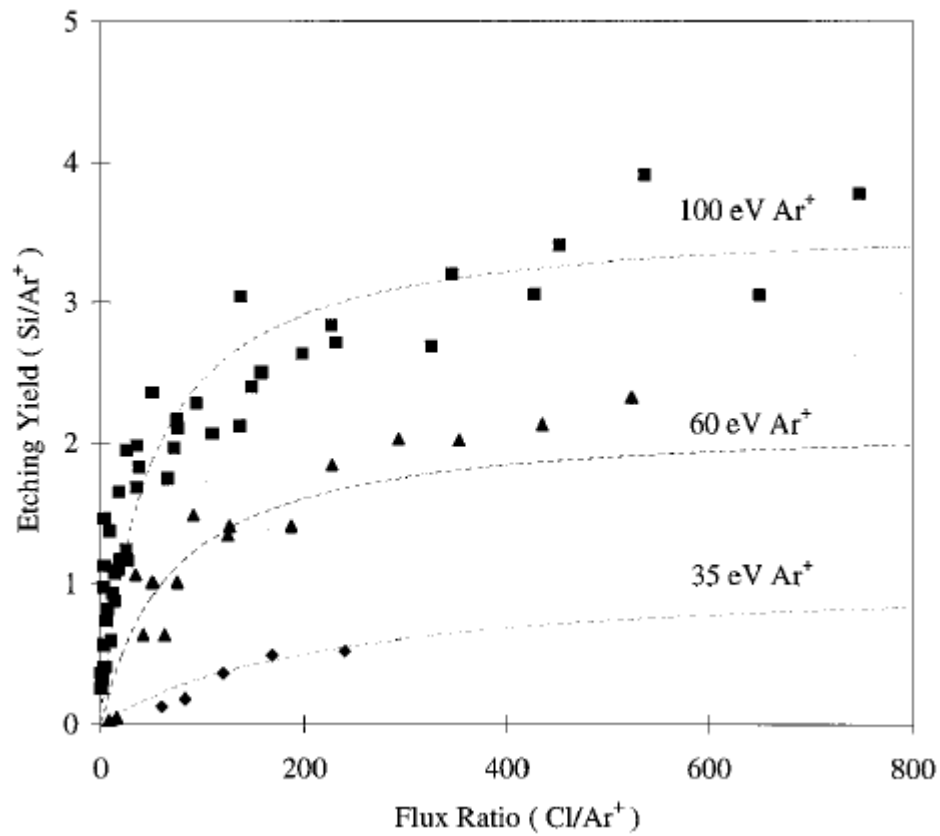


Figure 10 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions  $J_n/J_+$  sur le rendement de gravure du poly-Si par des ions  $Ar^+$  sous atmosphère chlorée. (D'après [30])

Dans les conditions où la gravure résulte à la fois d'une gravure physique ( $\theta = 0$ ) et d'une gravure chimique assistée par les ions ( $\theta \neq 0$ ), la vitesse de gravure peut donc s'écrire comme la somme des équations 3 et 7

$$V_g = [(k_{sat} + J_+ Y_{sat})\theta + J_+ Y_{phys}(1 - \theta)]/N_t \quad (9)$$

où  $(1 - \theta)$  représente la fraction de la surface non recouverte par les atomes neutres réactifs.

## 1.2 Revue critique de la littérature scientifique

### 1.2.1 Cinétique de gravure des nitrures du groupe III

Plusieurs auteurs [31-73] ont rapporté des mesures de vitesses de gravure des nitrures du groupe III (InN, GaN, AlN) en fonction des conditions opératoires, et ce, pour une grande variété de gaz plasmagènes dont Ar, Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ICl et IBr. La majorité des articles publiés dans ce domaine sont néanmoins très descriptifs de sorte que très peu de détails sur la physique du plasma sont fournis, ce qui empêche d'établir la nature des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Il est donc généralement assez difficile de conclure si, dans une chimie donnée, la gravure résulte d'une pulvérisation physique, d'une gravure chimique ou encore d'une gravure chimique assistée par les ions. On peut cependant rapidement conclure que les vitesses de gravure les plus rapides, et donc plus pertinentes pour les applications, sont celles obtenues dans des plasmas chlorés. Nous consacrons ainsi notre revue à ce genre de chimie. À titre d'illustration, la figure 11 a) montre les résultats de la vitesse de gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> en fonction de la puissance injectée dans le plasma à couplage inductif (ICP, de l'anglais Inductively Coupled Plasma), et ce, pour l'AlN, l'InN et le GaN [40]. Nous pouvons remarquer qu'à faibles puissances ICP, la vitesse de gravure des trois matériaux augmente. Cette augmentation était plus ou moins significative selon le matériau. À partir des mesures de densités d'ions positifs et d'atomes de Cl dans une géométrie comparable dans un plasma de Cl<sub>2</sub> rapportées par Malyshev et Donnelly [74,75] (voir figures 11 b) et 11 c)),

l'augmentation de la vitesse de gravure peut être a priori attribuée à une augmentation des flux d'ions et/ou d'espèces neutres réactives avec la puissance ICP. À partir des données présentées dans [40], il est cependant difficile de conclure si, dans les conditions opératoires étudiées, la gravure est dans le régime limité par la formation et la désorption des produits de réaction (dépendance linéaire en  $J_+$ ), dans le régime limité par l'adsorption des espèces neutres réactives (dépendance linéaire en  $J_n$ ) ou dans un régime intermédiaire (dépendance en  $J_+$  et en  $J_n$ ). Par ailleurs, dans le cas de l'InN et du GaN, nous observons une diminution de la vitesse de gravure à plus hautes puissances. Selon les auteurs, cette diminution pourrait résulter de la désorption par pulvérisation des atomes de Cl adsorbés avant qu'ils aient le temps de réagir. En plus d'un possible changement dans le degré de recouvrement de la surface, la diminution pourrait également provenir d'une diminution de la tension d'accélération dans la gaine ionique avec l'augmentation de la puissance ICP tel qu'illustré par Lin et al. [41]. Comme  $V_g$  dans l'équation 7 est fonction de  $J_+$  et de l'énergie des ions (via  $Y_{sat}$ , voir équation 2), il est fort possible que la vitesse de gravure croisse due à l'augmentation de  $J_+$ , puis, se mette à décroître lorsque la diminution de l'énergie des ions, et donc du rendement de gravure, devienne plus significative tel qu'illustré à la figure 12.

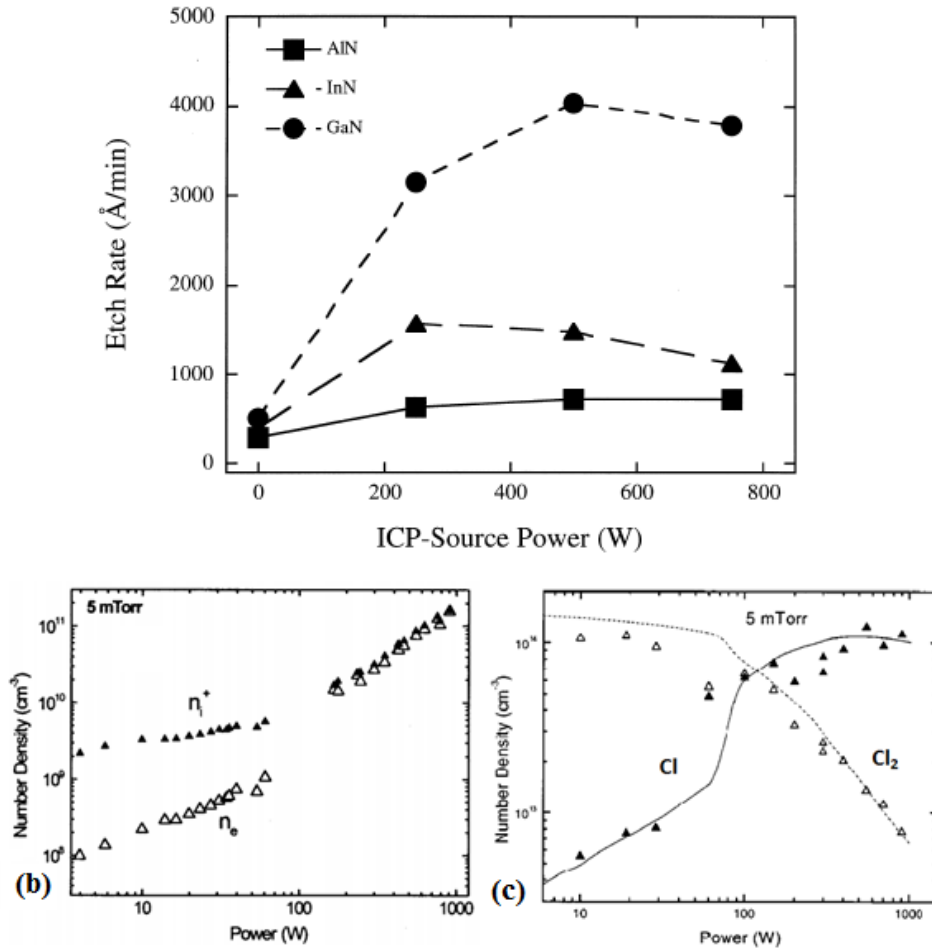


Figure 11 : (a) Vitesse de gravure de l'AlN, de l'InN et du GaN en fonction de la puissance ICP dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> (D'après [40]). (b) et (c) Influence de la puissance ICP sur la densité de charges (ions et électrons) et d'espèces neutres réactives (Cl et Cl<sub>2</sub>) dans un plasma de chlore (D'après [74,75]).

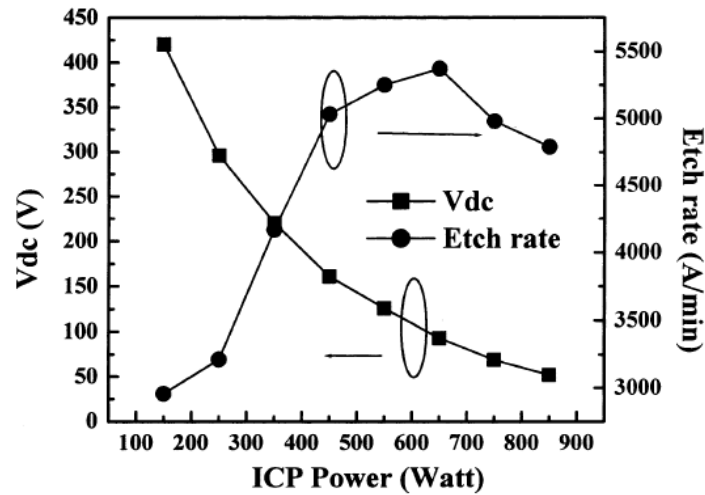


Figure 12 : Vitesse de gravure du GaN ainsi que tension d'auto-polarisation (reliée à l'énergie des ions incidents) en fonction de la puissance ICP dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. (D'après [41])

Dans la littérature scientifique, il y a peu de corrélation entre les caractéristiques du plasma et la vitesse de gravure des matériaux de sorte qu'il est généralement impossible de déterminer si le comportement de la vitesse de gravure en fonction d'un paramètre opératoire donné (composition du gaz, puissance injectée, etc...) provient d'un changement des propriétés physico-chimiques du plasma ou de la dynamique des mécanismes physiques et chimiques mis en jeu. La seule «corrélation» rapportée est celle de H. S. Kim et al. [39]. En effet, ces auteurs ont étudié la vitesse de gravure du GaN ainsi que la densité de courant ionique et la concentration relative des atomes de Cl en fonction du pourcentage d'argon dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. Les mesures ont été obtenues à tension d'auto-polarisation fixe et donc à énergie des ions fixe. Leurs résultats sont présentés à la figure 13. Nous remarquons à la figure 13 a) que l'addition d'un faible pourcentage d'argon, soit 10 %,

augmente très légèrement la vitesse de gravure tandis que l'addition de plus de 20 % d'argon diminue fortement la vitesse de gravure. De plus, nous observons que pour 100 % de  $\text{Cl}_2$ , les vitesses de gravure augmentent avec la température du substrat tandis que pour 100 % d'Ar, ils restent constants. Aussi, comme nous pouvons le voir à la figure 13 b), l'ajout d'argon dans le chlore augmente la densité de courant ionique tandis qu'il diminue, bien entendu, l'intensité relative des atomes de chlore. Pour mieux interpréter les données de la figure 13, nous avons tracé à la figure 14 le rendement efficace de gravure (relié au rapport  $V_g/J_+$ ) en fonction du rapport  $J_n/J_+$ , de manière analogue à celles présentées plus haut (figure 10) pour la gravure du poly-Si. Nous remarquons que, pour toutes les températures du substrat étudiées, le rendement de gravure augmente avec le rapport de la densité de neutres réactifs sur la densité d'ions positifs sans jamais atteindre le plateau associé au régime limité par la formation et la désorption des produits de réactions volatils et non volatils (équation 7). Ceci signifie que pour la majorité des conditions opératoires étudiées pour la gravure du GaN, la gravure est bien souvent limitée par l'adsorption des espèces neutres réactives, c'est-à-dire que le degré de recouvrement  $\theta$  de la surface n'est pas très élevé. Les données de la figure 14 suggèrent par ailleurs que la dynamique d'adsorption est une fonction croissante de la température de la surface. Il est toutefois impossible à partir de la série de mesure présentées de déterminer l'origine physique ou chimique de ce processus activé par la chaleur ainsi que son rôle sur la dynamique d'adsorption.

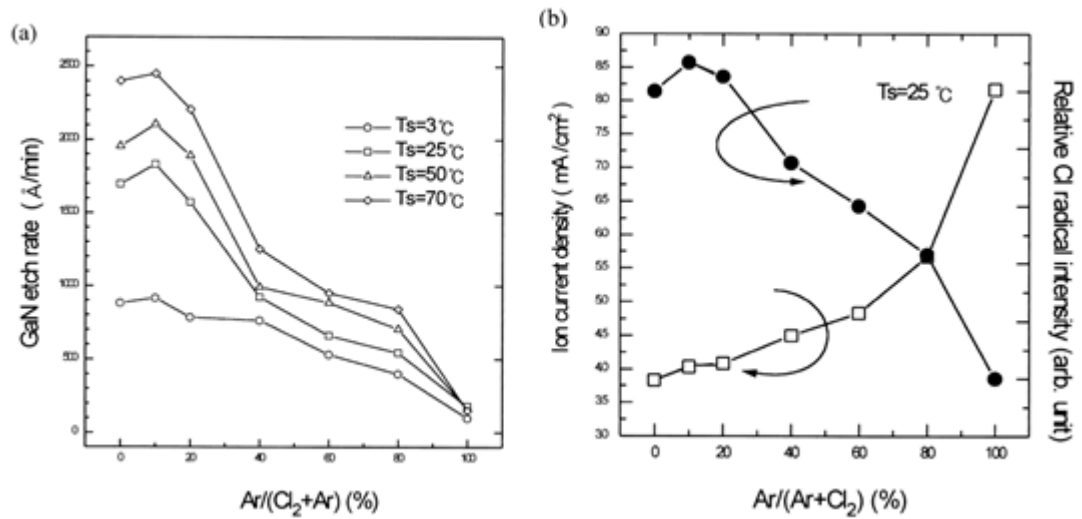


Figure 13 : (a) Vitesse de gravure du GaN en fonction du pourcentage d'argon dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. (b) Densité de courant ionique et intensité relative des radicaux de chlore en fonction du pourcentage d'argon dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. (D'après [39])

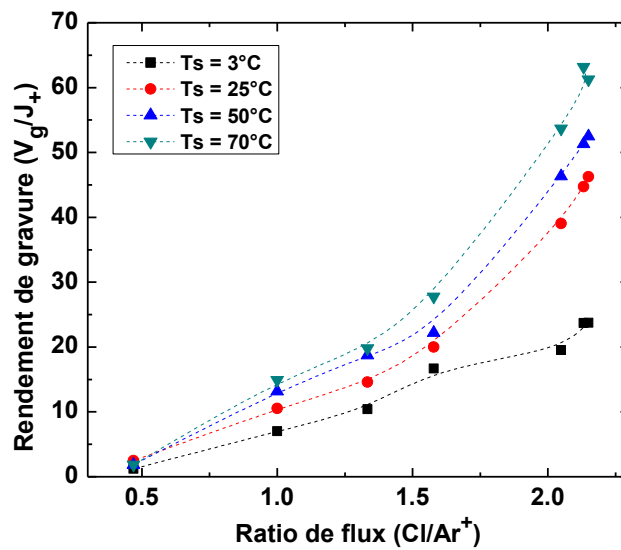


Figure 14 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions  $J_{Cl}/J_+$  sur le rendement de gravure ( $V_g/J_+$ ) du GaN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>.



Tel qu'abordé précédemment, en plus des flux d'ions et de neutres réactifs, l'énergie des ions positifs incidents sur la surface joue également un rôle important sur la cinétique de gravure. Dans le cas des nitrures du groupe III, plusieurs auteurs [32,40,43] ont mesuré la vitesse de gravure en fonction de la tension d'auto-polarisation, une quantité directement reliée à l'énergie des ions incidents. À titre d'illustration, les figures 15 et 16 présentent les résultats obtenus par Lin et al. [41] pour le GaN ainsi que par Shul et al. [40] pour l'AlN, l'InN et le GaN dans des plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>. Tous obtiennent que la vitesse de gravure augmente avec la tension d'auto-polarisation. Pour mieux interpréter ces données, nous les avons tracées en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions incidents, par analogie avec les prédictions des équations 2, 7 et 8 (voir figure 17). Si la surface était saturée par les espèces neutres réactives ( $\theta = 1$ ), il y aurait une dépendance linéaire entre la vitesse de gravure et la racine carrée de l'énergie des ions incidents, ce qui n'est manifestement pas le cas. C'est pourquoi, dans ce contexte, nous avons lissé les données avec une fonction  $V_g = \frac{A(\sqrt{V_{dc}} - \sqrt{V_{dc0}})}{1 + B(\sqrt{V_{dc}} - \sqrt{V_{dc0}})}$ , où  $A$ ,  $B$  et  $V_{dc0}$  sont des coefficients. Pour les trois matériaux, un relativement bon accord est obtenu entre les mesures et les prédictions du modèle. Par ailleurs, pour le GaN, nous avons estimé un seuil de gravure voisin de 30 eV, ce qui est largement inférieur à ceux de l'InN (72 eV) et de l'AlN (81 eV).

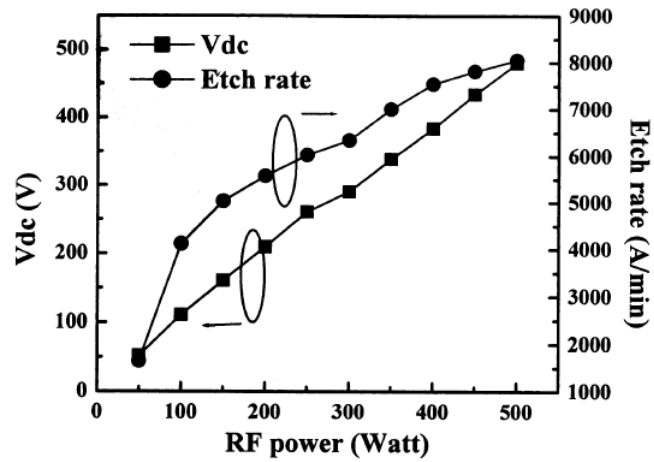


Figure 15 : Tension d'auto-polarisation ainsi que vitesse de gravure du GaN en fonction de la puissance RF pour un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. (D'après [41])

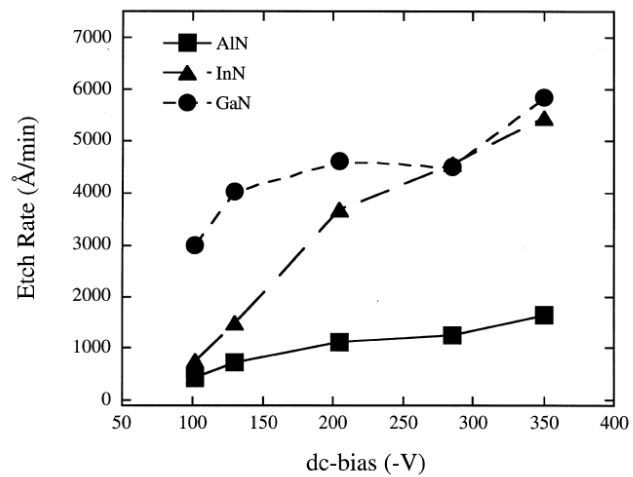


Figure 16 : Vitesse de gravure de l'AlN, de l'InN et du GaN en fonction de la tension d'auto-polarisation dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. (D'après [40])

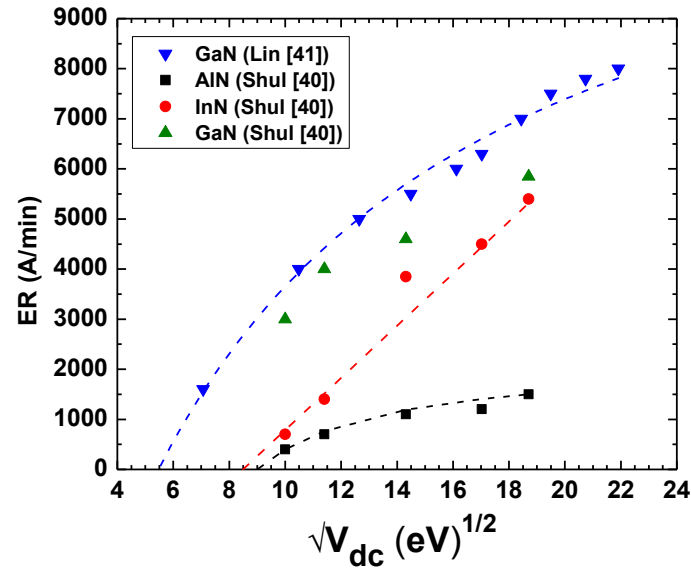


Figure 17 : Vitesse de gravure en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions afin de déterminer le seuil de gravure du GaN, de l'InN et de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>.

Par ailleurs, nous observons à la figure 11 a) ainsi qu'à la figure 17 que la vitesse de gravure du GaN est plus grande que celle de l'InN, qui elle, est à son tour plus grande que celle de l'AlN. Pour des conditions opératoires données ( $J_+$ ,  $J_n$  et  $E_+$  fixés), la vitesse de gravure dépend, selon l'équation 7, du taux de formation des produits de réaction volatils  $k_{sat}$  et du taux de désorption des produits de réaction non volatils  $J_+ Y_{sat}$ . Or, pour la gravure des nitrures, la formation des produits de réactions volatils et non volatils est étroitement liée au bris des liens III-N permettant l'incorporation des atomes de Cl. L'énergie des liens Al-N (11.52 eV) est beaucoup plus élevée que celles des liens Ga-N (8.92 eV) et In-N (7.72 eV) [57], ce qui est en accord avec les plus faibles valeurs obtenues pour  $V_g$  de l'AlN. Cependant, la vitesse de gravure du GaN est largement supérieure à celle de l'InN, malgré

les énergies de liaison plus élevées. Ceci s'explique néanmoins par la plus faible volatilité des produits à base d'In (température d'ébullition de 600°C pour  $\text{InCl}_3$ ) par rapport à ceux à base de Ga (température d'ébullition de 201°C pour  $\text{GaCl}_3$ ) et d'Al (température d'ébullition de 183°C pour  $\text{AlCl}_3$ ) [57].

En plus des mesures dans des plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ , plusieurs auteurs se sont intéressés à l'effet de l'ajout du  $\text{BCl}_3$  sur la cinétique de gravure des nitrures du groupe III. À ce sujet, la figure 18 a) présente les mesures de Lee et al. [37] pour la vitesse de gravure du GaN en fonction du pourcentage de  $\text{Cl}_2$  (échelle graduée à l'inverse) dans des plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  et  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ , et ce, pour deux pressions d'opération (10 mTorr et 30 mTorr). Ils ont également effectué des mesures de densité de courant ionique, de densité de l'ion  $\text{Cl}^+$  ainsi que d'intensité des radicaux  $\text{Cl}$  et  $\text{BCl}$  en fonction du pourcentage de  $\text{BCl}_3$  dans le plasma  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ . Ces derniers résultats sont illustrés à la figure 18 b). Pour les deux pressions examinées, la figure 18 a) indique que l'ajout de  $\text{BCl}_3$  augmente significativement la vitesse de gravure. Selon les auteurs, le  $\text{BCl}_3$  contribue à enlever les couches d'oxydes présentes en surface qui nuisent à l'efficacité de la gravure (voir plus bas). Toutefois, pour les deux types de plasma, la tendance est la même que celle que nous avons observée à la figure 16 a) pour la vitesse de gravure en fonction de la concentration de chlore dans les plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$ .

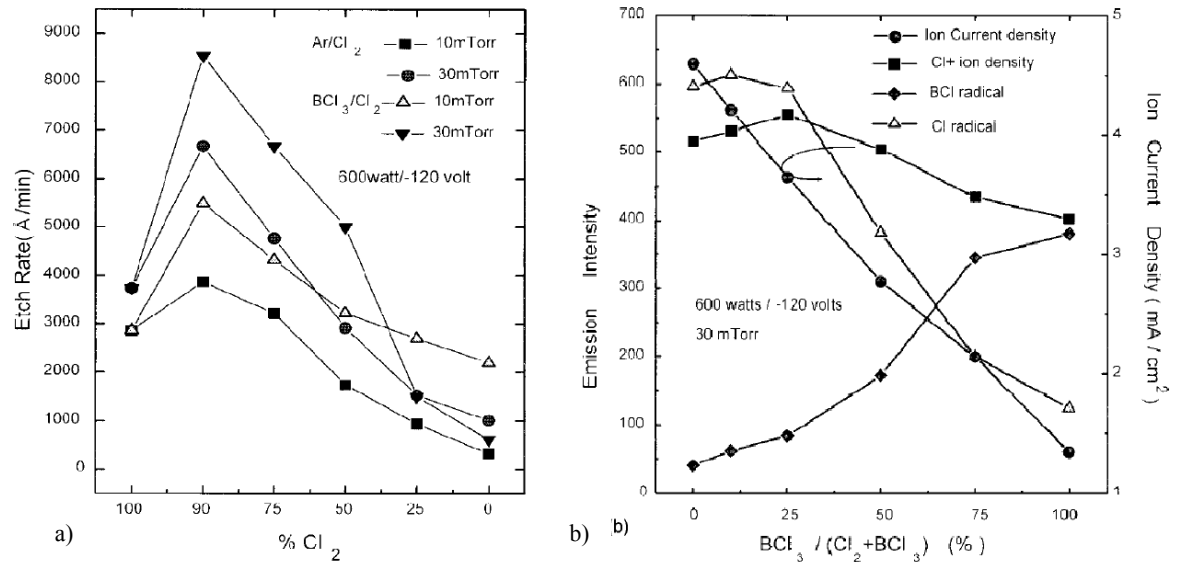


Figure 18 : (a) Vitesse de gravure du GaN en fonction du pourcentage de Cl<sub>2</sub> (échelle graduée à l'inverse) dans des plasmas Ar/Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> respectivement, et ce, pour deux pressions, soit 10 mTorr et 30 mTorr. (b) Densité de courant ionique, densité d'ion Cl<sup>+</sup> ainsi qu'intensité des radicaux Cl et BCl en fonction du pourcentage de BCl<sub>3</sub> dans un plasma Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. (D'après [37])

Pour mieux illustrer l'influence de la concentration de BCl<sub>3</sub> sur la cinétique de gravure, nous avons tracé le rapport de la vitesse de gravure et de la densité de courant ionique (rendement efficace de gravure) en fonction du pourcentage de Cl<sub>2</sub> pour les données à 30 mTorr dans le plasma Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Ce graphique est présenté à la figure 19. Nous remarquons bel et bien que l'ajout de traces de BCl<sub>3</sub> augmente significativement le rendement de gravure. Cependant, à plus hautes concentrations de BCl<sub>3</sub> le rendement de gravure diminue fortement. Ceci résulte probablement de l'importance croissante des ions moléculaires BCl<sub>x</sub><sup>+</sup> (dans le plasma de BCl<sub>3</sub>) par rapport aux ions atomiques Cl<sup>+</sup> (dans le

plasma de  $\text{Cl}_2$ ). En effet, tel que démontré par Stafford et al. [76], les effets du bombardement ionique (mixage ionique et désorption des produits non volatils) deviennent moins efficaces en présence d'ions moléculaires du fait de la dissociation de ces ions suite à leurs collisions avec les atomes de la surface.

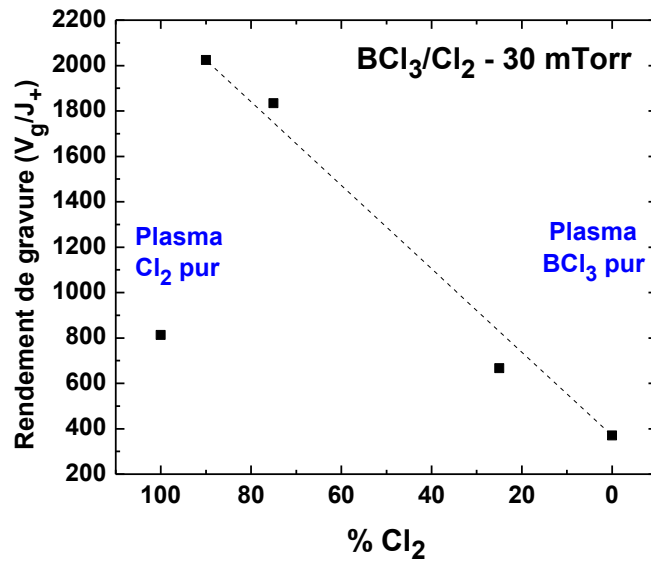


Figure 19 : Rendement de gravure ( $V_g/J_+$ ) en fonction du pourcentage de  $\text{Cl}_2$  pour les données à 30 mTorr dans le plasma  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ .

Deux auteurs [51,52] ont mesuré la vitesse de gravure en fonction de la tension d'auto-polarisation pour des couches d'AlN dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  et obtiennent dans les deux cas les mêmes tendances. À titre d'exemple, le graphique de Khan et al. [51] présenté à la figure 20 indique que la vitesse de gravure augmente de façon quasi-linéaire avec la tension d'auto-polarisation, et par conséquent, avec l'énergie des ions. À partir de

ce graphique, nous avons estimé un seuil de gravure pour l'AlN de 140 eV, ce qui est supérieur à celui trouvé précédemment dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub> (81 eV). Il est cependant impossible de conclure si cette augmentation résulte d'une plus grande difficulté à désorber les produits de réaction non volatils formés ou encore de la dissociation des ions moléculaires en surface dans le plasma de BCl<sub>3</sub> [76]. Comme les fragments formés sont moins énergétiques que les ions moléculaires incidents (conservation de la quantité de mouvement), ce dernier effet donne lieu à des seuils de gravure apparemment plus élevé que ceux qui auraient été obtenus avec des ions atomiques de même énergie.

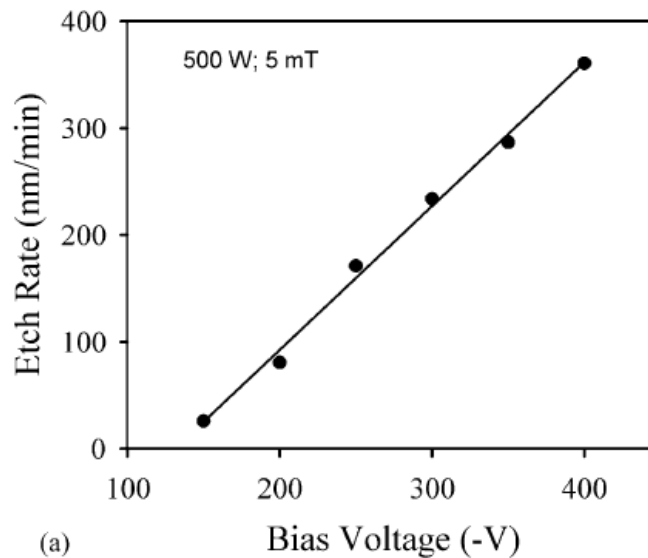


Figure 20 : Vitesse de gravure de l'AlN en fonction de la tension d'auto-polarisation dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. (D'après [51])

### ***1.2.2 Dommages de gravure***

En plus de la vitesse de gravure, un autre paramètre crucial à considérer lors de l'optimisation d'un procédé de gravure est la création de dommages. Ces derniers peuvent prendre la forme d'un changement de stœchiométrie, de rugosité et/ou d'incorporation de défauts (ponctuels ou étendus), ce qui dans tous les cas est susceptible d'influencer fortement les propriétés électriques et optiques des dispositifs [45]. Dans cette section, nous nous focaliserons sur la rugosité qui semble jouer un rôle crucial lors de la gravure de l'AlN pour les MEMS (voir figure 2). À titre d'exemple, la figure 21 présente les images AFM 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  de H. Cho et al. [36] après gravure du GaN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. Après gravure dans un plasma d'argon pur (gravure physique), la surface présente une forte rugosité (12 nm), ce qui est supérieur à la rugosité de l'échantillon brut (7 nm). Selon les auteurs, ceci résulte de la pulvérisation préférentielle des atomes d'azote. À fortes concentrations de Cl<sub>2</sub>, la rugosité de surface est aussi très élevée (11 nm) dû à la formation du produit de réaction volatil GaCl<sub>3</sub> menant à une désorption préférentielle des atomes de Ga. La rugosité minimale est ainsi obtenue à une concentration intermédiaire, c'est-à-dire lorsqu'il y a gravure égale des atomes d'azote et de gallium.



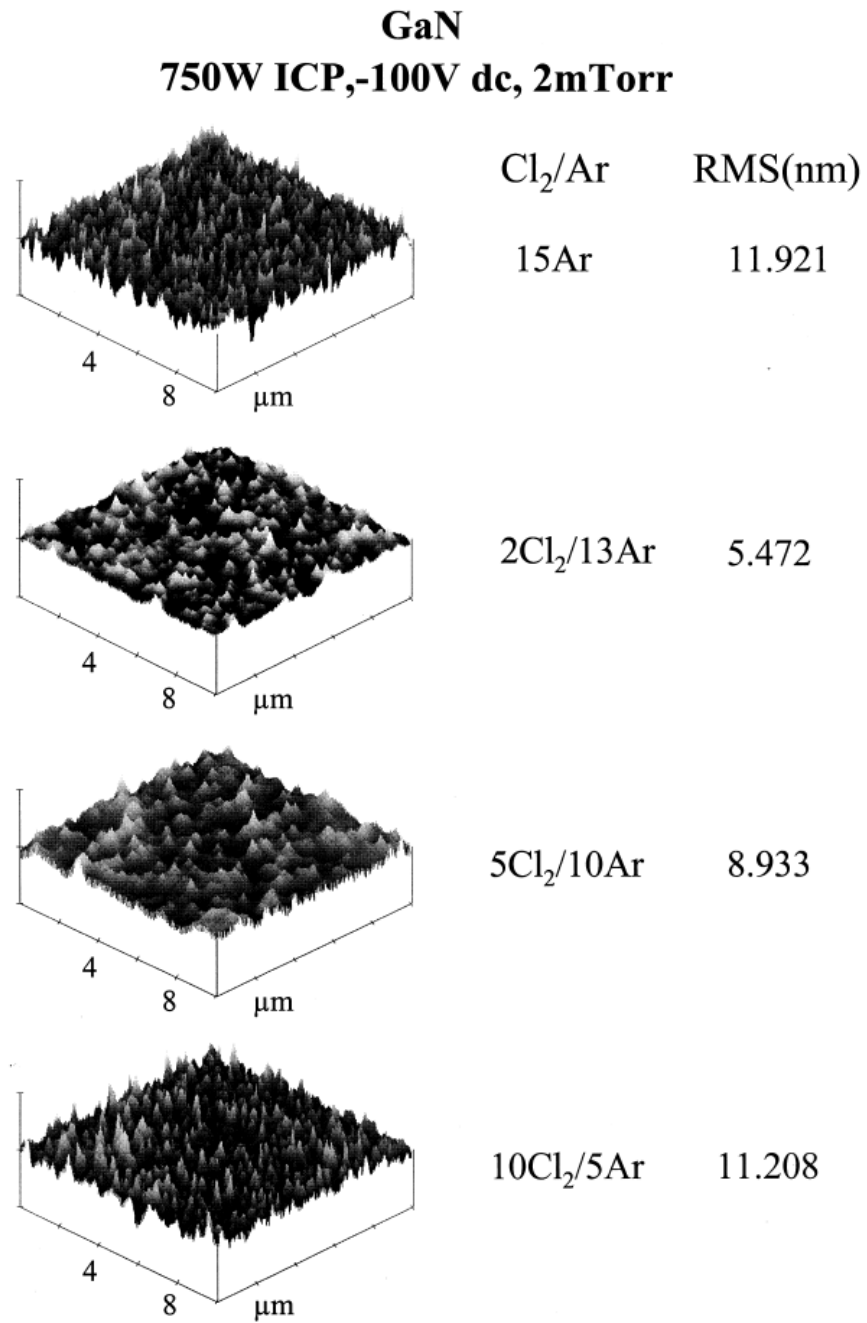


Figure 21 : Images AFM  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  d'un échantillon de GaN gravé dans un plasma Ar/ $\text{Cl}_2$ . (D'après [36])

Des mesures similaires ont été réalisées par Zhu et al. [31]. Leurs mesures de vitesse de gravure et de rugosité de surface en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> sont présentées à la figure 22 pour le GaN et l'AlN. Sur ces graphiques, nous pouvons voir une certaine corrélation entre la rugosité et la vitesse de gravure. De plus, même si l'AlN se grave beaucoup moins vite que le GaN, nous constatons que c'est l'AlN qui a la plus forte rugosité de surface.

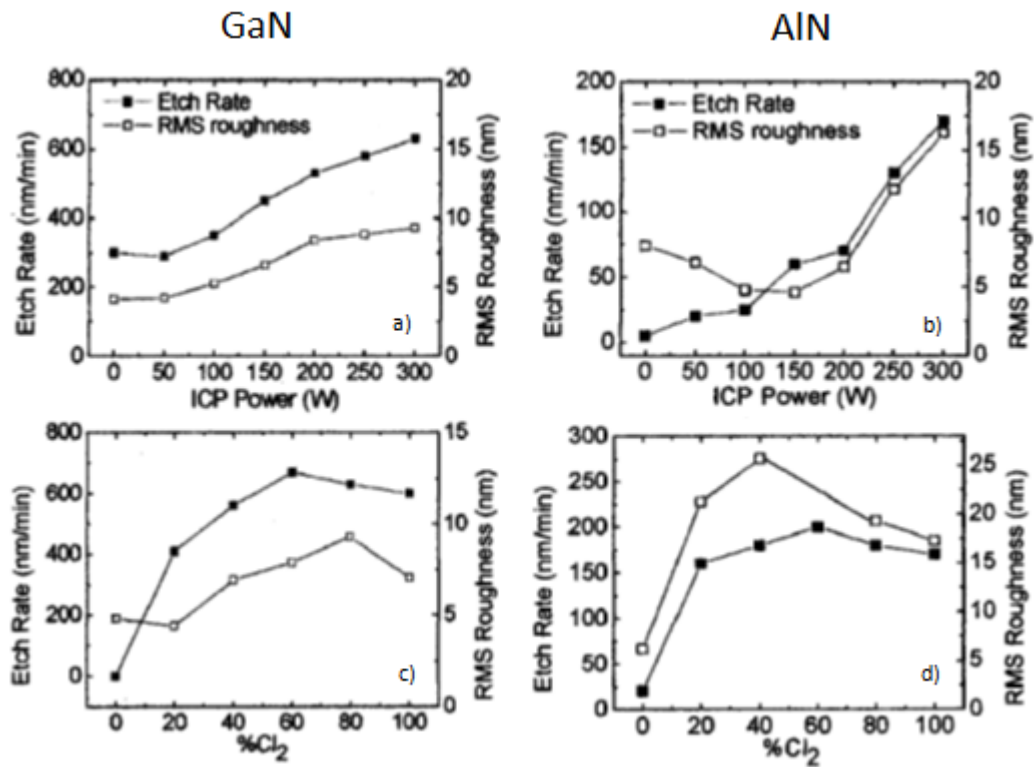


Figure 22 : Rugosité de surface du GaN et de l'AlN gravé dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, et ce, en fonction (a) et (b) de la puissance ICP et (c) et (d) du pourcentage de Cl<sub>2</sub>. (D'après [31])

Pour mieux illustrer la corrélation entre la vitesse de gravure et la rugosité, Zhu et al. [31] ont tracé la rugosité de surface en fonction de la vitesse de gravure pour le GaN et l'AlN (figures 23 a) et b)). En ce qui concerne le GaN, nous pouvons remarquer que la rugosité reste environ égale à celle d'un échantillon non gravé, et ce, jusqu'à l'obtention d'une vitesse de gravure de 400 nm/min. Au-delà de cette valeur, la rugosité augmente proportionnellement avec la vitesse de gravure selon une pente approximative de 0,016 min. Le comportement pour l'AlN est sensiblement le même que celui du GaN, c'est-à-dire que nous remarquons que la valeur de la rugosité est proche de celle d'un échantillon non traité pour de petites vitesses de gravure jusqu'à atteindre environ 90 nm/min. Par la suite, la rugosité augmente drastiquement, avec un rythme d'environ 0,15 min, soit beaucoup plus grand que celui du GaN. Donc, selon les auteurs, la meilleure vitesse de gravure entraînant une faible rugosité correspond à 400 nm/min et 90 nm/min respectivement pour le GaN et l'AlN. Bien qu'aucune explication ne soit fournie par les auteurs sur l'origine de ces résultats (et donc sur la signification physique de ce temps caractéristique de variation), la plus grande volatilité des produits  $AlCl_x$  par rapport au  $GaCl_x$  joue sans doute un rôle important. On se rappelle en effet que le point d'ébullition de l' $AlCl_3$  est de 183°C par rapport à 201°C pour le  $GaCl_3$  [57]. Ces résultats pourraient également être dû au fait que l'Al a une plus grande facilité à s'oxyder que le Ga, et donc plus sujet à la production de micro-masquage [52,62].

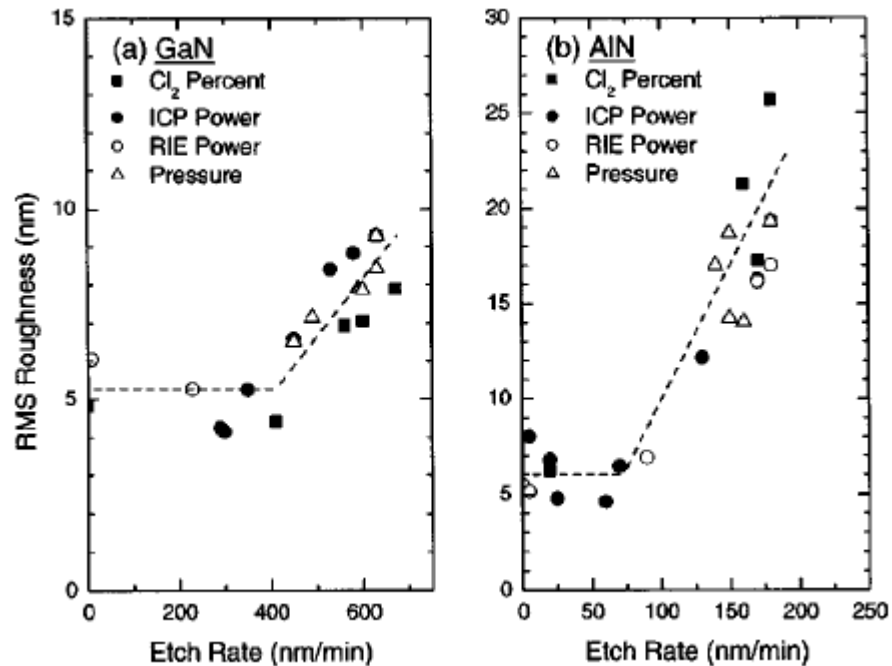


Figure 23 : Corrélation entre la rugosité de surface et la vitesse de gravure des échantillons (a) de GaN et (b) d'AlN gravés dans un plasma d'Ar/Cl<sub>2</sub>. (D'après [31])

Sans déterminer la source d'oxygène, pour pallier ces effets possibles de micro-masquage, plusieurs chercheurs ont ajouté du BCl<sub>3</sub> dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub> dans l'optique de former du B<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, un gaz chimiquement inerte pouvant être facilement pompé [66]. Par exemple, Yanjun et al. [62] ont mesuré la rugosité de surface du GaN en fonction du pourcentage de BCl<sub>3</sub> dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Leurs résultats sont présentés à la figure 24. La rugosité de l'échantillon non gravé est de 0,929 nm. Après gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, la rugosité s'est détériorée à 10,622 nm. Les rugosités en présence de BCl<sub>3</sub> sont plus faibles (autour de 0,5 nm). Cela suggère que le BCl<sub>3</sub> a énormément favorisé la

formation de surfaces lisses, probablement dû à la réduction du micro-masquage résultant de l'oxydation de la surface.

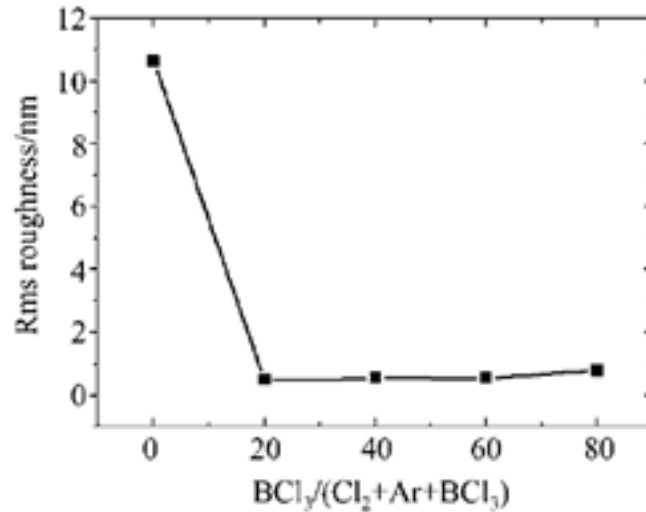


Figure 24 : Rugosité de surface du GaN en fonction de la concentration du BCl<sub>3</sub> pour un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. (D'après [62])

En effet, après gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, la figure 25 a) présente plusieurs protubérances en forme de cônes dues au micro-masquage. Par contre, en présence de BCl<sub>3</sub> (figure 25 b)), la surface apparaît plus lisse, ce qui est en accord avec l'élimination de l'oxygène par le BCl<sub>3</sub>. Cette conclusion est supportée par les analyses de surface par spectroscopie des électrons Auger de Wu et al. [63] présentées à la figure 26. Nous remarquons justement que la fraction d'oxygène présente sur l'échantillon gravé dans un plasma de BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> est de 13 %, ce qui est nettement inférieur aux valeurs de 32 % et 24 % obtenues respectivement pour les plasmas H<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> et Ar/Cl<sub>2</sub>.

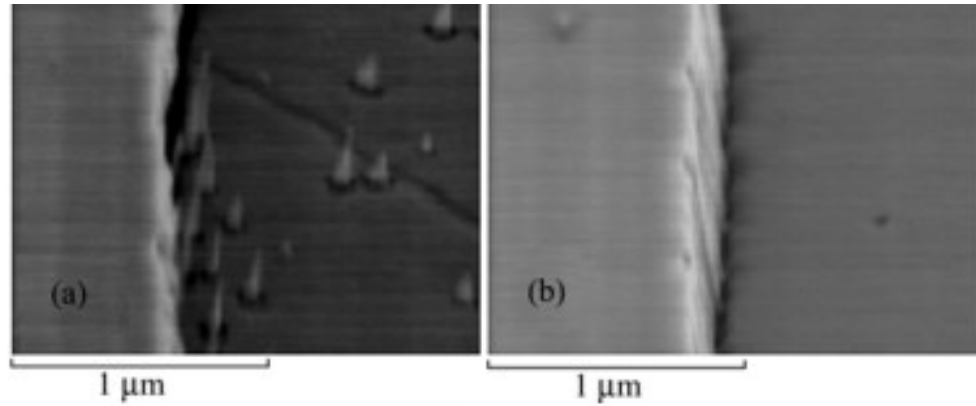


Figure 25 : Images MEB d'un échantillon d'hétérostructure GaN/AlGaN gravé dans un plasma (a) Ar/Cl<sub>2</sub> (b) Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. (D'après [62])

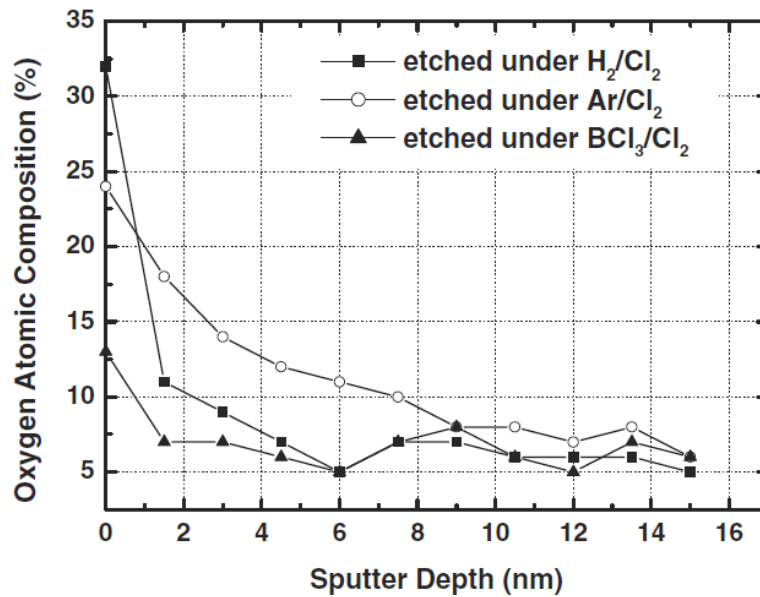


Figure 26 : Composition d'oxygène (en pourcentage) à la surface d'un échantillon d'hétérostructure AlGaN/GaN gravé dans des plasmas de H<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>, Ar/Cl<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> en fonction de la profondeur de gravure. (D'après [63])

### 1.3 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons exposé les principes généraux de la gravure physique, chimique ainsi que physico-chimique. Par la suite, nous avons présenté une revue critique de la littérature scientifique sur la gravure des nitrures d'aluminium et de galium dans des plasmas chlorés. Ces études nous ont notamment permis de mettre en évidence un résultat important, soit le fait que l'ajout du trichlorure de bore réagit avec l'oxygène en surface et améliore grandement l'efficacité de gravure ainsi que la morphologie de surface. Par contre, un ajout trop grand de ce gaz réactif entrave fortement les rendements de gravure. Dans les prochains chapitres, s'ensuivront nos résultats de caractérisation des plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  ainsi que l'impact de ces types de plasmas sur la cinétique et les dommages de gravure de couches minces d' $\text{AlN}$ . Mais tout d'abord, nous présenterons dans le chapitre suivant le montage expérimental ainsi que les diagnostics que nous avons utilisés pour nos recherches.

## Chapitre 2 – Montage expérimental

### 2.0 Introduction

Tel qu'explicité précédemment, l'état des connaissances sur la gravure des nitrures du groupe III, en particulier l'AlN, demeure fractionnaire, autant au niveau des facteurs gouvernant la cinétique de gravure que ceux associés à la formation de dommages et à l'évolution des profils de gravure pour les MEMS. Dans ce chapitre, nous décrivons le réacteur que nous avons mis au point pour étudier la physique de la gravure de l'AlN dans des plasmas chlorés. Nous présentons aussi les différentes techniques de diagnostics utilisées pour caractériser le plasma ainsi que la vitesse de gravure.

### 2.1 Réacteur à couplage inductif

Le schéma du montage expérimental est présenté à la figure 27. Le réacteur à plasma à couplage inductif, commercialisé par la compagnie canadienne *Plasmionique*, est constitué d'une chambre à vide en acier inoxydable, muni d'un système de pompage primaire et secondaire pouvant assurer un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr. Les dimensions de la chambre sont de 46 cm de long et de 20 cm de diamètre. Sur l'une des extrémités du cylindre se trouve une plaque de silice fondue permettant le passage de



l'énergie électromagnétique de la spire vers le plasma (voir plus bas). À l'autre extrémité, à environ 20 cm de la fenêtre de silice fondue, nous avons fixé une plaque d'acier inoxydable permettant de confiner le plasma dans la direction axiale. Le réacteur comporte également plusieurs ports permettant d'installer des instruments de diagnostics ainsi que le porte-substrat. Les diagnostics utilisés dans ce travail sont la sonde électrostatique, la spectroscopie d'émission optique, la spectrométrie de masse ainsi que l'interférométrie laser. Dans ce réacteur, les gaz sont introduits par un petit orifice au voisinage de la plaque de silice fondue. Nous avons eu recours à plusieurs gaz pertinents pour la gravure de l'AlN, à savoir, l'argon (Ar), le chlore ( $\text{Cl}_2$ ), le trichlorure de bore ( $\text{BCl}_3$ ) ainsi que l'oxygène ( $\text{O}_2$ ). La pression d'opération a été variée entre 5 et 50 mTorr par l'entremise d'une vanne à plateau située juste au-dessus du système de pompage secondaire.

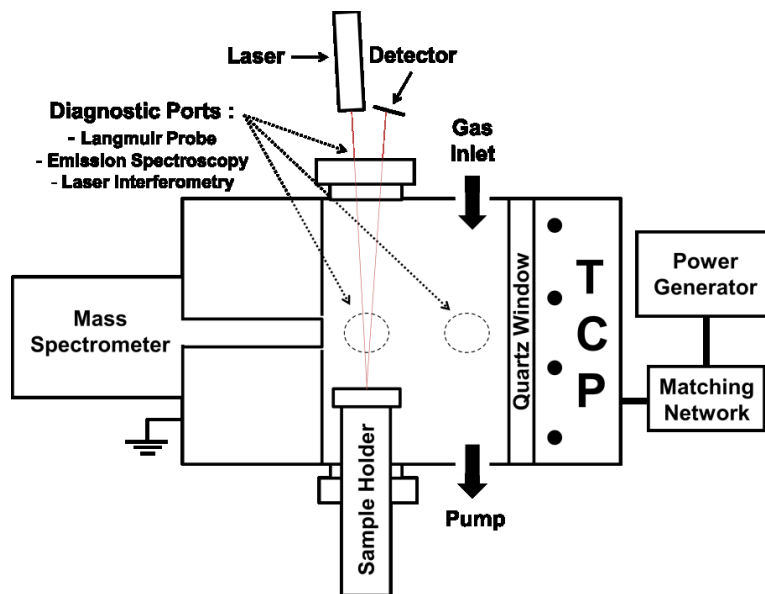


Figure 27 : Schéma du montage expérimental. Les points correspondent à la spire planaire, d'où l'appellation TCP.

Le système de création du plasma à couplage inductif est muni d'une spire confinée dans un plan comme illustrée sur le schéma de la figure 27. Dans certains ouvrages, ce type de configuration porte l'acronyme TCP (de l'anglais Transformer-Coupled Plasma). Le passage d'un courant alternatif radiofréquence (RF) permet la génération d'un champ magnétique RF qui, par la loi de Faraday, induit un champ électrique RF servant à créer et entretenir le plasma. Pour l'ensemble de nos mesures, la fréquence était fixée à 13,56 MHz (fréquence autorisée). Entre le générateur et le plasma se trouve également une boîte d'accord permettant d'adapter l'impédance de la ligne de transmission à celle du plasma, et par conséquent, de minimiser la puissance réfléchie. La puissance de sortie du générateur peut être variée de quelques W à 600 W, permettant ainsi des études détaillées de la transition du mode à couplage capacitif de basse puissance (E-mode) au mode de couplage inductif à haute puissance (H-mode) [6]. En effet, à basses puissances, le plasma est alimenté par la différence de potentiel entre l'extrémité de la spire et la paroi du réacteur (mis à la Terre) tandis qu'à plus hautes puissances (plus hautes densités de particules chargées), le plasma passe brusquement au mode inductif (voir Chapitre 3).

Dans les réacteurs à couplage inductif utilisés pour la gravure des matériaux, les chutes de potentiel dans la gaine ionique recouvrant les parois internes du réacteur (et le porte-substrat si sa surface est mise à la Terre) sont généralement trop faibles ( $\approx 15$  V) pour assurer une gravure suffisante par les ions (énergie des ions inférieurs au seuil de gravure, voir équation 2). Pour remédier à ce «problème», l'approche couramment utilisée consiste

à polariser la surface par une source d'alimentation externe. La polarisation peut s'effectuer en courant continu (CC) mais cette approche n'est envisageable que pour les substrats conducteurs. Pour les autres types de matériaux (isolants, semi-conducteurs), la polarisation s'effectue par l'application d'un champ électrique alternatif donnant lieu à l'apparition d'une tension d'auto-polarisation négative par rapport au plasma dû à la grande différence de mobilité entre les électrons et les ions positifs [6]. Pour une polarisation CC, l'élargissement de la Fonction de Distribution en Énergie des Ions (FDEI) est souvent négligeable à condition que la fréquence de collisions ion-neutre dans la gaine soit faible (gaine non collisionnelle) [77]. Si tel est le cas, nous pouvons alors affirmer que l'énergie des ions incidents sur le substrat est donnée par la somme de la valeur absolue de la tension appliquée et de la tension d'accélération dans la gaine  $\varphi_p - \varphi_w$  (voir figure 5). Pour une polarisation RF, l'élargissement de la FDEI dépend en plus de la fréquence tel qu'illustré à la figure 28. Pour de basses fréquences, le temps de transit des ions dans la gaine est comparable à la période du champ électrique appliqué de sorte que les ions sont fortement modulés, engendrant ainsi un important étalement en énergie de la FDEI [78,79]. Pour de hautes fréquences, les effets de modulation deviennent moins importants de sorte que l'étalement de la FDEI diminue de façon significative. C'est pour éviter la modulation de la FDEI que notre porte-échantillon a été alimenté par un champ RF à 13,56 MHz. À cette fréquence, nous pouvons raisonnablement supposer que l'énergie des ions incidents est la somme de la valeur absolue de la tension d'auto-polarisation ( $V_{cc}$ ) et de la tension d'accélération dans la gaine  $\varphi_p - \varphi_w$  [80]. Pour éviter les effets de chauffage excessif de la

surface du porte-substrat par le bombardement ionique, nous avons eu recours à un système de refroidissement à l'eau. Ainsi, la température du substrat se situait autour de 15°C pour l'ensemble de nos expériences.

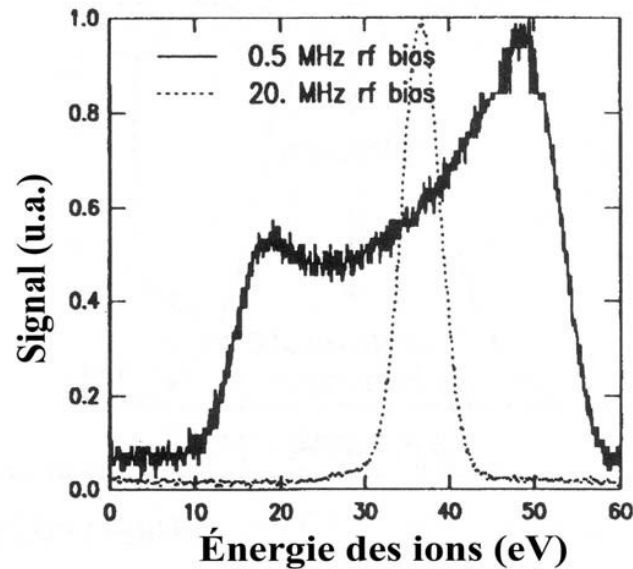


Figure 28 : Influence de la fréquence RF sur la fonction de distribution en énergie des ions. Les données ont été normalisées au maximum. (Traduit de [81])

Rappelons que dans plusieurs réacteurs commerciaux, l'électrode du porte-échantillon sert à la fois à la création du plasma et à l'accélération des ions dans la gaine, ce qui donne lieu à des plasmas à couplage capacitif communément appelés plasmas RIE (de l'anglais Reactive Ion Etching). L'avantage principal du réacteur à couplage inductif décrit plus haut est qu'il permet d'obtenir un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions incidents, ce qui est très intéressant pour des études fondamentales de la gravure.

## 2.2 Diagnostics

Dans ce travail de maîtrise, nous avons utilisé plusieurs techniques de diagnostics du plasma tels que la sonde de Langmuir, la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse ainsi que de détermination de la vitesse de gravure par interférométrie laser. Dans cette section, nous présenterons un survol de ces diagnostics. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter des ouvrages plus spécialisés [6,82].

### 2.2.1 Sonde électrostatique

Pour connaître les propriétés fondamentales (densité et température) des ions et des électrons, nous avons eu recours à un système de sonde électrostatique ou de Langmuir commercialisé par Impedans. En résumé, ce diagnostic consiste à insérer une pièce métallique dans le plasma afin de recueillir une caractéristique courant-tension similaire à celle de la figure 29. En lui appliquant un potentiel ( $V$ ), la sonde récolte un courant total ( $I$ ) constitué de courants ionique et/ou électronique selon que la sonde est polarisée positivement ou négativement par rapport au plasma. En effet, lorsque le potentiel de la sonde est plus grand que celui du plasma ( $V > V_p$ ), seuls les électrons sont collectés par la sonde. Cette région de saturation électronique permet de déterminer la densité électronique. Lorsque le potentiel de la sonde est légèrement inférieur au potentiel du plasma ( $V < V_p$ ), la sonde collecte des ions mais aussi les électrons capables de franchir la

barrière de potentiel. Cette zone est nommée région de transition ou région de retardement électronique. Enfin, lorsque le potentiel de la sonde est grandement inférieur au potentiel du plasma ( $V \ll V_p$ ), la sonde collecte seulement des ions. Cette région de saturation ionique permet de déterminer la densité d'ions positifs. Nous pouvons également remarquer que lorsqu'il y a équilibre entre les courants ionique et électronique, autrement dit lorsque le courant récolté par la sonde est nul, alors la tension appliquée sur la sonde nous indique le potentiel flottant ( $V_f$ ). Ce dernier est le potentiel pris par une surface isolée électriquement en contact avec le plasma.  $V_f$  s'ajuste ainsi à une valeur négative par rapport au potentiel du plasma (donc  $V_f < V_p$ ) pour repousser un nombre suffisant d'électrons afin d'équilibrer les courants ionique et électronique.

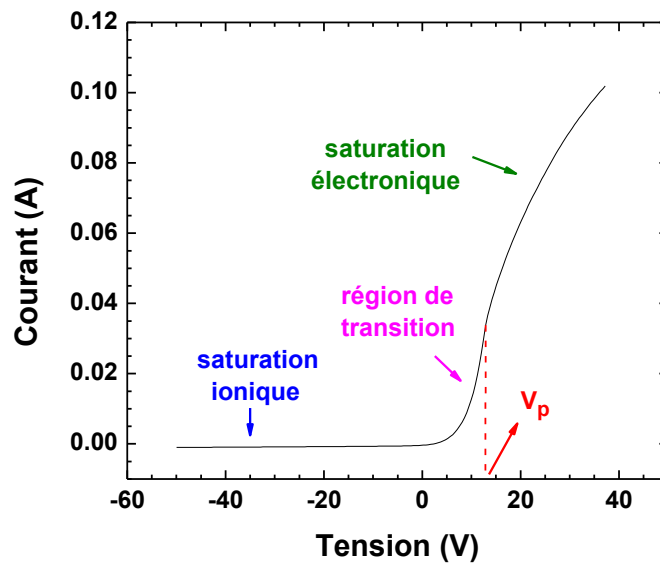


Figure 29 : Courbe I-V d'une sonde de Langmuir pour un plasma 50% Ar et 50% Cl<sub>2</sub> à 5 mTorr et 500 W.

L'analyse du courant de saturation ionique, grâce à la théorie développée par J.E. Allen, R.L.F. Boyd et P. Reynolds [83], nous permet de déterminer la densité ionique et donc électronique par quasi-neutralité dans les plasmas électropositifs. Si les électrons obéissent à une distribution maxwellienne en énergie, alors la région de retardement électronique permet de déterminer la température électronique. Dans le cas contraire, nous ne pouvons évoquer le concept de température. Ainsi, la région de transition doit être utilisée pour trouver la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Il est alors possible d'obtenir l'énergie moyenne de la distribution  $\langle u_e \rangle$  et enfin de déterminer une température électronique effective  $T_{e-eff}$  (en eV) selon  $\langle u_e \rangle = \frac{3}{2}T_{e-eff}$ .

Dans notre cas, la sonde de Langmuir utilisée était faite de platine et de forme cylindrique. Elle avait comme dimensions 0,195 mm de rayon et 12 mm de longueur. Les mesures que nous avons effectuées avec ce diagnostic ont été prises à 10 cm des parois du réacteur, soit au centre de la chambre, et à 15 cm de la fenêtre de silice fondue, soit au voisinage du porte-substrat.

### 2.2.2 Spectroscopie d'émission optique

Pour déterminer les caractéristiques des espèces neutres dans les plasmas destinés à la gravure des matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique. Le spectromètre optique utilisé couvrait une plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 900 nm et possédait une résolution spectrale de 0,3 nm. En particulier nous avons eu recours à l'actinométrie qui nous a permis de calculer le pourcentage de dissociation du Cl<sub>2</sub> en utilisant le xénon comme gaz actinomètre. Dans ce contexte, nous avons mesuré l'intensité d'émission de la bande du Cl<sub>2</sub> à 306 nm ( $I_{Cl_2}$ ) ainsi que la raie d'émission du xénon à 828 nm ( $I_{Xe}$ ). Nous avons ensuite utilisé la technique d'extrapolation jusqu'à basse puissance (zero power) décrite par Donnelly [84]. En effet, dans le cas des plasmas chlorés, Donnelly a proposé une méthode quantitative permettant de déterminer le pourcentage de dissociation du Cl<sub>2</sub> à partir de l'équation

$$\frac{I_{Cl_2}}{I_{Xe}} = a \frac{n_{Cl_2}}{n_{Xe}} \quad (10)$$

où  $a$  est un coefficient de proportionnalité. À basse puissance, où il n'y a plus aucune dissociation, le rapport des densités de chlore sur xénon  $n_{Cl_2}/n_{Xe}$  est alors connu (égal au rapport des débits) de sorte que le coefficient  $a$  peut être trouvée de la mesure du rapport d'émission de Cl<sub>2</sub> sur Xe. Nous obtenons alors le pourcentage de dissociation du chlore :

$$\% \text{ diss. } Cl_2 = 100 \times \left( 1 - \frac{n_{Cl_2 \text{ ON}}}{n_{Cl_2 \text{ OFF}}} \right) = 100 \times \left( 1 - \frac{I_{Cl_2}/I_{Xe}}{I_{Cl_2}/I_{Xe} \text{ (basse puissance)}} \right) \quad (11)$$

Le graphique de la figure 30 présente un exemple du rapport des intensités de la bande moléculaire de Cl<sub>2</sub> à 306 nm sur la raie atomique de Xe à 828 nm en fonction de la



puissance RF dans un plasma à couplage inductif. Nous remarquons que le rapport des intensités tend vers une constante à basse puissance, ce qui est en accord avec la méthode décrite par Donnelly. Pour une puissance de 400 W, nous avons calculé un pourcentage de dissociation du chlore de 48 %.

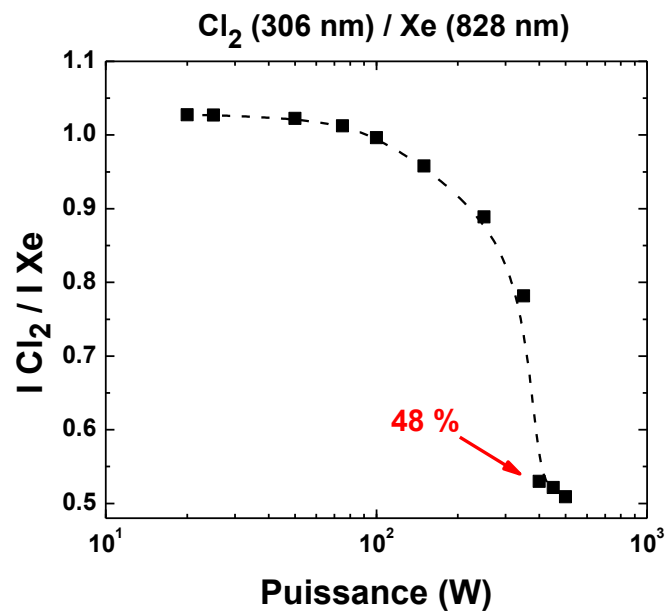


Figure 30 : Rapport des intensités de la bande de Cl<sub>2</sub> à 306 nm sur la raie de Xe à 828 nm en fonction de la puissance. Le pourcentage de dissociation du chlore est de 48 % pour une puissance de 400 W.

### ***2.2.3 Spectrométrie de masse***

Pour étudier la composition en espèces neutres et chargées du plasma, nous avons aussi utilisé un spectromètre de masse commercialisé par Hiden Analytical. Cet appareil comporte deux modes de fonctionnement, soit le mode RGA pour l'analyse des neutres et le mode SIMS+, pour l'analyse des ions positifs. La figure 31 présente une illustration du fonctionnement d'un spectromètre de masse. Ce dernier comporte trois composantes : un système de lentilles électrostatiques servant au transport et à la focalisation des ions, un sélecteur en masse et en énergie ainsi qu'un détecteur. Pour l'étude des neutres, la plupart des spectromètres de masse contiennent une chambre à ionisation munie d'un filament de tungstène. Par le passage d'un courant électrique, le filament peut être chauffé et donc conduire à l'émission d'électrons secondaires par émission thermo-ionique. Ces électrons sont ensuite accélérés par un champ électrique à des énergies suffisantes pour ioniser les neutres entrés naturellement dans le petit orifice de l'instrument par la différence de pression entre le plasma (quelques mTorr) et le spectromètre ( $< 10^{-6}$  Torr). Les ions, eux, entrent dans l'orifice de l'instrument en étant accélérés par le champ électrique de la gaine ionique. Pour l'ensemble de nos mesures en mode RGA, nous avons fixé l'énergie des électrons à 70 eV.

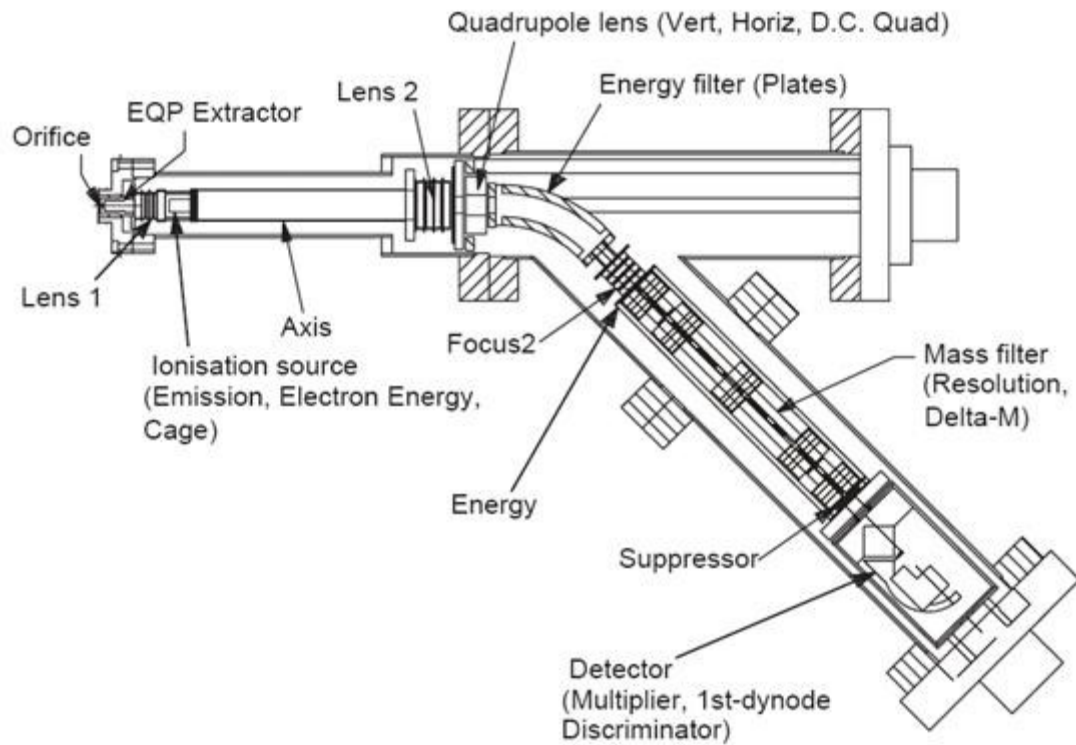


Figure 31 : Schéma des composantes d'un spectromètre de masse. (D'après [85])

À titre d'illustration, la figure 32 présente une portion d'un spectre de masse en mode RGA d'un plasma de  $\text{BCl}_3$ . Nous observons plusieurs pics pouvant être attribués aux isotopes du bore et du chlore dans la molécule de  $\text{BCl}_3$ . Nous remarquons également que l'intensité de chaque pic diminue lorsque le plasma s'allume dû à la dissociation de la molécule mère  $\text{BCl}_3$  par collisions avec les espèces énergétiques du plasma (en particulier les électrons) pour former des fragments  $\text{BCl}_2$ ,  $\text{BCl}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$ , etc.

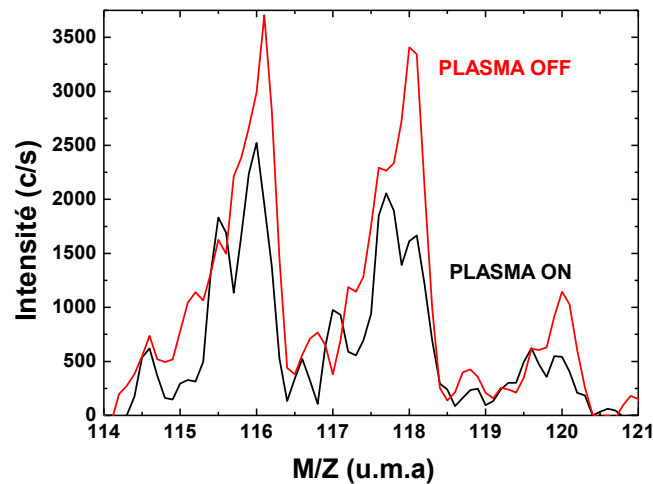


Figure 32 : Spectre de masse dans le  $\text{BCl}_3$  (avec et sans le plasma) centré sur la molécule de  $\text{BCl}_3$ . La présence de plusieurs pics pour le  $\text{BCl}_3$  s'explique par les divers isotopes de bore et de chlore.

À partir de telles mesures, on peut ainsi estimer le pourcentage de dissociation de la molécule de  $\text{BCl}_3$  à l'aide de l'équation :

$$\% \text{diss. } \text{BCl}_3 = 100 \times \left( 1 - \frac{n_{\text{BCl}_3 \text{ ON}}}{n_{\text{BCl}_3 \text{ OFF}}} \right) = 100 \times \left( 1 - \frac{S_{\text{BCl}_3 \text{ ON}}}{S_{\text{BCl}_3 \text{ OFF}}} \right) \quad (12)$$

où  $S_{\text{BCl}_3 \text{ ON}}$  et  $S_{\text{BCl}_3 \text{ OFF}}$  sont les signaux de la somme des intensités de la molécule de  $\text{BCl}_3$  lorsque le plasma est allumé (ON) ou éteint (OFF) respectivement.

Le spectromètre de masse peut également être utilisé en mode SIMS+ pour analyser la composition ionique du plasma. Dans ce mode, il est possible d'obtenir soit un spectre

de masse à une énergie des ions donnée, soit un spectre en énergie pour une espèce donnée (ou un rapport masse/charge donnée). La figure 33 présente une fonction de distribution en énergies des ions de chlore ( $M/Z = 35$  u.m.a) mesurée dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Dans les conditions rapportées, nous remarquons que les ions ont une énergie moyenne d'environ 7 eV, ce qui correspond à la tension d'accélération dans une gaine ionique non polarisée. Cette valeur de 7 eV est en excellent accord avec la mesure de  $V_p - V_f$  obtenue par la sonde pour ces mêmes conditions.

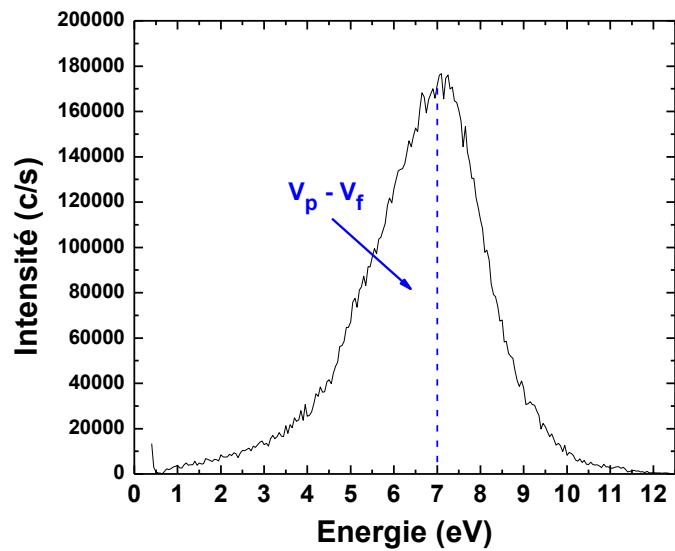


Figure 33 : Fonction de distribution en énergies des ions de chlore atomique Cl<sup>+</sup> (35 u.m.a) dans un plasma 47,5% Cl<sub>2</sub>, 47,5% Ar et 5% BCl<sub>3</sub> à 500 W et 5 mTorr.

À partir de telles mesures, il est possible d'obtenir la concentration relative d'un ion donné, à l'aide du rapport de l'intensité de cette espèce ionique  $I_x$  sur la somme de toutes les intensités de chacune des espèces ioniques  $I_i$  présentes dans le plasma

$$\% \textit{ relatif} = 100 \times \frac{I_x}{\sum_i I_i}. \quad (13)$$

#### ***2.2.4 Interférométrie laser***

L'interférométrie laser nous a permis de mesurer in-situ la vitesse de gravure. Cette technique consiste à envoyer un faisceau lumineux, par exemple un laser He-Ne à 632,8 nm, sur un échantillon semi-transparent déposé sur un substrat réfléchissant comme le Si. Le faisceau réfléchi est alors collecté par une photodiode reliée à un ordinateur. Comme une partie du faisceau laser est réfléchi à la surface du matériau et une autre pénètre dans la couche mince et est réfléchi sur le substrat de Si, il y aura une différence notable de parcours et ainsi une différence de phase entre les deux faisceaux. Au cours de la gravure, il y a à l'évidence changement de l'épaisseur et donc de la différence de parcours, ce qui occasionne une série d'interférences constructives et destructives. La figure 34 montre un exemple de graphique de l'intensité de la photodiode en fonction du temps pour la gravure de couches minces d'AlN dans un plasma chloré.

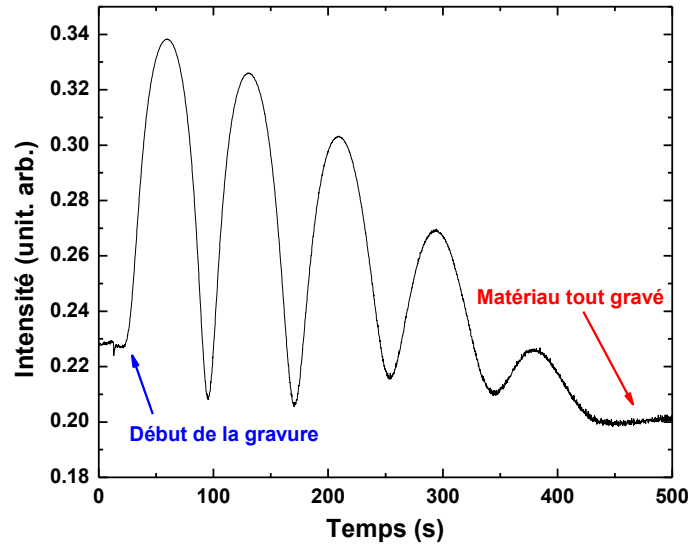


Figure 34 : Patron d'interférence obtenue par interférométrie laser lors de la gravure d'un échantillon d'AlN dans un plasma 50% Ar - 50% Cl<sub>2</sub> à 5 mTorr et 500 W.

L'épaisseur gravée ( $\Delta d$ ) du matériau pendant le laps de temps entre deux maxima ou minima est donnée par (condition d'interférence constructive ou destructive) [86]

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\theta_i}} \quad (14)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser,  $n$  est l'indice de réfraction du matériau (pour l'AlN  $n_{AlN} = 2,2$ ) et  $\theta_i$  est l'angle d'incidence par rapport à la normale. Puisque nous avons effectué nos mesures avec un angle d'incidence quasi-normal, alors nous pouvons raisonnablement approximer

$$\Delta d \approx \frac{\lambda}{2n} \quad (15)$$

Ensuite, nous savons que la vitesse de gravure ( $V_g$ ) est définie comme

$$V_g = \frac{\Delta d}{\Delta t} \quad (16)$$

où  $\Delta t$  est l'intervalle de temps entre deux maxima ou minima, c'est-à-dire la période  $T$  pour obtenir une oscillation complète. Nous pouvons donc calculer la vitesse de gravure comme

$$V_g = \frac{\lambda}{2nT}. \quad (17)$$

### 2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le montage expérimental que nous avons mis au point pour notre étude fondamentale de la gravure de couches minces d'AlN. Plus précisément, nous avons exposé le réacteur à couplage inductif ainsi que tous les diagnostics électriques et spectroscopiques que nous avons utilisés pour caractériser le plasma et la gravure. Dans les prochains chapitres, nous rapporterons les différents résultats issus de ces mesures expérimentales.



## Chapitre 3 – Caractérisation d'un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>

### 3.0 Introduction

Au chapitre 1, nous avons vu que plusieurs espèces actives du plasma peuvent contribuer de manière directe ou indirecte à la gravure d'une couche mince tels les ions positifs, les électrons et les neutres réactifs. Dans ce contexte, il est primordial dans le cadre d'une étude fondamentale de la gravure d'un matériau donné de d'abord obtenir un portrait complet de l'influence des conditions opératoires du réacteur sur les propriétés physiques et chimiques du plasma pour ensuite les corrélérer à l'évolution des caractéristiques de la gravure. C'est dans cet objectif que nous avons caractérisé le réacteur à plasma à couplage inductif présenté au chapitre 2 dans différents gaz plasmagènes pertinents pour la gravure de l'AlN, à savoir, l'argon, le chlore et le trichlorure de bore.

### 3.1 Caractérisation du plasma dans l'argon

Pour l'étude du plasma d'argon, nous avons eu recours uniquement à la sonde de Langmuir permettant d'obtenir avec une très bonne résolution spatiale la densité de particules chargées et la fonction de distribution en énergie des électrons (et donc la température électronique dans le cas d'une distribution maxwellienne). La figure 35 présente la densité ionique (et donc la densité d'électrons en supposant la quasi-neutralité) du plasma d'argon en fonction de la puissance absorbée (i.e. incidente - réfléchi) pour des pressions opératoires de 5 et 50 mTorr. Pour ces deux pressions, nous observons que la densité ionique augmente avec la puissance, avec une augmentation plus forte autour de 60 W à 5 mTorr et autour de 25 W à 50 mTorr. Ce changement abrupt correspond à la transition du mode capacitif à basse puissance à celui inductif à plus haute puissance abordée à la section 2.1. Cette transition E-to-H a été observée par plusieurs autres auteurs [87-98]. Dans certaines conditions opératoires, ces auteurs ont montré que la transition du mode capacitif au mode inductif (E-to-H) se produit à des puissances plus élevées que la transition du mode inductif au mode capacitif (H-to-E), donnant lieu à de l'hystérésis. Selon Turner et Liebermann [87], l'hystérésis provient d'effets non linéaires dans l'équation de conservation de l'énergie des électrons, autant au niveau de l'absorption de l'énergie du champ électrique par les électrons (pertes de puissance dans le circuit d'accord d'impédance [91,92]) qu'au niveau des pertes d'énergie des électrons par collisions (importance des collisions électrons-électrons et de l'ionisation par étape [93,94,95]).

Cependant, dans nos conditions, aucune hystérésis n'a été observée, et ce, sur l'ensemble des puissances étudiées. Ceci découle probablement du fait que notre boîte d'accord effectue l'adaptation d'impédance de manière automatique tel que discuté par Lee et al. [88]. En effet, selon ces auteurs, il semble que ce soit les effets d'absorption ou de perte de puissance (et donc d'adaptation d'impédance) qui contrôlent l'hystérésis à faibles pressions ( $< 100$  mTorr). Quant à la dépendance en pression de la valeur de puissance à laquelle se produit la transition E-to-H, nos résultats sont en accord qualitatif avec les calculs rapportés par Yoon et al. [89] basés sur une analyse du circuit équivalent et les équations de conservation des particules du fluide d'électrons. En effet, tel qu'illustré à la figure 36, la puissance de transition diminue fortement à basse pression, passe par un minimum autour de 30-50 mTorr, puis augmente plus lentement à plus haute pression. Néanmoins, les calculs n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions opératoires (fréquence d'excitation, dimensions du réacteur, etc...) que les nôtres de sorte qu'il est impossible d'effectuer une comparaison plus quantitative.

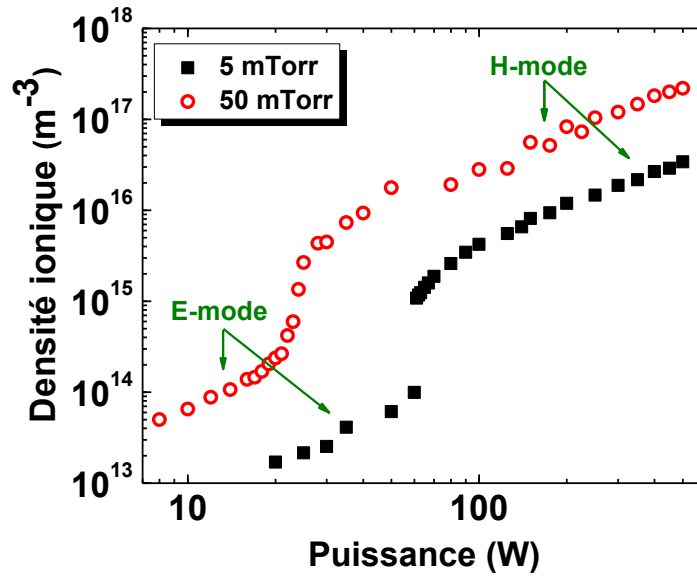


Figure 35 : Influence de la puissance absorbée sur la densité ionique pour le plasma d'argon à 5 et 50 mTorr.

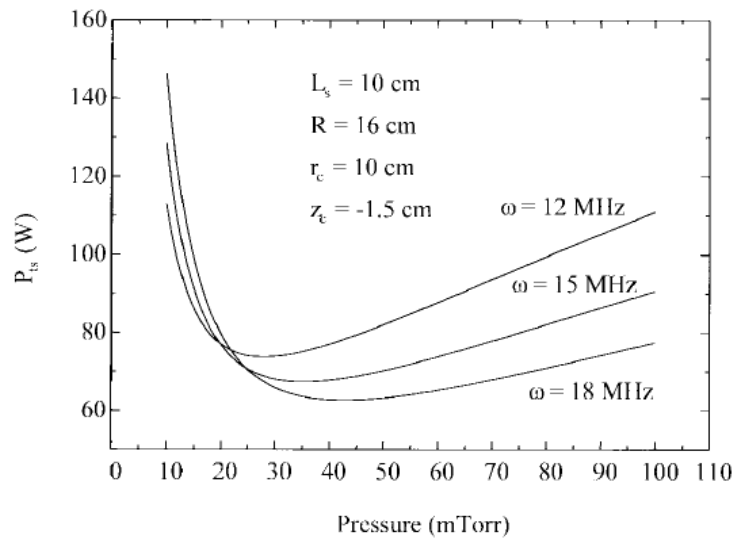


Figure 36 : Influence de la pression sur la valeur de puissance à laquelle s'effectue la transition E-to-H pour différentes fréquences d'excitation du champ électrique ( $\omega/2\pi$ ). (D'après [89])

Ensuite, nous avons étudié la température électronique effective associée à l'énergie moyenne de la fonction de distribution en énergie des électrons  $\langle u_e \rangle = \frac{3}{2}T_{e-eff}$  en fonction de la puissance absorbée pour les mêmes pressions qu'à la figure 35 : 5 et 50 mTorr. La figure 37 présente ces résultats. À 5 mTorr, la température électronique effective augmente progressivement dans le mode E pour éventuellement atteindre un plateau autour de 3,8 eV dans le mode H. Au contraire, à 50 mTorr,  $T_{e-eff}$  diminue fortement à basse puissance pour atteindre une valeur quasi-constante autour de 2,0 eV à haute puissance. Pour valider nos résultats, nous les avons comparés aux prédictions d'un modèle global (zéro-dimension) basé sur l'équation de conservation des particules du fluide d'électrons. Dans ce modèle, l'ionisation s'effectue par collisions électroniques avec les atomes dans le niveau fondamental avec un taux de réaction  $k_{iz} = A_{iz} \exp(-E_{iz}/T_e)$ , où  $A_{iz}$  et  $E_{iz}$  sont des coefficients pour un gaz donné ( $A_{iz} = 8,00 \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  et  $E_{iz} = 15,75 \text{ eV}$  pour l'argon [107]). Quant aux pertes, elles sont contrôlées par diffusion ambipolaire vers les parois du réacteur à travers une gaine ionique. Pour l'ensemble de nos conditions opératoires, le critère d'ambipolarité est largement validé puisque nous avons une longueur caractéristique de diffusion  $\Lambda = \left[ \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 + \left( \frac{2,405}{R} \right)^2 \right]^{-1/2} = 3,48 \text{ cm}$  beaucoup plus grande que la longueur de Debye électronique pour toutes nos conditions opératoires (1,94 mm à 50 mTorr, 8 W et 0,0191 mm à 50 mTorr, 500 W).

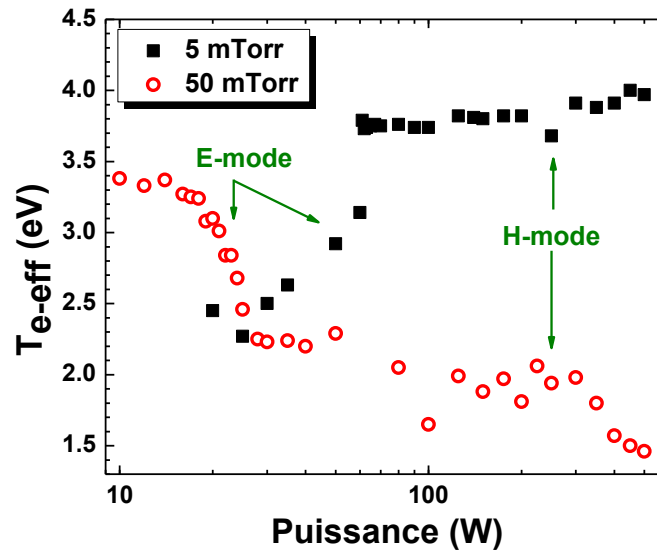


Figure 37 : Influence de la puissance absorbée sur la température électronique effective pour le plasma d'argon à 5 et 50 mTorr.

Dans le contexte de ce modèle, la température électronique s'exprime comme

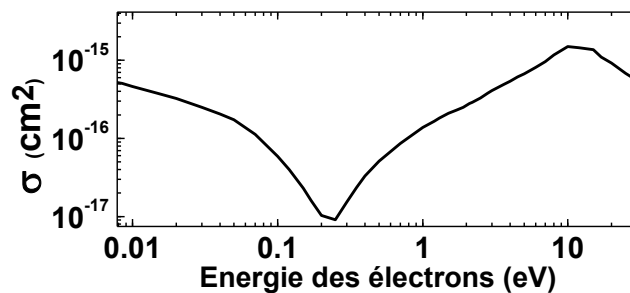
$$T_e = \frac{E_{iz}}{\ln(n_g \Lambda A_{iz} / v_B)} \quad (18)$$

où  $n_g$  est la densité du gaz et  $v_B = (eT_e/M)^{1/2}$  est la vitesse de Bohm,  $M$  étant la masse de l'ion. En supposant une température du gaz de 300 K et donc  $n_g = 1,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à 5 mTorr et  $1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  à 50 mTorr, nous avons calculé des températures électroniques effectives de 3,2 eV et 2,0 eV à 5 et 50 mTorr respectivement. Ces valeurs sont en relativement bon accord avec nos mesures expérimentales dans le mode H. Les écarts pourraient sans doute être attribués à des températures du gaz légèrement supérieures à 300 K comme nous le verrons plus loin.

Pour mieux comprendre les évolutions de la température effective des électrons dans le mode E, nous avons analysé la FPEE (fonction de probabilité en énergie des électrons définie, dans le cas d'une maxwellienne, comme  $A \exp(-E/T_e)$ , où  $A$  est une constante de normalisation) dans les modes E et H. Les résultats sont rapportés à la figure 38. Notons que pour des soucis de clarté, les courbes ont été normalisées et superposées dans la région des électrons hautement énergétiques. À faible pression (5 mTorr) (voir figure 38a)), les plus faibles valeurs de température électronique effective dans le mode E par rapport à celles du mode H et celle prédite par le modèle s'explique par un excès d'électrons de faible énergie caractérisés par une «température» (inverse de la pente dans le graphique semi-logarithmique de la figure 38a)) d'environ 0,6 eV, ce qui est beaucoup plus faible que  $T_{e\text{-eff}}$ . Cette population d'électrons de basse énergie disparaît dans le mode H dû aux plus fortes densités de particules chargées qui augmentent les collisions électrons-électrons, menant ainsi à une maxwellisation de la FDEE [99]. La population d'électrons faiblement énergétiques, dont la température s'approche du minimum de Ramsauer<sup>1</sup> de

---

<sup>1</sup> Classiquement, les électrons ayant une grande énergie ont une probabilité de collision électron-neutre pour le transfert de la quantité de mouvement plus petite que les électrons ayant une énergie plus faible. Cependant, lorsque les effets quantiques sont pris en compte, la probabilité de collisions est caractérisée par un minimum à une valeur donnée de l'énergie des électrons qui dépend de la nature de l'atome. Dans le cas de l'argon, ce minimum, dit de Ramsauer, se trouve autour de 0,25 eV (voir figure ci-dessous).



l'argon, possède ainsi une probabilité d'interaction avec les neutres très faible de sorte que le libre parcours moyen pour ces collisions électrons-neutres devient beaucoup plus grand que les dimensions du réacteur. Tel que discuté par Godyak [100,101], ces électrons de faible énergie obéissent à une «distribution de Maxwell» puisque leur fréquence de collision électron-électron est beaucoup plus grande que celle pour le transfert d'énergie sur les particules neutres. Issus de l'ionisation par les électrons de fortes énergies, ces électrons faiblement énergétiques pourraient alors osciller de manière non collisionnelle dans le champ RF ( $v \ll \omega$ ), incapables de gagner de l'énergie autant du champ RF (chauffage ohmique) que des gaines oscillantes (chauffage stochastique). En effet, ils ne peuvent franchir la barrière de potentiel du champ électrique ambipolaire de sorte qu'ils ne peuvent atteindre les gaines où le chauffage stochastique a lieu.

À plus fortes pressions dans le mode E, la FPEE présente une forme Druyvesteyn typique des plasmas en courant continu ou de basses fréquences ( $v \gg \omega$ ) caractérisés par de faibles degrés d'ionisation. En effet, les électrons faiblement énergétiques accélérés par le champ électrique RF perdent de l'énergie via les collisions inélastiques (excitation et ionisation dont les seuils sont  $> 11$  eV pour l'argon), mais les collisions électrons-électrons sont insuffisantes pour assurer une distribution maxwellienne. À plus haute puissance, le degré d'ionisation et les collisions électrons-électrons augmentent de sorte que la FPEE tend vers une maxwellienne tel qu'illustré à la figure 38b) pour le mode H.



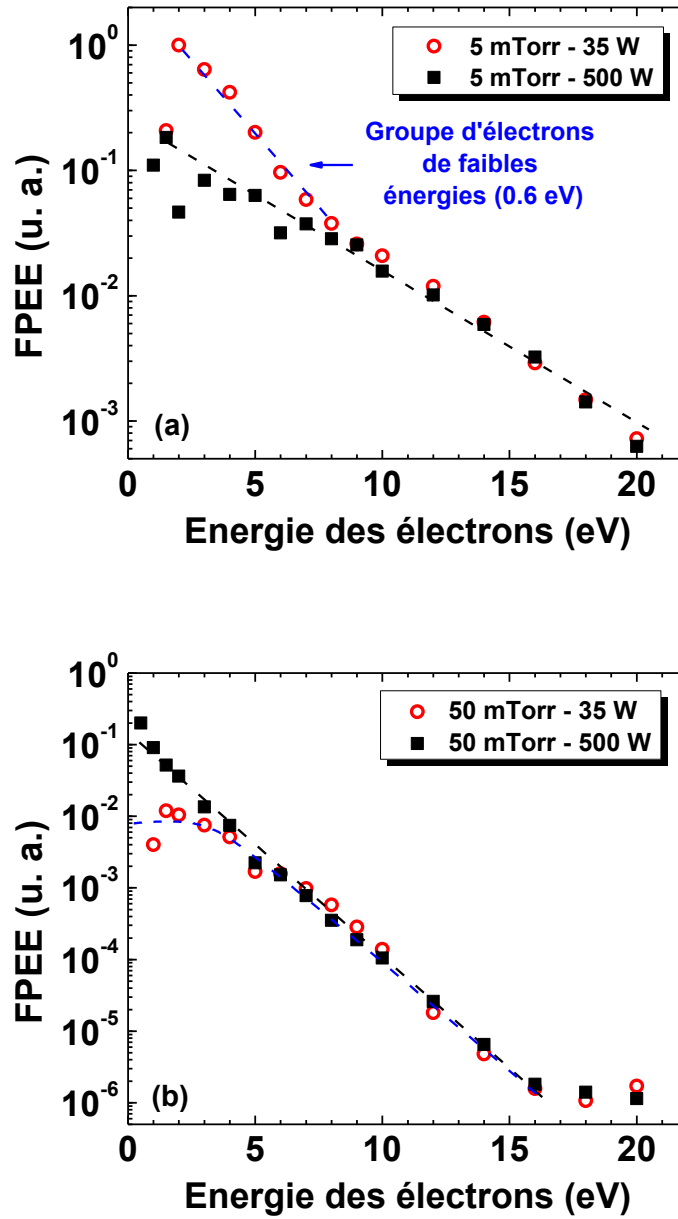


Figure 38 : Fonction de probabilité en énergie des électrons en fonction de l'énergie des électrons pour le plasma d'argon à 35 W et 500 W à (a) 5 mTorr et (b) 50 mTorr.

Par la suite, nous nous sommes intéressés avec plus de détails à l'effet de la pression, et ce, pour un plasma dans le mode capacitif, donc à une faible puissance (15 W), et un plasma dans le mode inductif, donc à une haute puissance (500 W). La figure 39 illustre la densité ionique et la température électronique effective en fonction de la pression d'opération dans les deux modes. Tel que rapporté également par d'autres auteurs [99,102,103], nous remarquons que la densité ionique augmente d'environ un ordre de grandeur avec la pression, et ce, pour les deux puissances. En effet, plus la pression augmente, plus il y a de neutres disponibles pour l'ionisation par impact électronique et donc plus la densité ionique augmente. De plus, nous observons à nouveau que la densité ionique est plus élevée pour une plus grande puissance, ce qui est en accord avec les mesures en fonction de la puissance présentées plus haut (figure 35). Quant à  $T_{e\text{-eff}}$ , nous remarquons qu'elle est essentiellement constante autour de 3,3 eV dans le mode E mais qu'elle diminue de 4,0 eV à 1,8 eV entre 5 et 50 mTorr dans le mode H.

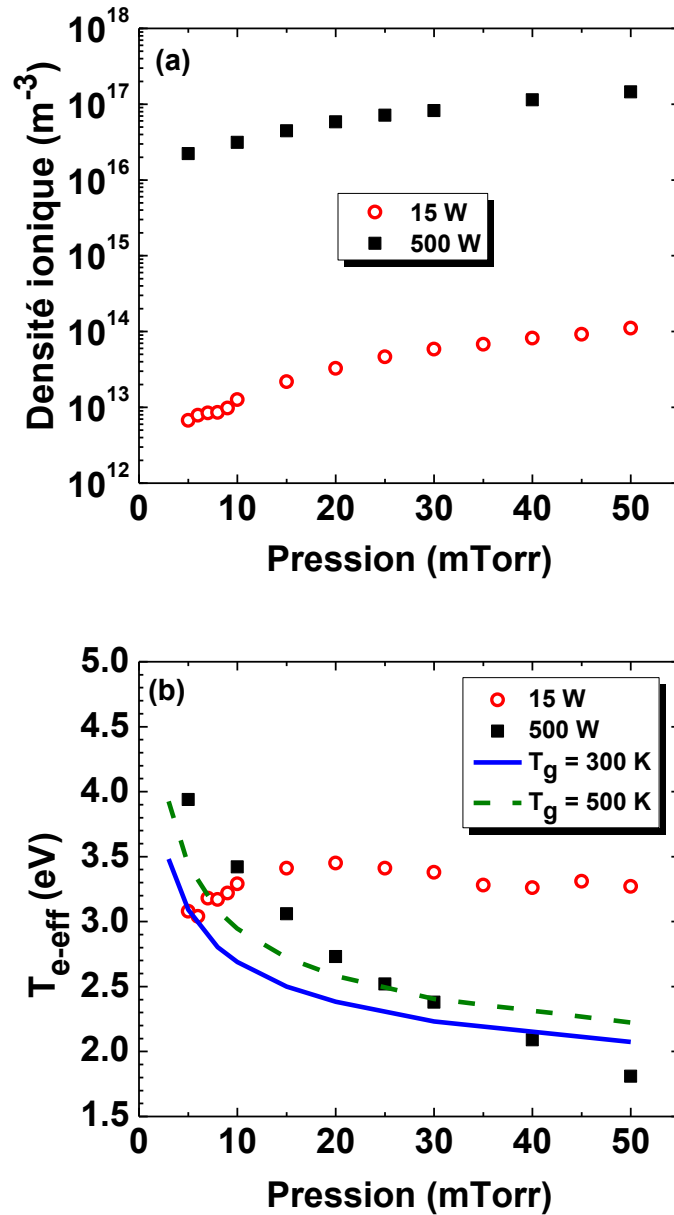


Figure 39 : Influence de la pression sur (a) la densité ionique et (b) la température électronique effective pour le plasma d'argon à 15 W et 500 W. En b), les courbes représentent les prédictions du modèle global (zéro-dimension), pour une température du gaz de 300 K (traits continus) et de 500 K (traits pointillés).

Dans le mode H où les densités de charges sont élevées et donc les fréquences de collisions électrons-électrons importantes, la FDEE (fonction de distribution en énergie des électrons) s'approche d'une maxwellienne tel que supposé dans le modèle global décrit par l'équation 18. Tel que présenté à la figure 39b), les prédictions de ce modèle sont en bon accord avec les mesures expérimentales dans la limite des incertitudes sur la température du gaz (entre 300 K et 500 K). La diminution de  $T_e$  avec la pression s'explique aussi par une réduction des pertes par diffusion ambipolaire au fur et à mesure que la pression augmente. Dans le mode E, il est plus difficile de conclure puisqu'un modèle cinétique est nécessaire pour tenir compte de l'effet Ramsauer à basse pression et du passage à une distribution du type Druyvesteyn à plus haute pression.

La figure 40 présente l'influence de la pression sur la valeur de l'énergie des ions bombardant une surface flottante immergée dans le plasma en absence de polarisation externe, dont le potentiel est donné par  $V_p - V_f$ . Pour les modes E et H, les valeurs sont inférieures à la quinzaine de V, ce qui est nettement inférieur à la plupart des énergies seuils requises pour la pulvérisation physique. Les deux courbes possèdent toutefois un comportement analogue à la température électronique effective (voir figure 39b)), ce qui est en accord avec le modèle pour  $V_p - V_f$  pour les plasmas électropositifs (voir la légende de la figure 5).

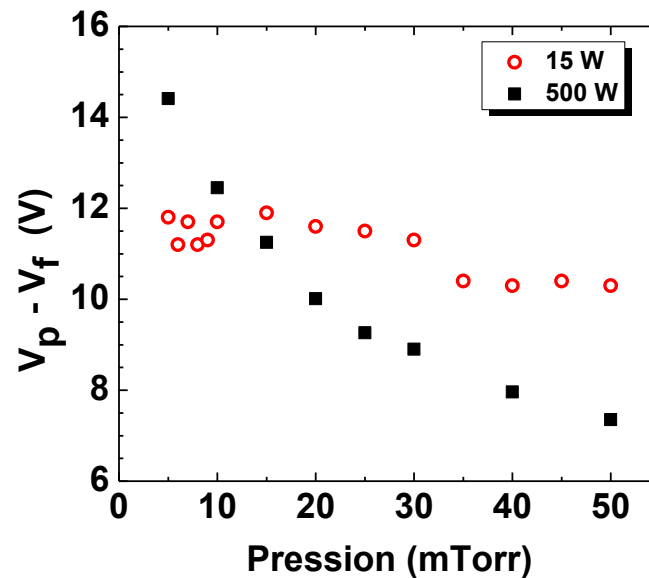


Figure 40 : Influence de la pression sur l'énergie des ions dans la gaine ionique d'une surface flottante pour le plasma d'argon à 15 W et 500 W.

### 3.2 Caractérisation du plasma en présence de $\text{Cl}_2$

Après avoir caractérisé la physique du plasma d'argon, en particulier la transition du mode capacitif au mode inductif, nous avons ajouté du chlore à l'argon pour en voir l'effet sur les propriétés physico-chimiques du plasma. Tout d'abord, nous avons étudié un plasma de chlore pur pour une pression d'opération de 5 mTorr. La figure 41 présente la densité ionique et la température électronique effective en fonction de la puissance absorbée (i.e. incidente - réfléchie). Nous remarquons d'abord que la densité ionique augmente avec la puissance. Ensuite, tout comme pour le plasma d'argon, nous observons

une transition du mode capacitif au mode inductif autour de 100 W, ce qui est plus élevé que pour le plasma d'argon à la même pression. Nos mesures expérimentales sont cependant en accord avec celle de Malyshev et Donnelly [74] (voir figure 11b)), mais avec de légères différences. En effet, les ordres de grandeurs de densités sont les mêmes pour le mode inductif et la transition se fait autour de la même puissance. Par contre, dans le mode capacitif, ces auteurs observent une variation des densités ioniques de moins d'un demi-ordre de grandeur et ces dernières sont autour de  $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ . Dans notre cas, nous observons une variation d'un ordre de grandeur et nos densités ioniques sont deux ordres de grandeurs plus faibles, soit de l'ordre de  $10^{13} \text{ m}^{-3}$ . Quant à la température électronique effective, contrairement au plasma d'argon, nous n'observons pas de dépendance de  $T_{e\text{-eff}}$  avec la puissance. En effet,  $T_{e\text{-eff}}$  est constante autour de 2,7 eV, ce qui est en accord avec la valeur prédite par le modèle global de  $T_e = 2,5 \text{ eV}$  pour  $A_{iz} = 1,47 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  et  $E_{iz} = 13,23 \text{ eV}$  [107] et une température du gaz de 500 K. L'absence d'une diminution de  $T_{e\text{-eff}}$  dans le mode E s'explique probablement par un effet Ramsauer moins important, par rapport à l'argon. Nos mesures expérimentales de  $T_{e\text{-eff}}$  sont également en accord avec celles obtenues par Malyshev et Donnelly [104].

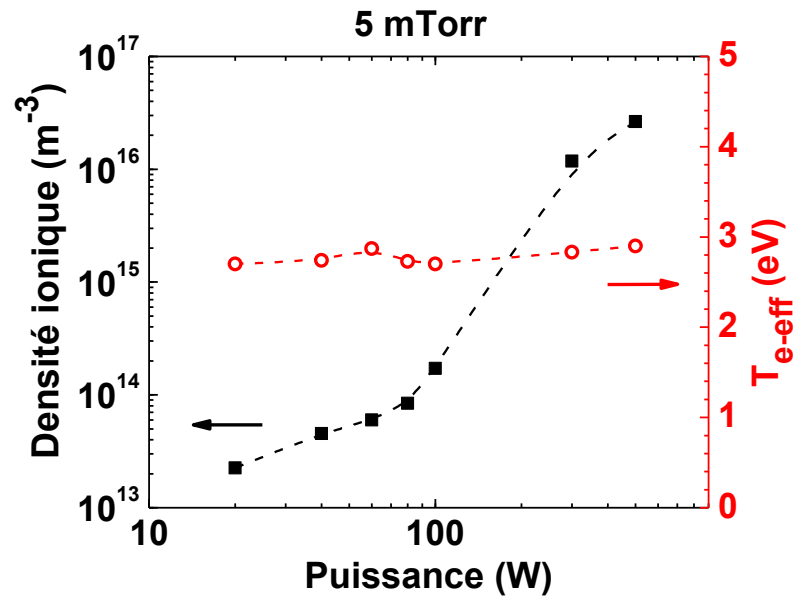


Figure 41 : Influence de la puissance absorbée sur la densité ionique et la température électronique effective pour le plasma de chlore à 5 mTorr.

La figure 42 illustre la densité ionique en fonction de la concentration de chlore dans un plasma  $Ar/Cl_2$  pour un plasma de 500 W à deux pressions d'opération : 5 et 50 mTorr. Nous remarquons que la densité ionique diminue en fonction de la concentration de chlore avec une décroissance très prononcée pour la plus grande pression. Les diminutions de densités ioniques avec l'ajout de chlore dans un plasma d'argon proviennent essentiellement du fort caractère électronégatif du plasma tel que rapporté par plusieurs auteurs (voir par exemple Lieberman [6] et références associées).

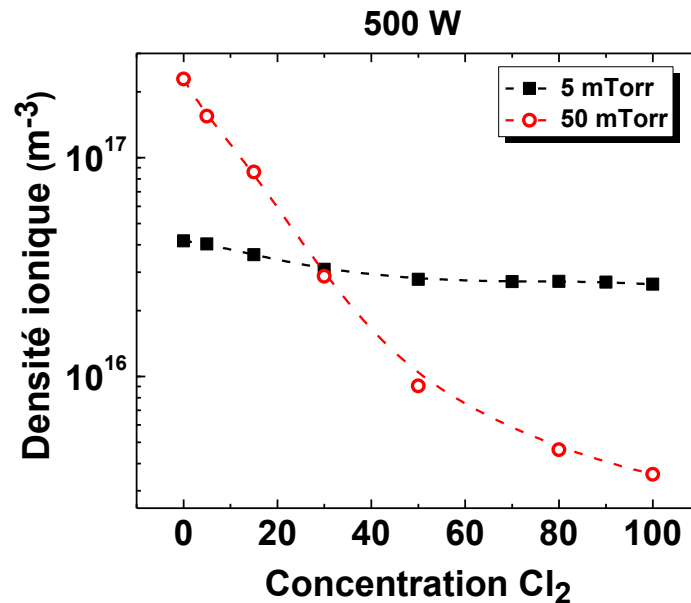


Figure 42 : Influence de la concentration de chlore sur la densité ionique dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> à 500 W, à 5 et 50 mTorr.

Le graphique de la figure 43 présente la température électronique effective en fonction de la concentration de chlore dans les mêmes conditions que la figure 42. Nous remarquons que  $T_{e\text{-eff}}$  passe de 3,7 à 2,9 eV entre les plasmas d'argon pur et de chlore pur pour 5 mTorr et de 2,3 à 1,6 eV entre ces mêmes deux cas extrêmes pour 50 mTorr. Il semble que l'ajout de chlore dans un plasma d'argon diminue quelque peu la température électronique effective, ce qui a été aussi observé par Thorsteinsson et Gudmundsson [105] ainsi que par Fuller, Donnelly et Herman [107]. Cette diminution de  $T_{e\text{-eff}}$  est également en accord avec les prédictions du modèle global décrit plus haut. En effet,  $E_{iz}$  est 15,75 eV pour l'argon et 13,23 eV pour le chlore. Cette diminution de 2,52 eV pour  $E_{iz}$  diminue  $T_e$



d'un facteur 1,3, ce qui est équivalent au facteur 1,3 obtenu expérimentalement lorsque le plasma passe d'un plasma d'argon pur à celui de chlore pur.

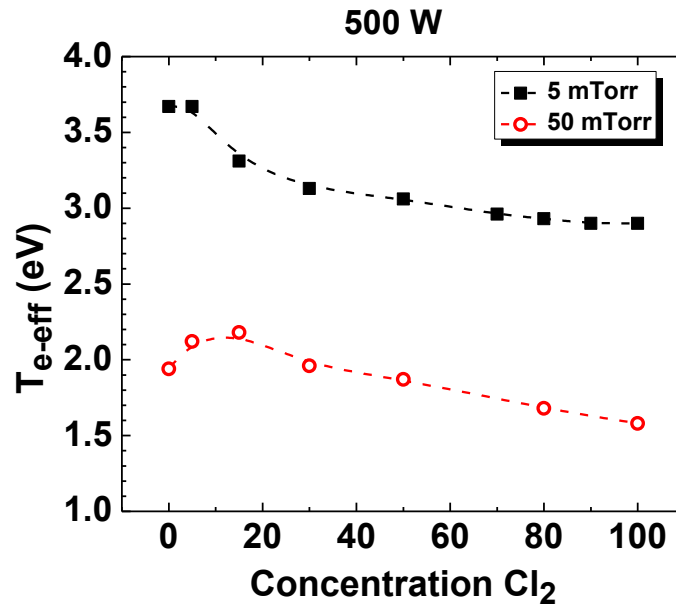


Figure 43 : Influence de la concentration de chlore sur la température électronique effective dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr.

Au chapitre 2, nous avons expliqué la méthode nous permettant de déterminer la concentration de Cl par actinométrie sur le Cl<sub>2</sub> en utilisant le Xe comme gaz actinomètre. La figure 44 illustre la densité de chlore obtenue par cette méthode en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> de 500 W à deux pressions d'opération : 5 et 50 mTorr. Nous remarquons évidemment que la densité de chlore atomique augmente avec la concentration de Cl<sub>2</sub>. De plus, pour une plus grande pression d'opération, la densité de Cl est évidemment plus grande. Cependant, dans les deux cas, nous remarquons une

augmentation quasi-linéaire avec la concentration de  $\text{Cl}_2$ , ce qui indique que le degré de dissociation est quasi-indépendant de la concentration de  $\text{Cl}_2$  tel qu'illustré à la figure 45. Nos valeurs sont également en accord avec celle de Fuller, Herman et Donnelly [106]. Ces mesures de la densité ionique et de la température électronique (permettant de déterminer le flux ionique par l'équation 4) ainsi que de la densité d'atomes de Cl (permettant de calculer le flux de neutres réactifs) en fonction du pourcentage de  $\text{Cl}_2$  seront utilisées au prochain chapitre pour mieux analyser la cinétique de gravure des couches minces d'AlN.

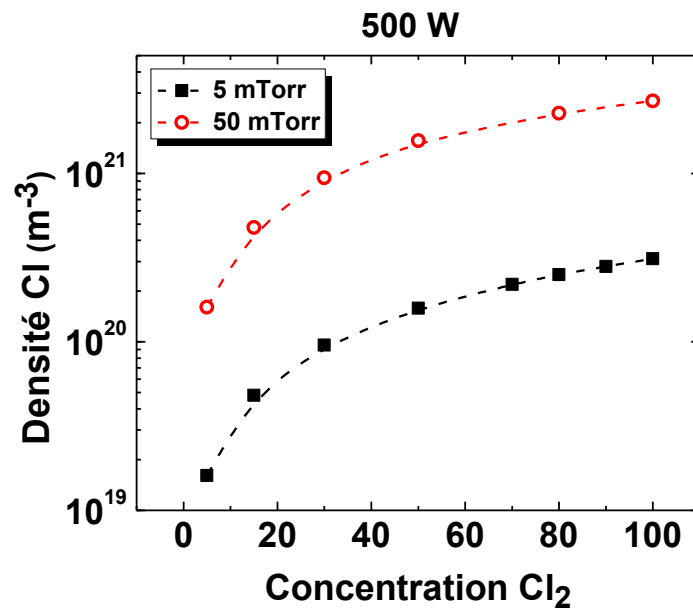


Figure 44 : Influence de la concentration de chlore sur la densité de Cl dans un plasma Ar/ $\text{Cl}_2$  à 500 W et à 5 et 50 mTorr.

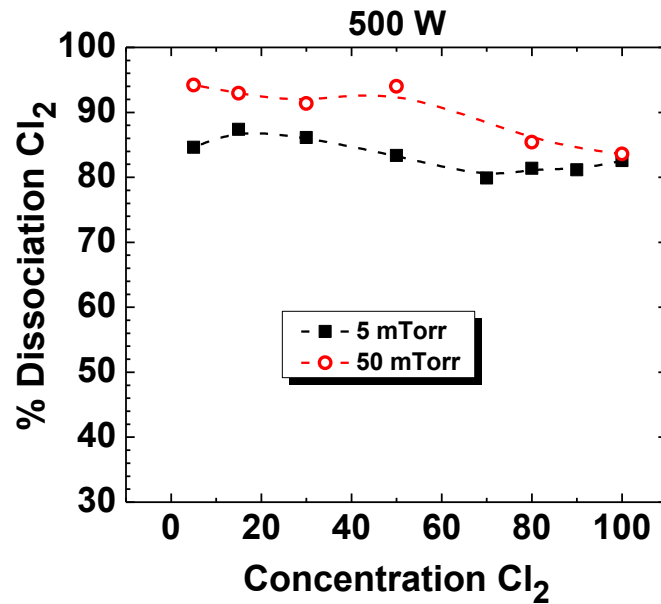


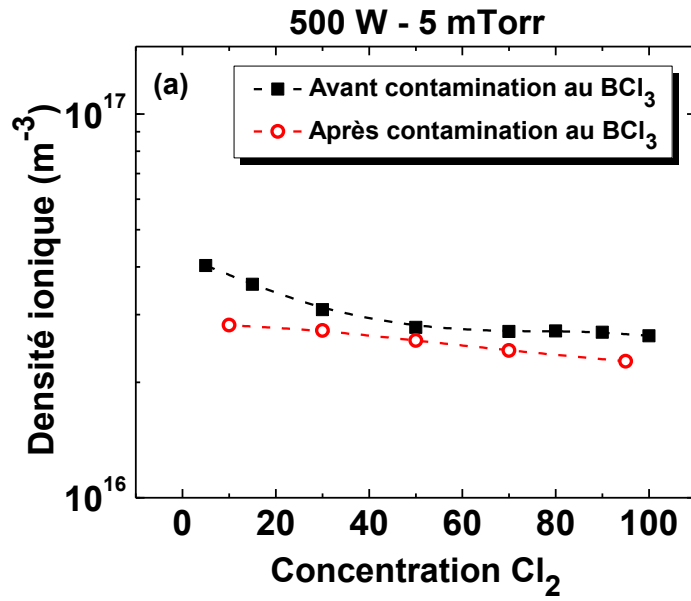
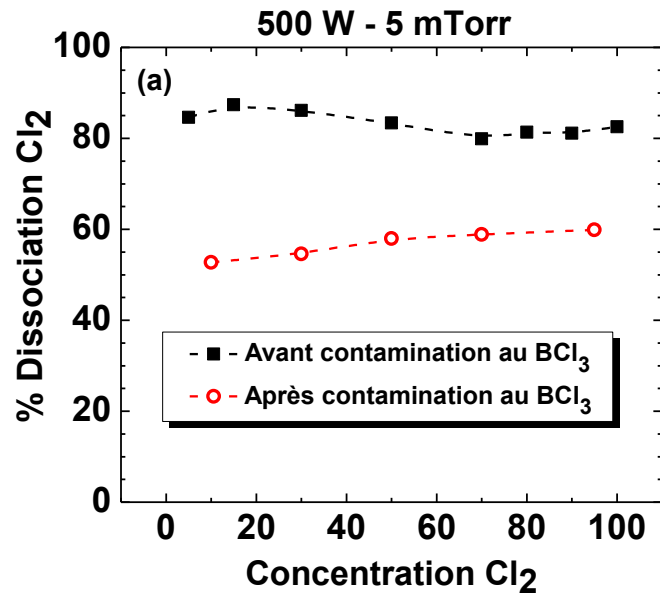
Figure 45 : Influence de la concentration de chlore sur le pourcentage de dissociation du Cl<sub>2</sub> dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> à 500 W et à 5 et 50 mTorr.

### 3.3 Caractérisation du plasma Ar/Cl<sub>2</sub> en présence de BCl<sub>3</sub>

Après avoir caractérisé le plasma d'argon, de chlore et le mélange de ces deux gaz, nous avons voulu étudier les caractéristiques du plasma de BCl<sub>3</sub> pur et aussi voir l'effet de l'addition de faibles quantités de ce gaz dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> comme dans les travaux de gravure de l'AlN rapportés par [37]. Cependant, nos premières mesures ont été assez dévastatrices, engendrant une forte contamination des parois du réacteur, et par conséquent, des changements importants au niveau des caractéristiques du plasma. Nous avons tenté de

nettoyer du mieux que nous pouvions les parois à la fois physiquement par nettoyage manuel et chimiquement avec un plasma d'oxygène. Ceci a beaucoup aidé sans toutefois rétablir parfaitement les conditions d'avant la contamination.

À titre d'illustration, la figure 46 présente le pourcentage de dissociation du chlore, la densité ionique, la température électronique effective et l'énergie des ions dans la gaine ionique en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> avant et après la contamination produite par la création d'un premier plasma de BCl<sub>3</sub>, et ce, pour une puissance de 500 W et une pression d'opération de 5 mTorr. La contamination par le BCl<sub>3</sub> a produit une forte décroissance du pourcentage de dissociation du chlore, ce qui semble vraisemblablement dû à une augmentation du taux de recombinaison des atomes de Cl sur les parois du réacteur. Contrairement au pourcentage de dissociation du chlore, la contamination au BCl<sub>3</sub> n'a produit qu'un léger changement dans la densité ionique. En ce qui concerne  $T_{e\text{-eff}}$  et  $V_p - V_f$ , leur décroissance après la contamination est légèrement plus prononcée. Une fois ces premiers effets de dérive constatés, nous avons toutefois pu poursuivre avec notre caractérisation du plasma en présence de BCl<sub>3</sub> avec des conditions très reproductibles d'une journée à l'autre, voire d'un mois à l'autre.



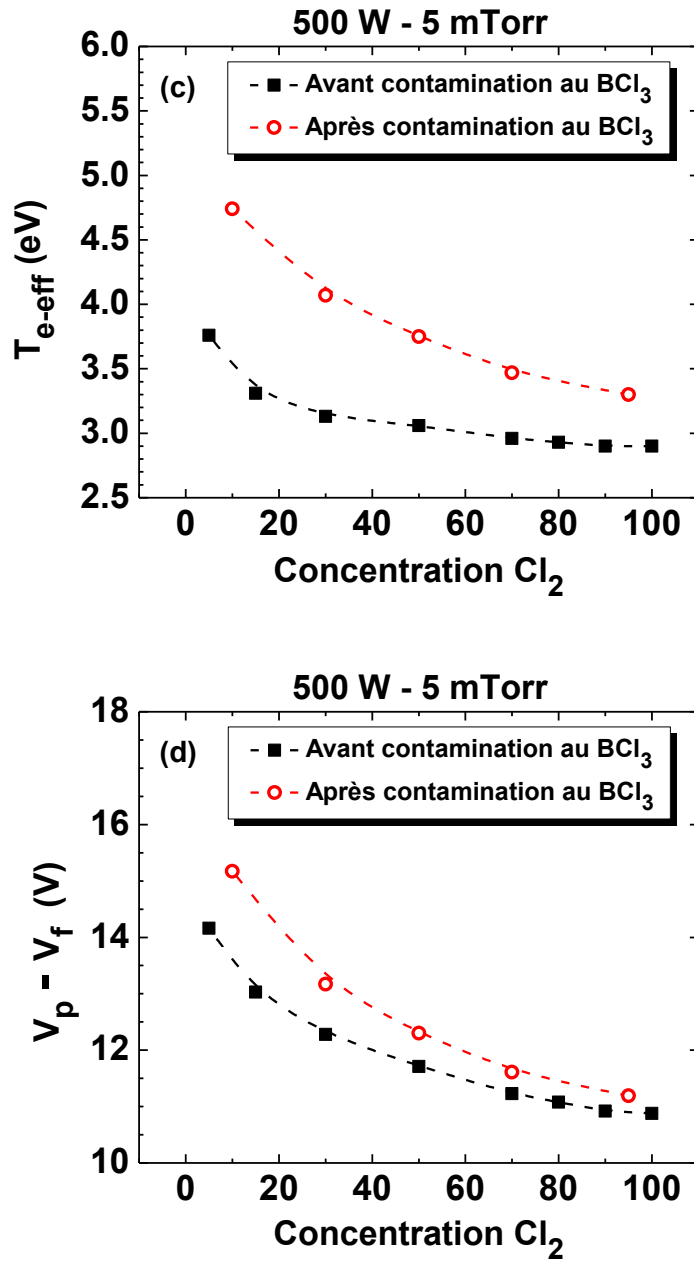


Figure 46 : Comparaison entre (a) le pourcentage de dissociation du chlore, (b) la densité ionique, (c) la température électronique effective et (d) l'énergie des ions dans la gaine ionique avant et après la contamination au  $\text{BCl}_3$  de la chambre d'expérience en fonction de la concentration de chlore dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  à 500 W et à 5 mTorr.

Contrairement au  $\text{Cl}_2$  qui peut uniquement se fragmenter en atomes de Cl, la chaîne de dissociation du  $\text{BCl}_3$  est beaucoup plus complexe, car elle peut conduire à plusieurs fragments dont  $\text{BCl}_2$ ,  $\text{BCl}$ , B,  $\text{Cl}_2$  et Cl. Nous n'avons pas tenté d'étudier en détail la cinétique de dissociation complète du  $\text{BCl}_3$  puisque ceci dépassait largement les objectifs de ce mémoire de maîtrise. Nous nous sommes donc restreints à l'étude du degré de dissociation du  $\text{BCl}_3$  par spectrométrie de masse tel que décrit au chapitre 2. La figure 47 compare le pourcentage de dissociation des molécules de  $\text{BCl}_3$  et de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la puissance pour une pression d'opération de 5 mTorr. Dans les deux cas, nous remarquons de faibles pourcentages de dissociation dans le mode E dû aux faibles densités électroniques dans ce régime. Dans le mode H, les pourcentages de dissociation du  $\text{Cl}_2$  sont plus grands que celui du  $\text{BCl}_3$ , ce qui s'explique probablement par le plus fort caractère électronégatif du  $\text{BCl}_3$  par rapport au  $\text{Cl}_2$ , et par conséquent, par les plus faibles valeurs de densités électroniques attendues pour ce plasma [6].

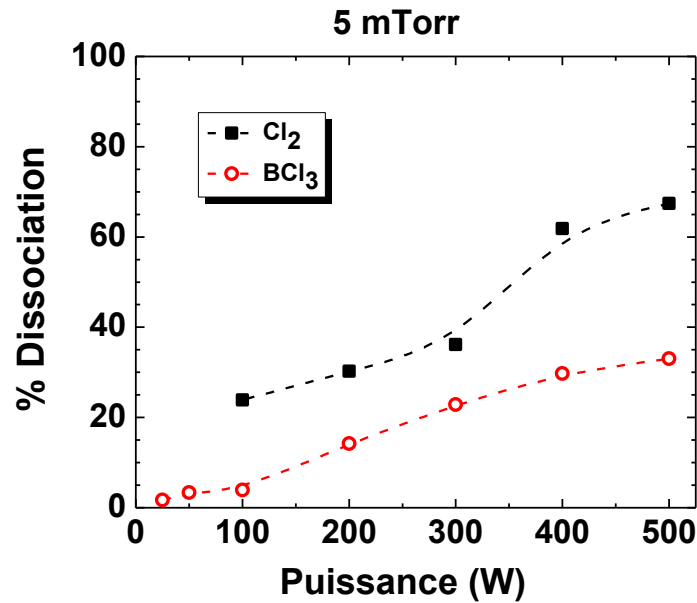


Figure 47 : Influence de la puissance absorbée sur le pourcentage de dissociation du Cl<sub>2</sub> et du BCl<sub>3</sub> dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> à 5 mTorr.

La plus grande complexité de la composition en espèces neutres du plasma de BCl<sub>3</sub> se traduit également par une composition en espèces ioniques plus complexes. À titre d'illustration, la figure 48 illustre la concentration relative en ions positifs du plasma de BCl<sub>3</sub> dans les mêmes conditions que la figure 47. Nous remarquons qu'à basse puissance (< 150 W), les espèces dominantes sont les ions de BCl<sub>2</sub><sup>+</sup> et de BCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, ce qui est en accord avec les faibles degrés de dissociation de la molécule mère. Au contraire, à plus hautes puissances (> 150 W), lorsque les taux de dissociation du BCl<sub>3</sub> deviennent plus importants, les ions atomiques comme le B<sup>+</sup> et le Cl<sup>+</sup> prennent de plus en plus d'importance.



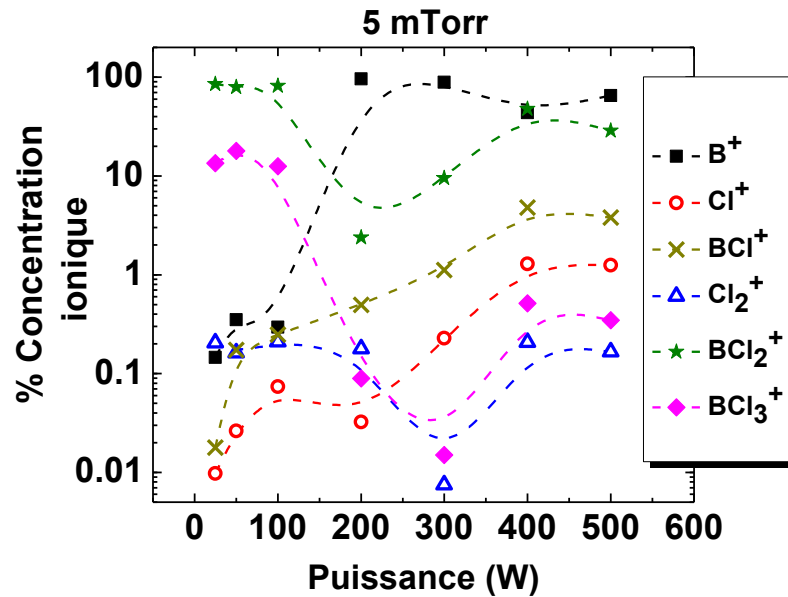
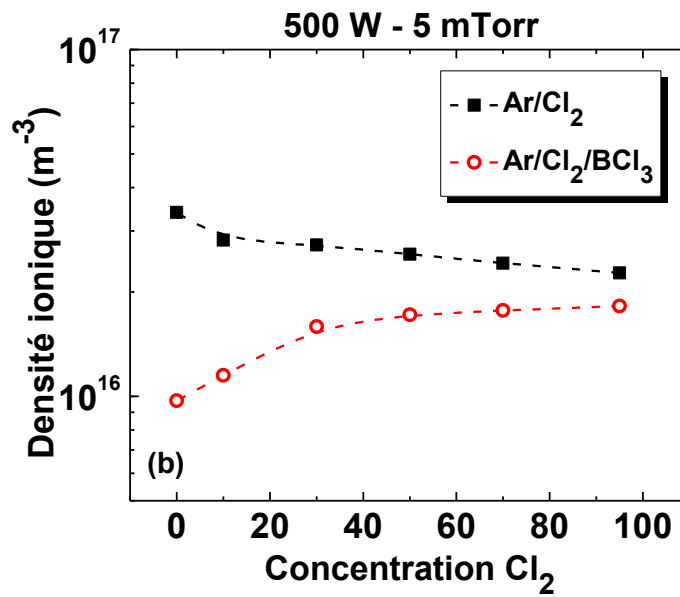
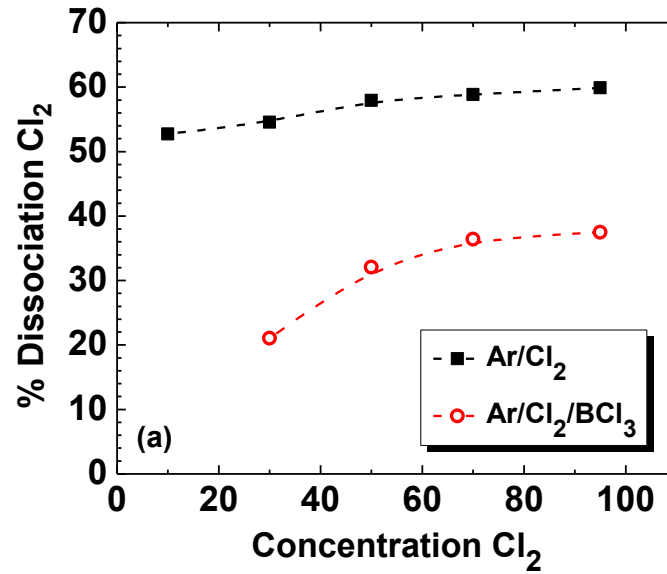


Figure 48 : Influence de la puissance absorbée sur le pourcentage de la concentration ionique dans un plasma de  $\text{BCl}_3$  à 5 mTorr obtenue par spectrométrie de masse.

La figure 49 présente le pourcentage de dissociation du  $\text{Cl}_2$ , la densité ionique, la température électronique effective ainsi que l'énergie des ions dans la gaine ionique en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$  pour des plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  et  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  pour une puissance de 500 W et une pression de 5 mTorr. Nous observons d'abord une baisse du pourcentage de dissociation du chlore lors de l'ajout de  $\text{BCl}_3$  qui résulte fort probablement de la diminution de la densité électronique en présence du  $\text{BCl}_3$ . L'ajout du  $\text{BCl}_3$  ne semble pas vraiment affecter la température électronique effective sauf bien sûr lors du passage du plasma d'argon pur au plasma  $\text{Ar}/\text{BCl}_3$  au cours duquel  $T_{e\text{-eff}}$  diminue. Quant à  $V_p - V_f$ ,

nous observons à nouveau des valeurs entre 11 et 18 V et une tendance similaire à celle de

$T_{e\text{-eff}}$ .



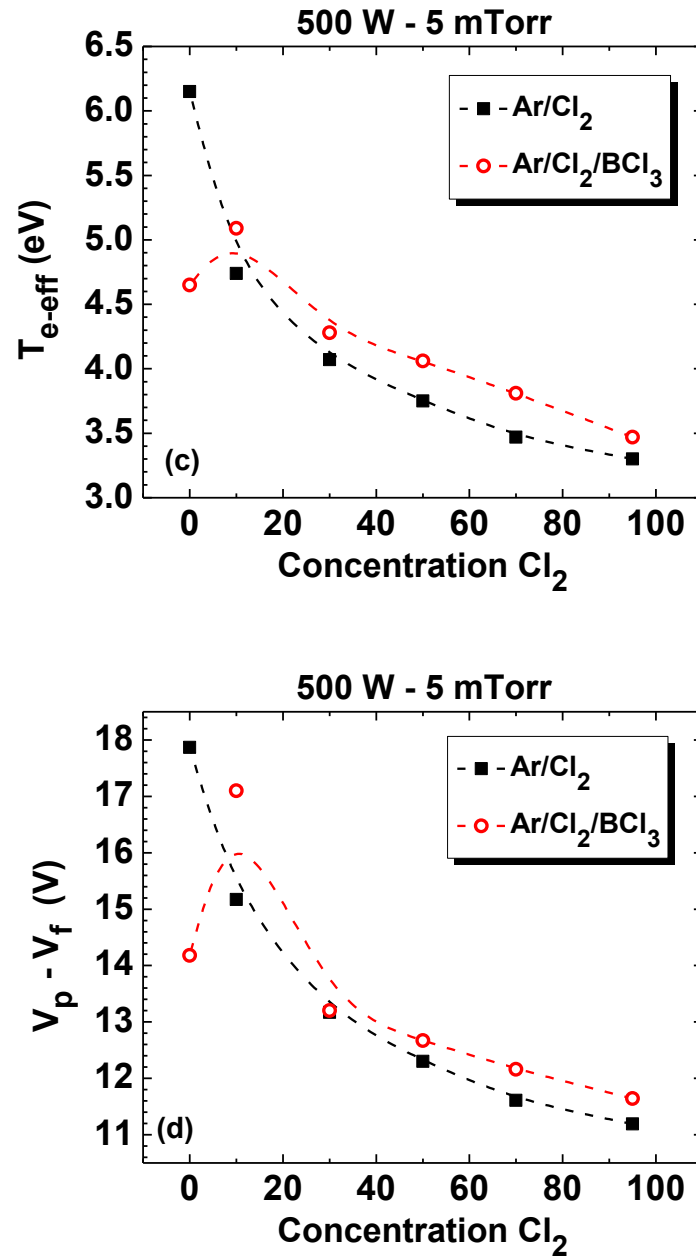


Figure 49 : Comparaison entre (a) le pourcentage de dissociation du chlore, (b) la densité ionique, (c) la température électronique effective et (d) l'énergie des ions dans la gaine ionique avec et sans  $\text{BCl}_3$  en fonction de la concentration de chlore dans un plasma Ar/ $\text{Cl}_2$  à 500 W et à 5 mTorr.

La figure 50 compare les concentrations relatives ioniques en fonction de la concentration de  $\text{Cl}_2$  pour un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  avec et sans  $\text{BCl}_3$ , pour les mêmes conditions que la figure 49. Sans le  $\text{BCl}_3$ , un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  présente bien entendu une augmentation des ions  $\text{Cl}^+$  et  $\text{Cl}_2^+$  avec la concentration de  $\text{Cl}_2$ . Nous remarquons toutefois que c'est l'ion  $\text{Cl}^+$  qui domine, ce qui est en accord avec les pourcentages de dissociation  $> 50\%$  rapportés à la figure 49a). Même en présence d'une faible quantité de  $\text{BCl}_3$ , nous remarquons que c'est l'ion  $\text{BCl}_2^+$  qui est le plus peuplé, et ce, pour toutes les concentrations étudiées. S'ensuit l'ion  $\text{Cl}^+$  sauf à très faibles concentrations de  $\text{Cl}_2$ . D'un point de vue de la gravure, nous verrons au chapitre suivant que ces changements dans la composition en ions positifs du plasma jouent des rôles importants sur la cinétique de gravure de l'AlN et sur la formation de dommages.

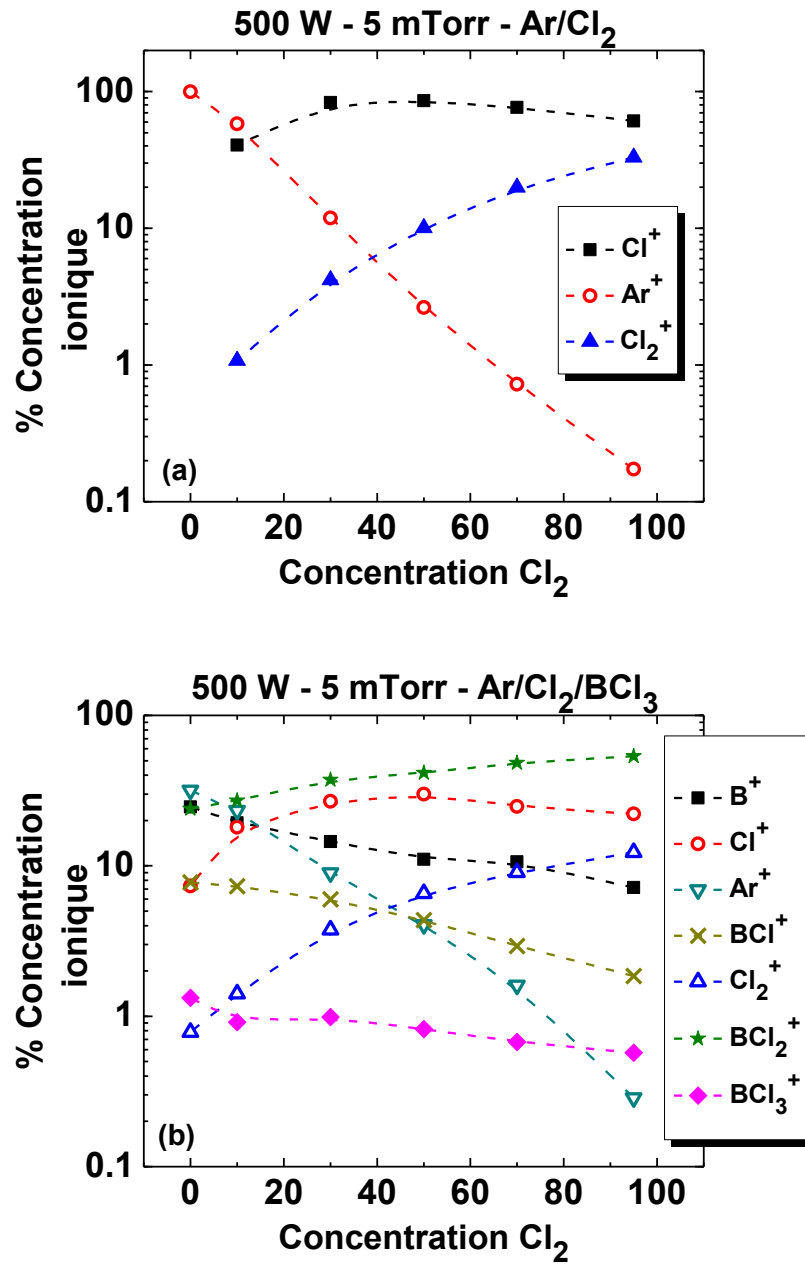


Figure 50 : Influence de la concentration de chlore sur le pourcentage de la concentration ionique dans un plasma (a) Ar/Cl<sub>2</sub> et (b) Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl à 500 W et à 5 mTorr.

### 3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord caractérisé la physique du plasma d'argon avec un accent particulier sur la transition du mode capacitif au mode inductif. Ceci nous a permis de mesurer l'effet de cette transition sur la densité ionique, la température électronique effective, la fonction de probabilité en énergie des électrons ainsi que l'énergie des ions dans la gaine ionique. Par la suite, nous avons examiné l'ajout de chlore et du trichlorure de bore dans un plasma d'argon. Nous avons découvert qu'un premier plasma de  $\text{BCl}_3$  a engendré une forte contamination des parois du réacteur changeant ainsi les caractéristiques du plasma. Plus, précisément, la contamination au  $\text{BCl}_3$  a grandement diminué les pourcentages de dissociation du  $\text{Cl}_2$  sans toutefois modifier de façon significative la densité ionique, la température électronique effective ainsi que l'énergie des ions dans la gaine ionique ce qui suggère une modification des pertes des espèces neutres sur les parois du réacteur. Dans le prochain chapitre, nous tenterons de corréler les propriétés physico-chimiques des plasmas étudiés dans ce présent chapitre aux caractéristiques de la gravure des couches minces d'AlN.

## **Chapitre 4 – Gravure de l'AlN dans un plasma**

### **Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>**

#### **4.0 Introduction**

Une fois la caractérisation des plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> complétée, nous nous attaquons finalement, dans ce présent chapitre, à l'étude de la gravure de couches minces de nitrure d'aluminium dans ce type de plasmas. Nous tentons notamment de dresser des corrélations entre les propriétés du plasma déterminées au précédent chapitre et les caractéristiques de la gravure de l'AlN obtenues soit in-situ par interférométrie laser, soit ex-situ par divers outils de caractérisation des matériaux.

#### **4.1 Présentation des échantillons d'AlN**

Les échantillons d'AlN nous ont été fournis par notre partenaire industriel Teledyne Dalsa. Les couches minces que nous avons utilisées ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive sur un substrat de SiO<sub>2</sub>. L'épaisseur de ces échantillons était de 700 nm et comportaient une nanostructure colonnaire comme l'illustre l'image de microscopie électronique en transmission (TEM, de l'anglais Transmission Electron Microscopy) de la

figure 51. Dans le contexte d'applications aux MEMS, l'obtention d'une telle nanostructure est indispensable pour l'atteinte des propriétés piézoélectriques recherchées.

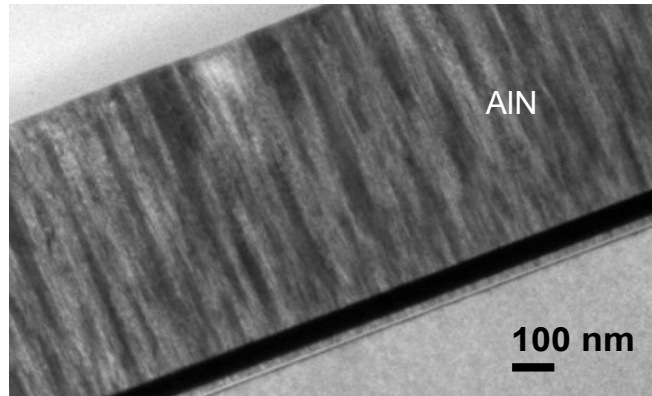


Figure 51 : Image TEM d'une couche mince d'AlN déposée par pulvérisation magnétron réactive montrant la structure colonnaire (fournie par Teledyne Dalsa).

Pour connaître la structure cristalline de ces couches minces, nous avons analysé un échantillon brut par XRD (de l'anglais X-Ray Diffraction). La figure 52 montre le résultat de nos mesures côté AlN et côté substrat. Le film d'AlN montre un seul pic très fin près du  $2\theta \approx 37^\circ$  démontrant une forte cristallinité de l'AlN (et surtout une forte texturisation). Ce pic peut être attribué au plan (002) de la structure hexagonale de l'AlN avec une croissance le long de l'axe-*c* perpendiculaire au substrat [108]. Les bosses observées correspondent au substrat de SiO<sub>2</sub> amorphe. Selon la littérature scientifique [109,110], la structure hexagonale de type wurtzite de l'AlN (voir figure 53) possède des paramètres de maille  $a = b = 3,112 \text{ \AA}$  et  $c = 4,982 \text{ \AA}$  pour une température de 300 K ainsi qu'une densité d'atomes dans la maille élémentaire  $N_t = 9,58 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ .



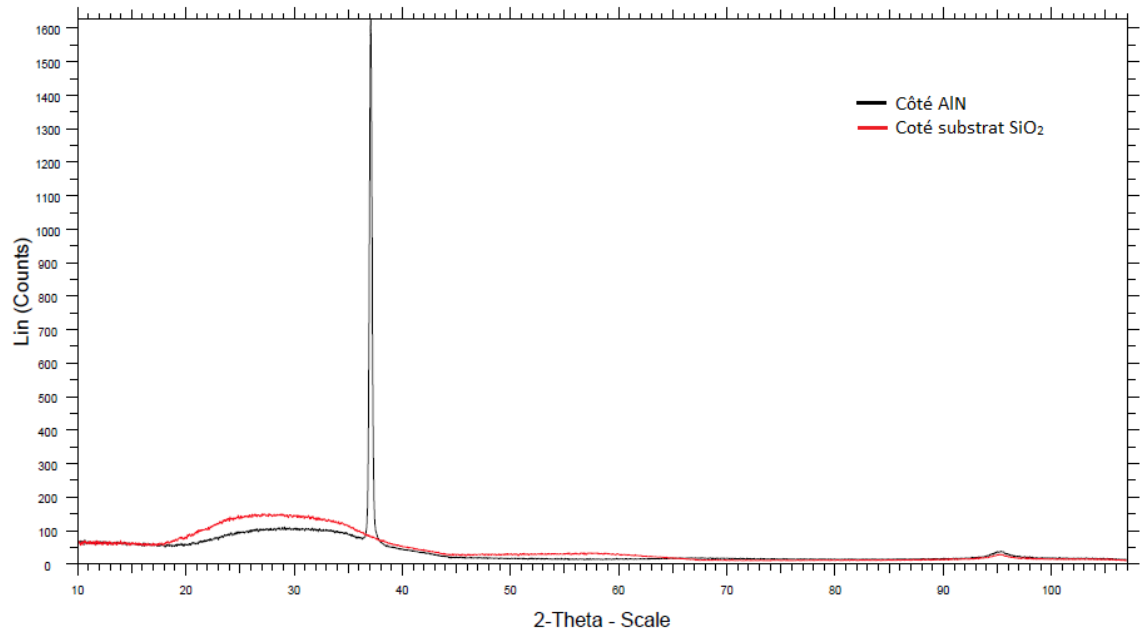


Figure 52 : Spectre XRD pris du côté AlN et du côté substrat (SiO<sub>2</sub> amorphe).

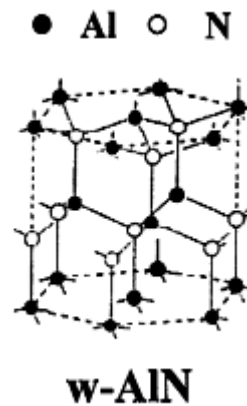


Figure 53 : Schéma de la structure hexagonale wurtzite de l'AlN. (D'après [111])

La densité d'atomes de la couche mince dans nos échantillons est du même ordre de grandeur que celle de la maille élémentaire malgré sa structure colonnaire nanoporeuse

illustrée à la figure 51. À partir de mesures RBS (de l'anglais Rutherford Backscattering Spectroscopy), illustrées à la figure 54, on trouve en effet une densité  $N_t = 13 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  pour une épaisseur de 700 nm. Le lissage des données RBS obtenues avec un faisceau He de 2 MeV (Tandetron, Université de Montréal) montre également une concentration significative d'oxygène (< 5%).

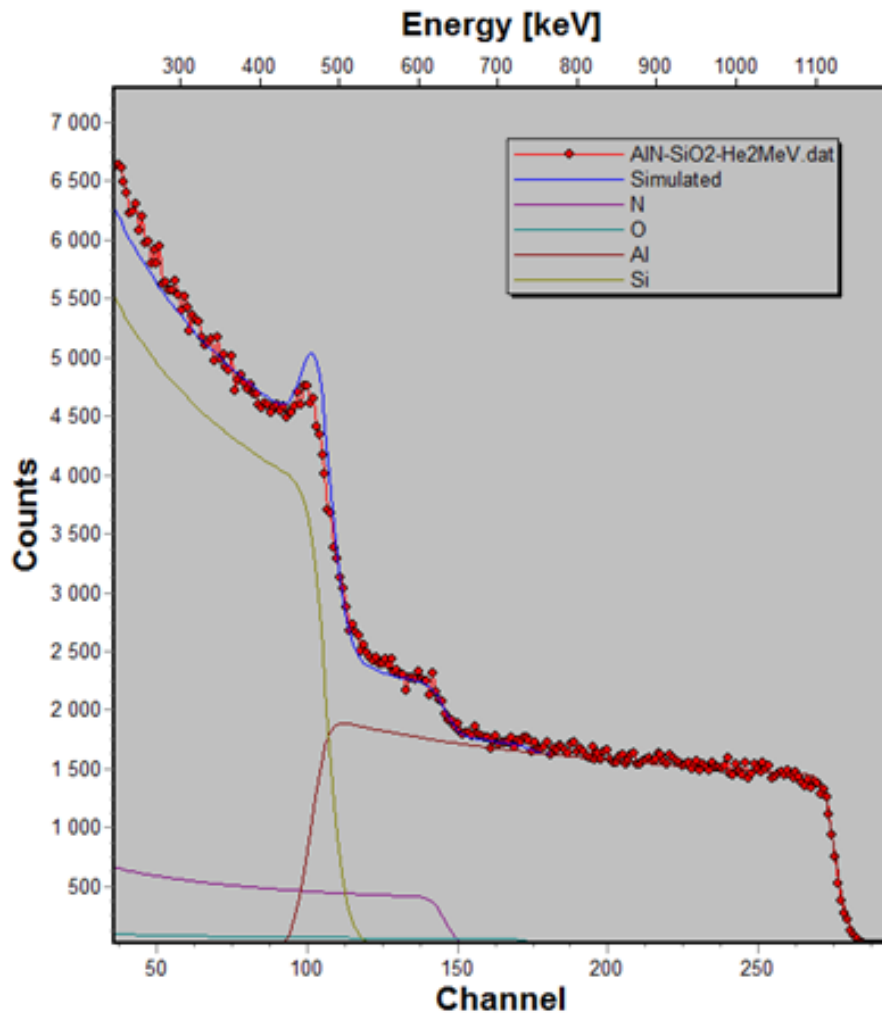


Figure 54 : Spectre RBS des couches minces d'AlN obtenu avec un faisceau He de 2 MeV (Tandetron, Université de Montréal).

Nous avons confirmé ce résultat avec des mesures ERD (de l'anglais Elastic Recoil Detection) qui sont plus sensibles à la détection d'éléments légers (e.g. O) dans des matrices d'éléments plus lourds (e.g. Al). Celles-ci ont été obtenues avec un faisceau Ag de 50 MeV. À partir de ces données, nous avons mesuré une concentration d'oxygène de 1%. Malgré cette faible concentration, la contamination de la couche par l'oxygène risque d'influencer fortement la cinétique de gravure. Nous reviendrons sur ce point dans les prochaines sections.

## **4.2 Résultats de la gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration de Cl<sub>2</sub> sur la vitesse de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. La figure 55 présente la vitesse de gravure en fonction de la concentration de chlore pour un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> à une pression de 5 mTorr et une puissance de 500 W, et ce, pour deux tensions d'auto-polarisation du porte-substrat : -100 V et -200 V. Nous remarquons que pour un plasma d'argon pur, dans lequel la gravure s'effectue uniquement par pulvérisation physique, la vitesse de gravure est très faible. Pour les deux énergies des ions étudiées, lorsque nous ajoutons une trace de chlore dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, nous observons une augmentation considérable de la vitesse. Ceci résulte de l'adsorption des atomes de Cl en surface qui mène à la formation de produits de réaction AlCl<sub>x</sub> pouvant être plus facilement gravés (désorption spontanée ou assistée par les ions). Au fur et à mesure que nous

augmentons la concentration de chlore, la vitesse de gravure demeure plutôt constante puis chute abruptement ; cette transition ayant lieu à plus haute concentration de chlore à -200 V qu'à -100 V.

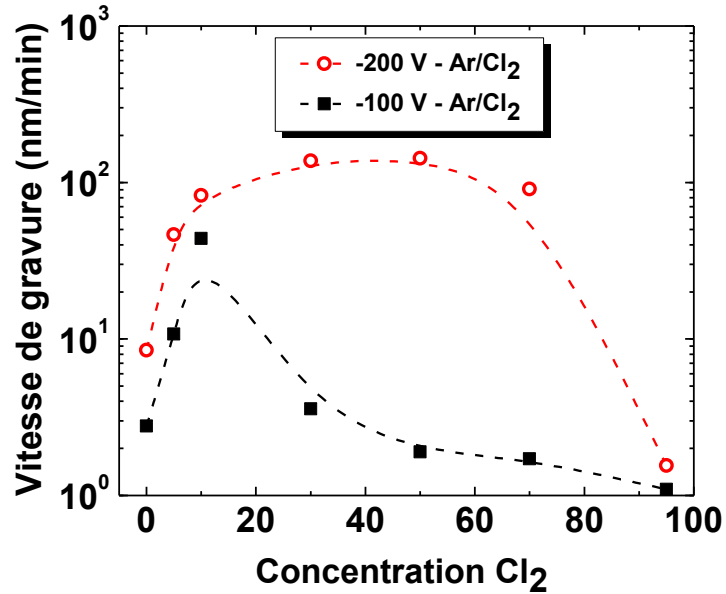


Figure 55 : Influence de la concentration de chlore sur la vitesse de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> pour -100 V et -200 V (500 W - 5 mTorr).

Pour mieux comprendre la signification physique de nos données, par analogie avec la revue critique de la littérature scientifique présentée au chapitre 1, nous avons tracé à la figure 56 le rendement de gravure (voir équation 3) en fonction du rapport de flux  $J_{Cl}/J_{+}$ . Pour chaque condition opératoire, le flux d'ions positifs a été obtenu à partir des mesures de sonde de Langmuir tandis que le flux d'espèces neutres réactives a été calculé selon la relation  $J_{Cl} = \frac{1}{4}n_{Cl}v_{Cl}$ , où les densités de chlore  $n_{Cl}$  ont été mesurés par actinométrie sur le Cl<sub>2</sub> en utilisant le Xe comme gaz actinomètre (voir chapitres 2 et 3) et  $v_{Cl}$  est la vitesse

thermique des atomes de chlore. Les courbes en traits continus et pointillés correspondent aux lissages issus du modèle de gravure chimique assistée par les ions décrit au chapitre 1 (équations 7 et 8). Pour les deux valeurs d'énergie des ions, tout comme à la figure 10, nous remarquons que le rendement de gravure augmente abruptement pour de faibles rapports de flux  $J_{Cl}/J_+$ , i.e. dans le régime de gravure limité par l'adsorption d'espèces neutres réactives. Par contre, selon ce modèle, le rendement devrait saturer pour des rapports de flux plus élevés, i.e. lorsque la gravure devient limitée par la formation et la désorption des produits de réaction. Selon nos données expérimentales, il semble que pour une valeur critique du rapport de flux qui dépend de l'énergie des ions, un autre mécanisme, non pris en compte dans ce modèle, diminue fortement le rendement de gravure.

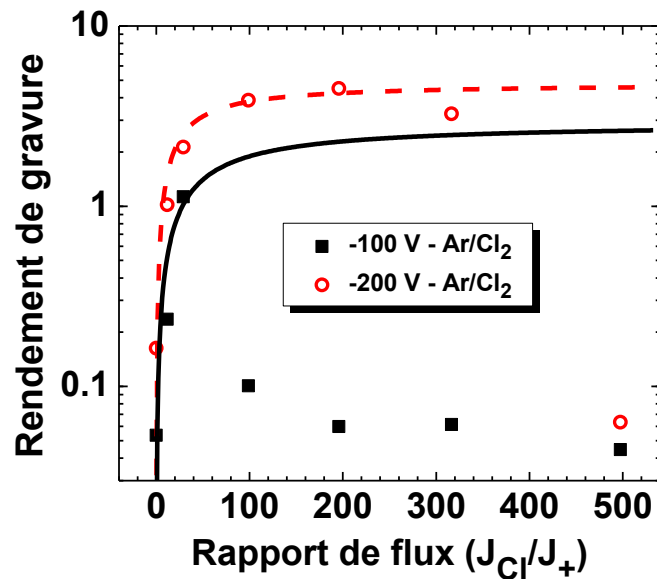


Figure 56 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions  $J_{Cl}/J_+$  sur le rendement de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> pour -100 V et -200 V (500 W - 5 mTorr).

Pour mieux élucider la nature de ce mécanisme, nous avons caractérisé la composition chimique de la surface d'un échantillon d'AlN partiellement gravé dans des conditions de rapport de flux  $J_{Cl}/J_+$  élevé (i.e. pour un plasma 95% Cl<sub>2</sub> et 5% Ar) avec une tension d'auto-polarisation de -200 V. Pour ce faire, nous avons eu recours au TOF-SIMS (de l'anglais Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometers) assisté par pulvérisation physique pour obtenir un profil en profondeur. Pour la pulvérisation, un faisceau de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  d'ions Cs<sup>+</sup> de 1 keV a été utilisé. Pour l'analyse, nous avons travaillé dans le mode de polarité négative (analyse des ions négatifs) avec un faisceau de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  d'ions Bi<sup>+</sup> de 15 keV. La figure 57 présente les divers signaux TOF-SIMS du Cl, de l'AlCl, de l'AlO, de l'Al et de l'AlN en fonction du temps de pulvérisation, i.e. en fonction de la profondeur sondée (le temps 0 correspond à la surface). Pour des soucis de clarté, les signaux ont été normalisés à 1 au temps de pulvérisation de 800 s. Dans un premier temps, nous remarquons une forte présence de Cl et d'AlCl<sub>x</sub> sur la surface, ce qui est en accord avec le fait que, dans ces conditions, la surface est saturée en espèces neutres réactives. Par la suite, nous observons une réduction du signal de l'AlN en surface dû à la brisure par bombardement ionique des forts liens Al-N. L'aluminium se trouve ainsi en partie sous forme d'Al, d'AlCl, mais aussi beaucoup sous forme d'AlO, ce qui est susceptible d'entraver la formation de produit volatil AlCl<sub>3</sub> et donc de réduire le rendement de gravure. La présence de l'oxygène ainsi que son rôle sur la cinétique de gravure n'est pas pris en compte dans le modèle d'adsorption-désorption décrit au chapitre 1. À ce stade, il n'est toutefois pas clair si l'oxygène de l'AlO résulte de la croissance par pulvérisation magnétron réactive ou encore de l'érosion par le chlore de la fenêtre de silice fondue du

réacteur ICP libérant des atomes d'oxygène pouvant ensuite se coller à la surface du substrat et ainsi inhiber la gravure.

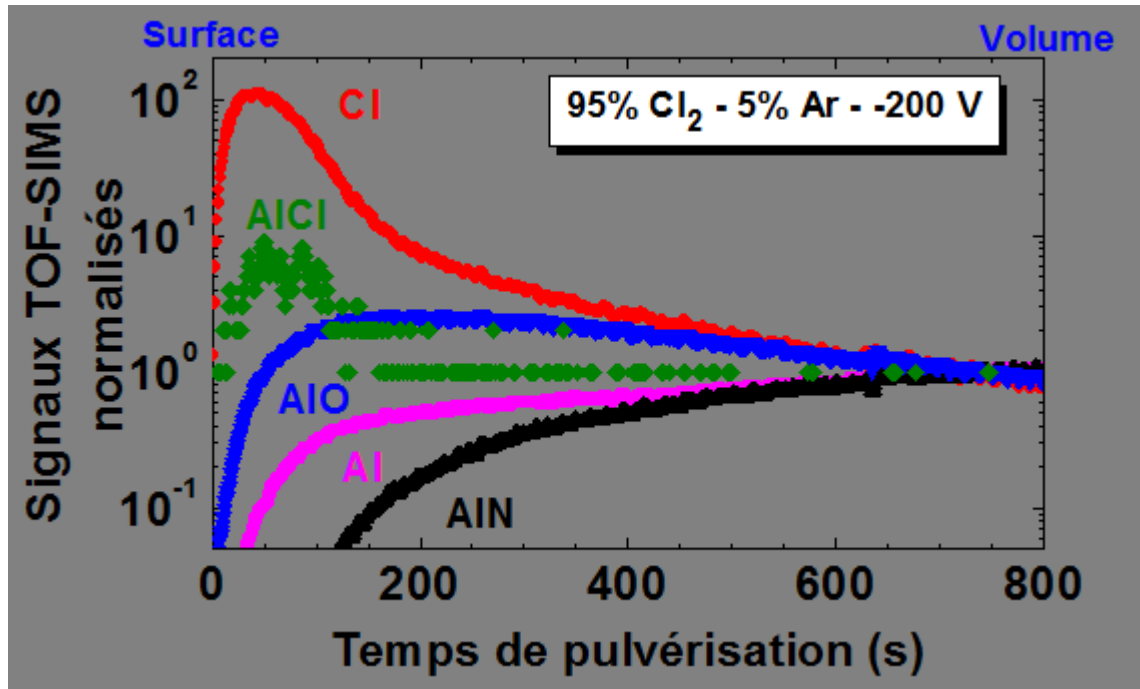


Figure 57 : Profil spatial de Cl, AlCl, AlO, Al et AlN mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma 95% Cl<sub>2</sub> – 5% Ar (-200 V – 500 W – 5 mTorr).

### 4.3 Résultats de la gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>

Afin d'étudier l'influence de l'ajout du BCl<sub>3</sub> dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> sur la gravure, et donc d'examiner si la formation de BOCl<sub>x</sub> pourrait éliminer l'effet d'inhibition causé par

l'AIO, nous avons mesuré la vitesse de gravure en fonction de la concentration de chlore pour un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> (total 20 sccm) avec en plus 5 sccm de BCl<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés à la figure 58. Contrairement aux mesures réalisées en absence de BCl<sub>3</sub>, la vitesse de gravure ne passe plus par un maximum à une concentration de Cl<sub>2</sub> intermédiaire, suggérant que le trichlorure de bore empêche en effet la formation d'AIO qui limitait la gravure dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub>.

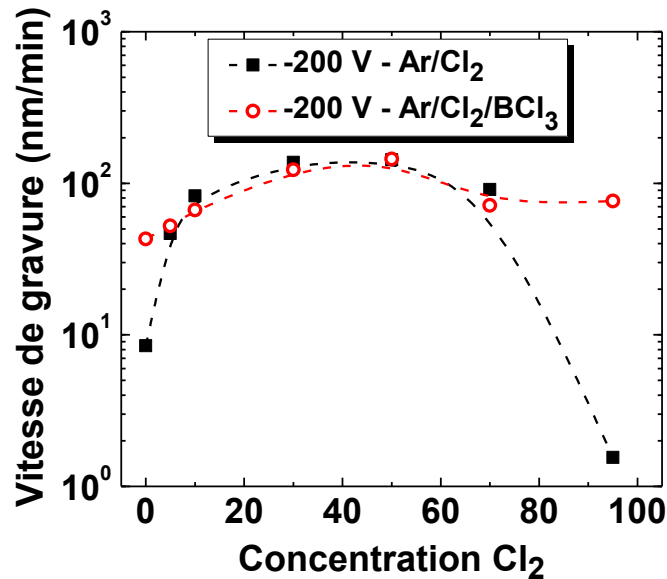


Figure 58 : Influence de la concentration de chlore sur la vitesse de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> et Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> pour -200 V (500 W - 5 mTorr).

À nouveau, pour mieux comprendre la signification physique de nos résultats, nous avons tracé à la figure 59 le rendement de gravure en fonction du rapport de flux  $J_{Cl}/J_{+}$ , et ce, pour une tension d'auto-polarisation de -100 V (figure 59a)) et de -200 V (figure 59b)). Les données obtenues dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub> sont également présentées à titre de



comparaison. Comme précédemment, les courbes en traits continus et pointillés correspondent aux prédictions du modèle de gravure chimique assistée par les ions (équations 7 et 8). De ces figures, nous remarquons que l'ajout du  $\text{BCl}_3$  améliore grandement la gravure pour une valeur de rapport de flux donnée, ce qui est en accord avec les travaux de Lee et al. [37] présentés à la figure 18 du chapitre 1. Bien entendu, cet effet est plus prononcé pour des ions plus énergétiques puisque le régime de saturation correspond au régime limité par la formation et la désorption des produits de réaction, ces quantités étant des fonctions croissantes de l'énergie des ions (voir équation 2). Il est important de préciser que, pour les mesures dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ , le flux de Cl a été calculé à partir de la densité d'atomes de Cl issus de la dissociation du  $\text{Cl}_2$  seulement. Plus précisément, ceci signifie que nous avons ignoré la quantité de Cl due à la dissociation du  $\text{BCl}_3$ . Tel que discuté au chapitre 3, la chaîne de dissociation du  $\text{BCl}_3$  est complexe de sorte que nous n'avons pas pu suivre l'ensemble des réactions conduisant à la formation de Cl à partir de la molécule mère de  $\text{BCl}_3$ . Comme les degrés de dissociation du  $\text{BCl}_3$  étaient relativement faibles (voir chapitre 3) et que le  $\text{BCl}_3$  était introduit en beaucoup plus faible quantité que le  $\text{Cl}_2$ , on peut sans doute supposer que le Cl provient essentiellement de la dissociation du  $\text{Cl}_2$ .

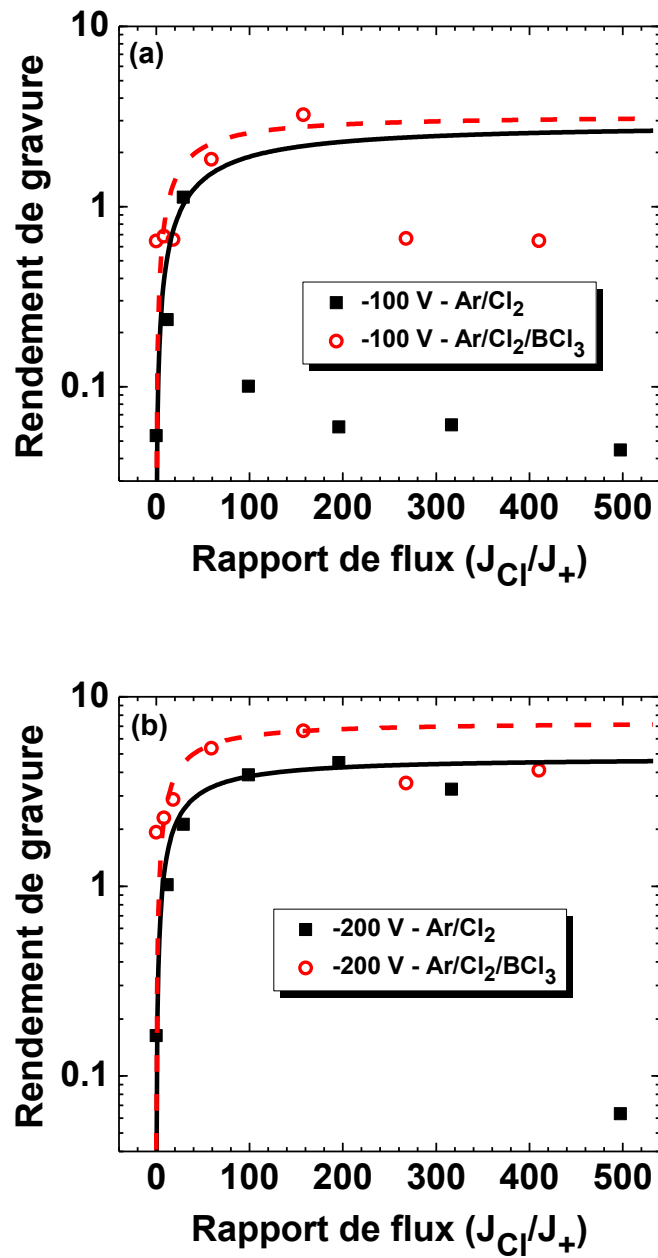


Figure 59 : Influence du rapport de flux de neutres et d'ions positifs  $J_{Cl}/J_+$  sur le rendement de gravure de l'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub> et Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> pour (a) -100 V et (b) -200 V (500 W - 5 mTorr).

Afin de déterminer l'énergie seuil de gravure de l'AlN dans nos conditions opératoires, nous avons mesuré sa vitesse de gravure en fonction de la tension d'auto-polarisation sur le substrat. La figure 60 présente la vitesse de gravure ainsi obtenue en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions incidents sur la surface pour un plasma essentiellement de chlore avec 5 sccm de  $\text{BCl}_3$ , un plasma essentiellement de chlore et un plasma d'argon pur. Pour toutes ces mesures, la puissance absorbée était de 500 W et la pression d'opération, de 5 mTorr. Dans le plasma d'argon, la gravure est évidemment purement physique, d'où la dépendance linéaire entre la vitesse de gravure et la racine carrée de l'énergie des ions incidents (voir équation 2). À partir de ces données, nous avons estimé une énergie seuil de 81 eV. Cette valeur est la même que celle que nous avons déterminée à partir des données de Shul et al. [40] à la figure 17. En ce qui concerne le plasma de chlore, nous observons deux régimes, ce qui est en accord avec les deux mécanismes de gravure pouvant avoir lieu dans de tels plasmas. En effet, à basse énergie, comme les effets du bombardement ionique sont faibles, la gravure est limitée par la présence d'AlO. Ainsi le mécanisme de gravure est purement physique, ce qui conduit à une énergie seuil similaire à celle de la pulvérisation physique dans un plasma d'argon. À l'opposé, dans le deuxième régime, nous observons une hausse importante de la vitesse de gravure ; car les ions plus énergétiques réussissent à enlever de l'oxygène, ce qui favorise la gravure. Enfin, pour un plasma d'Ar/ $\text{Cl}_2$  avec  $\text{BCl}_3$ , la dépendance s'écarte de la simple relation linéaire puisque le degré de recouvrement n'est pas constant sur toute la plage d'énergie des ions. Par analogie avec les prédictions du modèle de gravure chimique assistée par les ions de la même manière que nous l'avons fait au chapitre 1, nous avons

lissé nos valeurs avec une fonction  $V_g = \frac{A(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{th}})}{1+B(\sqrt{E_+} - \sqrt{E_{th}})}$  pour estimer le seuil de gravure. De cette manière, nous obtenons une énergie seuil de 49 eV, ce qui est bien sûr plus faible que celle des conditions sans  $\text{BCl}_3$ , où la gravure est étroitement liée à la présence d'AlO.

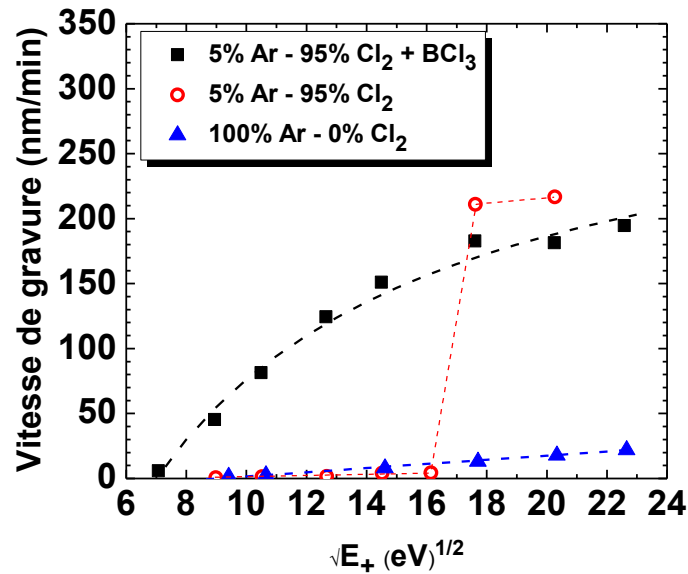


Figure 60 : Vitesse de gravure de l'AlN en fonction de la racine carrée de l'énergie des ions dans un plasma 95%  $\text{Cl}_2$  – 5% Ar +  $\text{BCl}_3$ , 95%  $\text{Cl}_2$  – 5% Ar, et 100% Ar (-200 V – 500 W – 5 mTorr).

Pour confirmer l'effet du  $\text{BCl}_3$  sur l'élimination de l'AlO, nous avons comparé les signaux TOF-SIMS d'AlO après la gravure dans un plasma de 95%  $\text{Cl}_2$  et 5% Ar avec et sans 5 sccm de  $\text{BCl}_3$  pour les mêmes conditions de pression, de puissance et pour une tension d'auto-polarisation du porte-substrat de -200 V. Les valeurs sont présentées à la figure 61. Comme attendu, l'addition de  $\text{BCl}_3$  prévient la formation d'AlO en surface, ce qui, comme nous l'avons vu au chapitre 1, mène à de plus hauts rendements de gravure dû

à la formation de produits de réactions  $\text{AlCl}_x$  plus faciles à graver que ceux à base d' $\text{AlN}$  et d' $\text{AlO}$ .

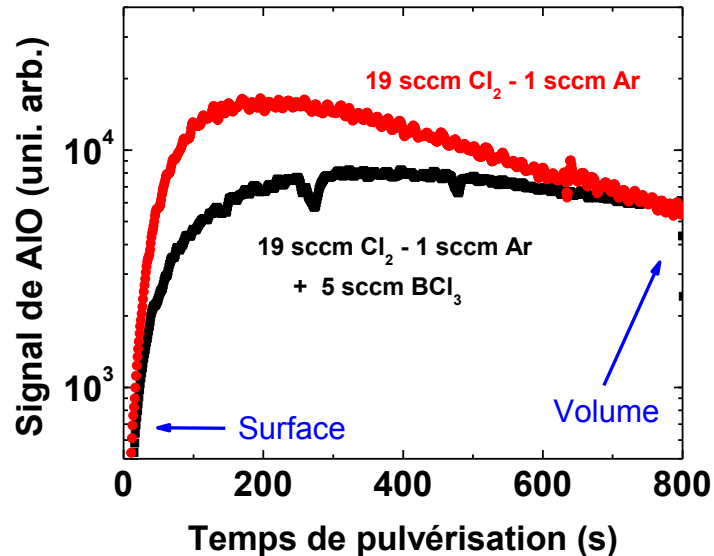


Figure 61 : Profil spatial de l'AIO mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma essentiellement de  $\text{Cl}_2$  avec et sans  $\text{BCl}_3$  (-200 V – 500 W – 5 mTorr).

#### 4.4 Origine de l'AIO : Effets inhérents de la croissance et/ou des réactions plasmas-parois au cours de la gravure

Après toutes ces mesures confirmant la présence d'AIO à la surface des échantillons d'AlN lors de la gravure dans des plasmas Ar/ $\text{Cl}_2$ , nous voulions connaître la provenance de cette couche indésirable, à savoir, la croissance comme tel dans le réacteur de

pulvérisation magnétron réactive, ou les interactions plasmas-parois (en particulier la gravure de la fenêtre de silice fondue). Nous nous sommes donc intéressés à l'effet de l'ajout de trace d'oxygène  $O_2$  dans un plasma  $Ar/Cl_2/BCl_3$  pour simuler l'effet de désorption d'oxygène des parois. Nous avons d'abord commencé à ajouter de faibles traces d' $O_2$ , c'est-à-dire seulement 0,5 ou 1 sccm dans le plasma (débit total de 20 sccm), mais aucun changement au niveau de la vitesse de gravure n'a été observé. Par la suite, nous avons d'abord exposé l'échantillon à un plasma  $Ar/Cl_2/BCl_3$  sans polarisation, c'est-à-dire avec peu ou pas de gravure, puis, nous avons appliqué la polarisation du porte-substrat à -200 V comme précédemment. L'interférogramme pour ces mesures est rapporté à la figure 62. Après un peu plus d'une oscillation ( $V_g = 124$  nm/min), nous avons éteint le plasma ainsi que la polarisation et nous avons rapidement pompé les gaz. Nous avons ensuite exposé l'échantillon uniquement à un plasma d' $O_2$  pendant 15 minutes pour être sûrs d'attendre une oxydation complète de la surface. Finalement, nous avons fermé le plasma d' $O_2$  et avons rallumé le plasma  $Ar/Cl_2/BCl_3$  avec une polarisation du porte-substrat de -200 V. Comme l'illustre la figure 62, la vitesse de gravure est restée quasi-constante (aucune diminution due à l'adsorption d'oxygène), ce qui suggère que la formation d'AlO survient essentiellement durant la croissance plutôt que par des effets indirects comme les interactions plasmas-parois.

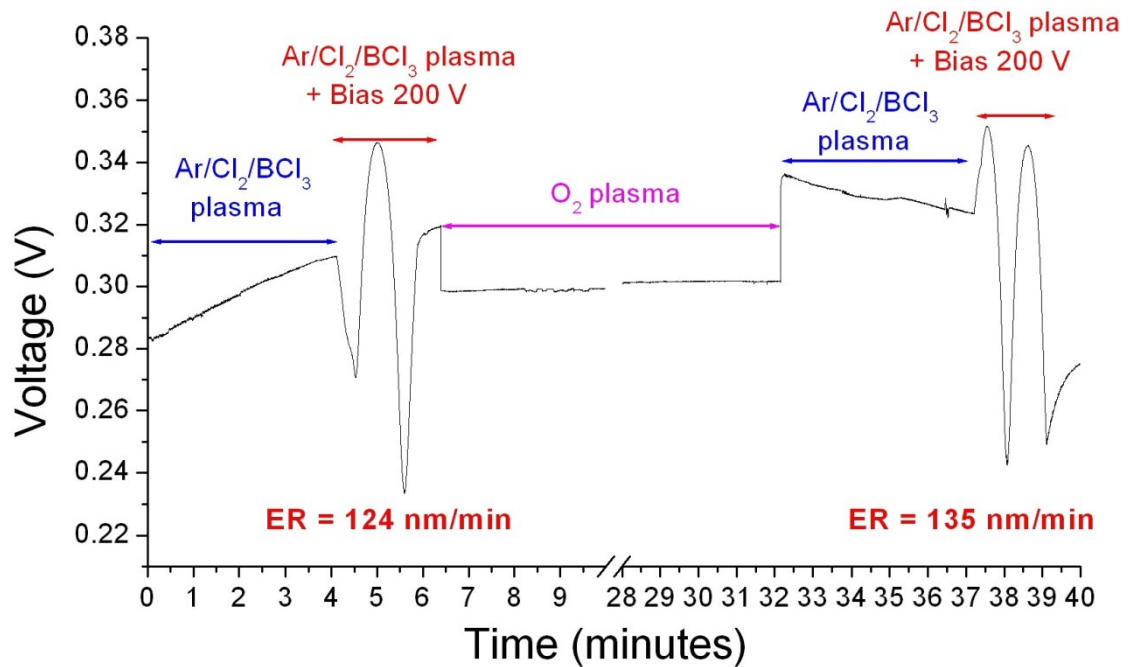


Figure 62 : Interférogramme de la gravure de l'AlN dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  et  $\text{O}_2$  à 5 mTorr et 500 W montrant que l'exposition de l'AlN à un plasma d'oxygène ne modifie pas la vitesse de gravure (reliée à la période des oscillations, voir chapitre 2).

Pour étudier si l'oxygène résulte de l'adsorption d'humidité dans la structure colonnaire de l'AlN ou bien si les atomes d'oxygène se sont insérés dans la maille élémentaire au cours de la croissance, nous avons aussi regardé l'effet d'un recuit thermique post-croissance immédiatement avant la gravure. La vitesse de gravure était de 129 nm/min pour un échantillon non chauffé gravé dans un plasma de 50% d'Ar, 50% de  $\text{Cl}_2$  pour un total de 20 sccm et en plus 5 sccm de  $\text{BCl}_3$  (5 mTorr, 500 W et -200 V). Pour ces mêmes conditions, la vitesse de gravure était de 118 nm/min pour un échantillon chauffé sous atmosphère d'argon à 200°C pendant 60 minutes. Comme ces vitesses sont

comparables, cela suggère encore une fois que la présence d'AlO se produit lors du processus de croissance des couches d'AlN et non suite à l'incorporation d'humidité dans la structure colonnaire.

#### **4.5 Évaluation des dommages de gravure des couches d'AlN dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>**

Tel que discuté au chapitre 1, les dommages de gravure peuvent prendre différentes formes : non-stœchiométrie, défauts ponctuels et étendus, rugosité, etc... Nous avons donc étudié le rôle des ions atomiques versus celui des ions moléculaires sur l'implantation de Cl menant à d'importants changements de stœchiométrie en surface. La figure 63a) présente le signal TOF-SIMS des atomes de Cl dans l'AlN après gravure dans un plasma de 19 sccm de Cl<sub>2</sub> et 1 sccm d'Ar avec et sans 5 sccm de BCl<sub>3</sub>. Nous remarquons que le plasma avec BCl<sub>3</sub> produit moins d'adsorption de Cl à la surface. Pour mieux comprendre les implications de ce résultat, nous avons alors comparé la composition ionique de ces deux plasmas obtenue par spectrométrie de masse (voir figure 63b). Tout d'abord, nous observons que pour un plasma essentiellement chloré sans BCl<sub>3</sub>, ce sont les ions atomiques qui dominant (Cl<sup>+</sup> par rapport à Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>). À l'opposé, pour un plasma majoritairement de Cl<sub>2</sub> mais avec un peu de BCl<sub>3</sub>, ce sont plutôt les ions moléculaires comme le BCl<sub>2</sub><sup>+</sup> qui dominant. Comme les ions moléculaires incidents sur une surface se dissocient lors de leur impact avec les atomes de cette surface, les fragments ainsi produits posséderont une



énergie inférieure à celle de l'ion moléculaire incident (conservation de la quantité de mouvement) [76]. Ces fragments vont donc pénétrer moins profondément dans l'AlN, ce qui explique une moins grande présence de Cl à la surface de l'AlN pour un plasma avec du  $\text{BCl}_3$  et donc de fortes proportions d'ions moléculaires. On conclut alors que dans un plasma composé essentiellement de  $\text{Cl}_2$  et sans  $\text{BCl}_3$ , l'implantation de  $\text{Cl}^+$  dans l'AlN contribue fortement à la pénétration des atomes de Cl et donc aux dommages de gravure.

Pour étudier les effets de rugosité de la surface, nous avons analysé nos échantillons d'AlN gravé sous différentes conditions par AFM (de l'anglais Atomic Force Microscopy). La figure 64 illustre des images AFM de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  de trois échantillons d'AlN. Lorsque l'échantillon a été gravé dans un plasma d'argon pur (gravure physique), nous remarquons que la surface est lisse avec une rugosité d'environ 1 nm. Pour l'échantillon gravé dans un plasma composé essentiellement de  $\text{Cl}_2$ , la surface est à nouveau assez lisse avec une rugosité de 3 nm. Comme nous observons une faible rugosité en surface, même dans le régime limité par l'AlO, nous pouvons donc conclure que la formation d'AlO n'est pas le mécanisme responsable des importantes rugosités observées par notre partenaire industriel (voir figure 2) de l'introduction. Enfin, pour l'échantillon gravé dans un plasma Ar/ $\text{Cl}_2$ / $\text{BCl}_3$ , nous observons une forte rugosité de surface d'environ 22 nm, ce qui provient probablement de la désorption préférentielle des produits de réaction  $\text{AlCl}_x$  puisque la gravure n'est plus limitée par la présence d'AlO. À partir de l'ensemble de ces données, on peut donc conclure que ce sont les effets de désorption préférentielle qui gouvernent l'évolution de la rugosité de surface de l'AlN dans les plasmas Ar/ $\text{Cl}_2$ / $\text{BCl}_3$ .

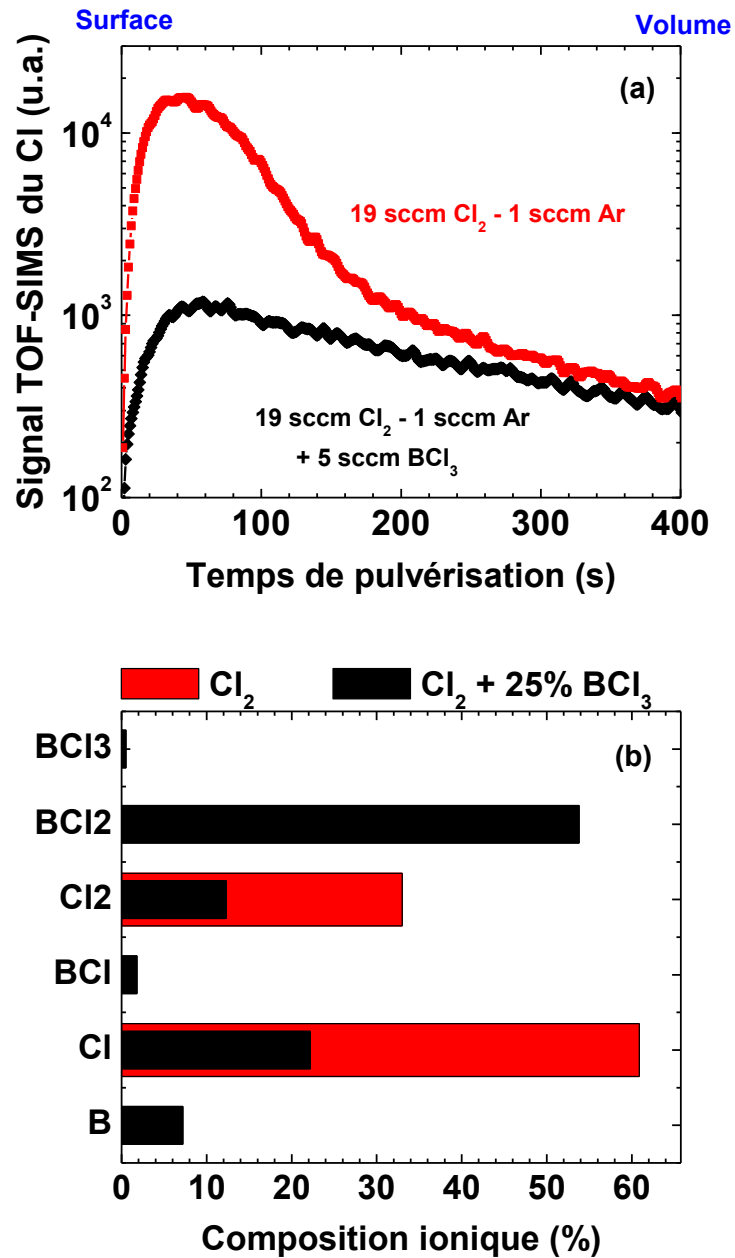


Figure 63 : (a) Profil spatial de Cl mesuré par TOF-SIMS sur une surface d'AlN après gravure dans un plasma essentiellement de  $\text{Cl}_2$  avec et sans  $\text{BCl}_3$  (-200 V – 500 W – 5 mTorr) ; (b) Composition ionique des plasmas dans les conditions décrites en (a).

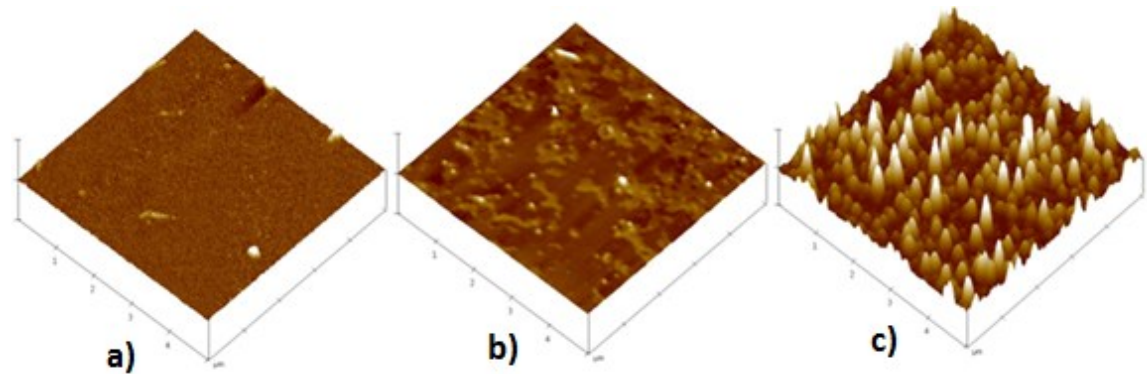


Figure 64 : Image AFM  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  : (a) AlN gravé dans un plasma d'Ar présentant une surface plutôt lisse avec une rugosité de 1 nm ; (b) AlN gravé dans un plasma essentiellement de  $\text{Cl}_2$  présentant une surface plutôt lisse avec une rugosité de 3 nm ; (c) AlN gravé dans un plasma  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  présentant une surface rugueuse avec une rugosité de 22 nm.

Pour valider nos mesures de rugosité de surface après gravure, nous les avons corrélées à la relation entre la vitesse de gravure et la rugosité réalisée par Zhu et al. [31] et présenté au chapitre 1 (voir figure 23). Tel qu'illustré à la figure 65, nos données de rugosité obtenues dans les plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ , dans lesquels l'AlO a été enlevé, concordent très bien avec celles de Zhu et al. À l'opposé, celles obtenues dans des plasmas  $\text{Ar}/\text{Cl}_2$  sont beaucoup plus faibles et ne montrent pas vraiment de dépendance avec la vitesse de gravure. Comme dans ces conditions la gravure est inhibée par la présence d'AlO (ce qui ne semble pas le cas des couches d'AlN étudiées par Zhu et al. probablement dû à une meilleure qualité de croissance), les effets de désorption préférentielle de l'Al sur la rugosité sont beaucoup moins importants, voire inexistant.

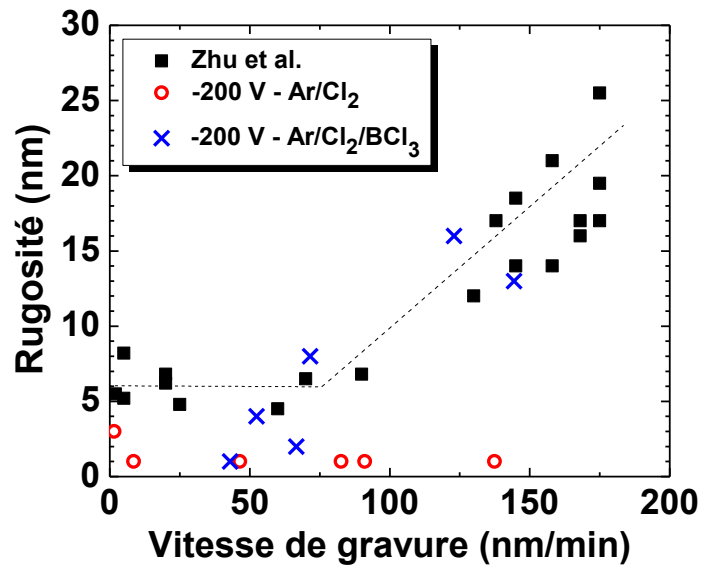


Figure 65 : Corrélation entre la rugosité et la vitesse de gravure de l'AlN.

Pour étudier de manière quantitative les dommages causés à la stœchiométrie, nous avons aussi réalisé des mesures XPS (de l'anglais X-ray Photoelectron Spectroscopy) afin d'analyser la composition chimique de la surface des échantillons d'AlN gravés dans différentes conditions opératoires. Nous avons plus particulièrement étudié les rapports Al/N, Al/O ainsi que O/N d'un échantillon non traité et de deux échantillons gravés dans des plasmas 5% Ar - 95% Cl<sub>2</sub> et 5% Ar - 95% Cl<sub>2</sub> (pour un total de 20 sccm) - 5 sccm de BCl<sub>3</sub>. Le tableau 1 présente ces résultats. Puisque le rapport Al/O diminue et que le rapport O/N augmente quand on passe d'un échantillon brut à un autre gravé dans un plasma sans BCl<sub>3</sub>, nous pouvons en conclure qu'il y a effectivement formation d'AlO. À l'opposé, puisque le rapport Al/O augmente et que le rapport O/N diminue passant d'un échantillon brut à celui gravé dans un plasma avec BCl<sub>3</sub>, nous pouvons en conclure qu'il y

a effectivement élimination de l'oxygène par le bore. Ensuite, nous remarquons également que le rapport Al/N diminue après gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>, ce qui indique une désorption préférentielle de l'aluminium. Enfin, en présence de BCl<sub>3</sub>, nous observons un important pourcentage de bore (~5%), ce qui pourrait peut-être contribuer, du moins en partie, aux importantes rugosités présentées sur les figures 64 et 65.

	<b>Échantillon brut</b>	<b>Échantillon gravé dans un plasma 5% Ar + 95% Cl<sub>2</sub></b>	<b>Échantillon gravé dans un plasma 5% Ar + 95% Cl<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub></b>
<b>Al/N</b>	1,56	1,83	1,14
<b>Al/O</b>	0,87	0,75	0,94
<b>O/N</b>	1,79	2,44	1,21

Tableau 1 : Rapports d'éléments en surface, mesurés par XPS, d'échantillons bruts d'AlN et gravés dans un plasma essentiellement de Cl<sub>2</sub> avec et sans BCl<sub>3</sub> (-200 V – 500 W – 5 mTorr).

## 4.6 Conclusion

En conclusion, notre étude de la gravure de l'AlN nous a appris que le rendement de gravure augmente de manière significative lors de l'ajout de faible concentration de chlore dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>. Pour de plus fortes concentrations de chlore, le rendement de gravure diminue significativement, ce qui résulte de la présence d'AlO en surface qui inhibe la gravure. Lorsque du BCl<sub>3</sub> est ajouté au plasma Ar/Cl<sub>2</sub>, le rendement de gravure augmente dû à l'élimination de l'AlO, ce qui favorise la formation de produits de réaction AlCl<sub>x</sub>. Nous avons aussi démontré que la formation d'AlO a lieu durant la croissance des couches minces d'AlN par pulvérisation magnétron réactive et ne résulte pas des interactions plasmas-parois ou de l'incorporation d'humidité dans la structure colonnaire des échantillons. Enfin, les résultats d'AFM montrent une surface très rugueuse après la gravure par plasma de l'AlN dans des conditions où les rendements de gravure sont très grands.

## Conclusions et perspectives

En somme, l'objectif de ce mémoire de maîtrise était de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques gouvernant la cinétique ainsi que la formation de dommages lors de la gravure dans des plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> de couches minces d'AlN de structure colonnaire destinées à la fabrication de MEMS de haute fréquence. Ces travaux étaient réalisés dans le cadre d'un projet de collaboration entre l'Université de Montréal et la compagnie Teledyne Dalsa à Bromont, Québec.

Dans ce contexte, nous avons d'abord exposé au chapitre 1 une revue critique de la littérature scientifique dans le domaine de la gravure par plasma des nitrures du groupe III. En corrélant des mesures de vitesse de gravure obtenues par différents auteurs à des études de caractérisation des propriétés physico-chimiques du plasma, nous avons observé que selon les conditions opératoires, la gravure pouvait être limitée soit par l'adsorption des espèces neutres réactives ou la formation et la désorption des produits de réaction. Nous avons également montré que ces corrélations étaient en bon accord avec les prédictions d'un modèle de gravure chimique assistée par les ions. Par ailleurs, notre revue nous a aussi permis de rappeler que la rugosité de surface des nitrures du groupe III étaient étroitement liée à la pulvérisation préférentielle de l'azote dans les plasmas d'argon et à la désorption préférentielle de l'atome du groupe III (Ga ou In) dans les plasmas chlorés. En

plus, dans ces derniers plasmas, la rugosité de surface après gravure augmente linéairement avec la vitesse de gravure.

À partir de nos mesures, nos contributions à la recherche et le développement peuvent être divisées en deux volets. Dans le premier volet présenté au chapitre 3, nous avons effectué une étude exhaustive de l'influence des conditions opératoires sur les propriétés physico-chimiques du plasma dans diverses chimies du gaz plasmagène pertinentes pour la gravure de l'AlN, à savoir, Ar, Ar/Cl<sub>2</sub> et Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. L'étude du plasma d'argon et de chlore nous a notamment permis d'examiner la transition E-to-H inhérente aux plasmas à couplage inductif. En particulier, en plus d'une augmentation significative de la densité d'ions positifs avec la puissance absorbée, nous avons noté des changements importants au niveau de la température électronique effective dû à l'effet Ramsauer (surtout dans le plasma d'argon). Par la suite, nous avons étudié l'effet de la concentration de chlore dans Ar/Cl<sub>2</sub> sur la densité d'ions positifs, la température électronique effective et le degré de dissociation du Cl<sub>2</sub>. Suivant nos premières expériences en présence de BCl<sub>3</sub>, nous avons mis en évidence une importante contamination des parois du réacteur, ce qui a considérablement diminué le degré de dissociation du Cl<sub>2</sub> pour l'ensemble des expériences subséquentes. Dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>, nous avons remarqué que le degré de dissociation du Cl<sub>2</sub> était nettement plus faible que dans le plasma Ar/Cl<sub>2</sub> dû aux plus faibles valeurs de densités électroniques en présence de BCl<sub>3</sub>. Nous avons noté une concentration significative d'ions moléculaires bien que le BCl<sub>3</sub> ne soit pas dominant dans le gaz plasmagène.



Dans le deuxième volet présenté au chapitre 4, nous avons dressé un portrait complet de l'influence des propriétés physico-chimiques du plasma sur la cinétique de gravure et l'évolution des dommages au cours de la gravure des couches minces d'AlN dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Nous avons remarqué que la présence de composés AlO issus de la croissance des couches d'AlN par pulvérisation réactive, et non des interactions plasmas-parois ou de l'adsorption d'humidité dans la structure colonnaire, entrave fortement la gravure. Cet effet disparaît néanmoins en présence de faibles quantités de BCl<sub>3</sub> dû à la formation de composés volatils BOCl. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux dommages à la surface de l'AlN après gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>. Selon nos travaux, il y aurait deux niveaux de rugosité post-gravure : une plus faible rugosité produite par la présence d'AlO dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub> et indépendante de la vitesse de gravure ainsi qu'une rugosité plus importante due à la désorption préférentielle de l'Al dans les plasmas Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> qui augmente linéairement avec la vitesse de gravure. Enfin, puisque nous avons mesuré une concentration non négligeable (~5%) de bore à la surface de l'AlN après gravure dans un plasma Ar/Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>, il est aussi possible que l'adsorption de bore joue aussi un rôle important dans les fortes rugosités observées.

Ce travail de maîtrise a également soulevé certains questionnements qui mériteraient sans doute d'être approfondis. Par exemple, certaines de nos mesures ont révélé une concentration importante d'électrons suprathermiques le long des parois du réacteur dans le mode E. Il serait ainsi intéressant de corréler des mesures de sonde

résolues spatialement au cours de la transition E-to-H avec des mesures de spectroscopie optique d'émission particulièrement sensibles envers les électrons énergétiques. De plus, la littérature sur la physique des plasmas en présence de  $\text{BCl}_3$  demeure peu conséquente. Des mesures de la composition en espèces neutres et ioniques (positifs et négatifs) dans les plasmas à couplage inductif couplées à des simulations numériques basées sur la résolution des équations de conservation des particules (modèles fluides) permettraient sans doute une meilleure compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu autant dans le plasma comme tel qu'à la surface des parois des réacteurs (cinétique de recombinaison des atomes et des radicaux). Enfin, nos travaux se sont essentiellement limités à la cinétique et aux dommages de gravure, sans regarder les effets de ces divers phénomènes sur l'évolution des profils. Il pourrait ainsi être intéressant d'étudier expérimentalement et numériquement comment les effets de rugosité décrit plus haut influence les profils, en plus de l'ensemble des autres mécanismes comme la déviation des ions incidents le long des parois latérales du masque, les effets de charge du masque, ou encore le redépôt des produits de réaction. Finalement, comme nous avons montré que l'AIO provenait de la croissance des couches minces d'AlN, il pourrait être intéressant de comparer la cinétique de gravure de couches avec et sans AIO pour mieux cibler son influence sur la cinétique d'adsorption des espèces neutres réactives ainsi que sur la formation et la désorption des produits de réaction.

## Bibliographie

- [1] Sabrina Morel, Laboratoire PHS8310 – Microfabrication, Polytechnique de Montréal.
- [2] System Planning Corporation Market Survey.
- [3] *Worldwide MEMS Systems Market Forecasted to Reach \$72 Billion by 2011*, <http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=4479>
- [4] Acmite Market Intelligence, World Piezoelectric Device Market, (2011).
- [5] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization*, CRC Press, 2<sup>e</sup> edition, (2002).
- [6] M.A. Lieberman & A.J. Lichtenberg: *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*, Wiley, New York, 2<sup>e</sup> edition, (2005).
- [7] D.L. Flamm, *Plasma etching an introduction*, D.M. Manos & D.L. Flamm Eds., Academic Press, California, (1989).
- [8] F.F. Chen, *Plasma diagnostics techniques*, R.H. Huddlestone & S.L. Leonard Eds., Academic Press, New York, (1965).
- [9] J.E. Stevens, *Handbook of advanced plasma processing techniques*, R.J. Schul & S.J. Pearton Eds. (Springer, New York), (2000).
- [10] B. Petit & J. Pelletier, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 825 (1987).
- [11] H.H. Andersen & H.L. Bay, in *Topics in applied physics: Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch, Springer-Verlag, New York, (1981), Chap. 4.
- [12] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- [13] P. Sigmund, in *Topics in applied physics : Sputtering by particle bombardment I*, edited by R. Behrisch, Spriger-Verlag, New York, (1981), Chap. 2.
- [14] J. Bohdansky, J. Roth, & H.L. Bay, J. Appl. Phys. **51**, 2861 (1980).

- [15] H.F. Winters & E. Taglauer, Phys. Rev. B **35**, 2174 (1987).
- [16] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, M. Morita, & R. Shimizu, Radiat. Eff. Lett. **57**, 15 (1980).
- [17] C. Steinbruchel, Appl. Phys. Lett. **55**, 1960 (1989).
- [18] S. Delprat, M. Chaker, & J. Margot, J. Appl. Phys. **89**, 29 (2001).
- [19] A. Durandet, Y. Arnal, J. Pelletier, & C. Portnot, J. Appl. Phys. **67**, 2298 (1990).
- [20] F. Bounasri, «*Étude de la gravure du tungstène, du silicium, du carbure de silicium et d'une résine en fonction de la température du substrat dans un magnétoplasma à onde de surface*», Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (1996).
- [21] J.W. Coburn & H.F. Winters, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 391 (1979).
- [22] J.W. Coburn & H.F. Winters, J. Appl. Phys. **50**, 3189 (1979).
- [23] L. Stafford, J. Margot, M. Chaker and S.J. Pearton. Appl. Phys. Lett., **87**, 071502 (2005).
- [24] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, & M. Katayama, *Surface Science, an introduction*, Springer-Verlag, New York, (2003), Chap. 8.
- [25] L. Stafford, S. J. Pearton, and J. Margot, J. Appl. Phys. **100**, 063309 (2006).
- [26] J. Ding and N. Hershkowitz, Appl. Phys. Lett. **68**, 1619 (1996).
- [27] J. A. Lewinson, E. S. G. Shaqfeh, M. Balooch, and A. V. Hamza, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1902 (1997).
- [28] J. P. Chang and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1319 (2001).
- [29] D.C. Gray, I. Tepermeister & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1243 (1993).
- [30] J.P. Chang, J.C. Arnold, G.C.H. Zau, H.S. Shin, & H.H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1853 (1997).

- [31] K. Zhu, V. Kuryatkov, B. Borisov and al., *Evolution of surface roughness of AlN and GaN induced by inductively coupled Cl<sub>2</sub>/Ar plasma etching*, Journal of Applied Physics **Volume 95**, Number 9, 4635 (2004).
- [32] F. A. Khan, L. Zhou, A. T. Ping, and I. Adesida, *Inductively coupled plasma reactive ion etching of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-2x</sub>N for application in laser facet formation*, J. Vac. Sci. Technol. **B 17(6)**, 2750 (1999).
- [33] Y. H. Im, J. S. Park, Y. B. Hahn and al., *Cl<sub>2</sub>-based dry etching of GaN films under inductively coupled plasma conditions*, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2169 (2000).
- [34] Siti Azlina Rosli, Azlan Abdul Aziz & Md Roslan Hashim, *ICP-RIE Dry Etching Using Cl<sub>2</sub>-based on GaN*, Sains Malaysiana **40(1)** 79–82 (2011).
- [35] H. Cho, C.B. Vartuli, S.M. Donovan and al., *Low Bias dry etching of III-nitrides in Cl<sub>2</sub>-based inductively coupled plasmas*, Journal of Electronic Materials **Vol 27 (4)**, 166 (1998).
- [36] H. Cho, C.B. Vartuli, C.R. Abernathy and al., *Cl<sub>2</sub>-based dry etching of the AlGaInN system in inductively coupled plasmas*, Solid-State Electronics **Vol 42 (12)**, 2277-2281 (1998).
- [37] Y.H. Lee, H.S. Kim, G.Y. Yeom, and al, *Etch characteristics of GaN using inductively coupled Cl<sub>2</sub>-Ar and Cl<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. **A 16 (3)**, 633 (1998).
- [38] R. J. Shul, G. B. McClellan, R. D. Briggs and al., *High-density plasma etching of compound semiconductors*, J. Vac. Sci. Technol. **A 15 (3)**, 633 (1997).
- [39] H.S. Kim, G.Y. Yeom, J.W. Lee and T.I. Kim, *A study of GaN etch mechanisms using inductively coupled Cl<sub>2</sub>/Ar plasmas*, Thin Solid Films **341** 180 (1999).
- [40] R. J. Shul, G. A. Vawter, C. G. Willison and al., *Comparison of plasma etch techniques for III-V nitrides*, Solid-State Electronics **Vol. 42**, No. 12, pp. 2259-2267, (1998).

- [41] Y.C. Lin, S.J. Chang, Y.K. Su and al., *Inductively coupled plasma etching of GaN using Cl<sub>2</sub>/He gases*, Materials Science and Engineering **B98** 60-64 (2003).
- [42] R. J. Shul, C. G. Willison, M. M. Bridges and al., *Selective inductively coupled plasma etching of group-III nitrides in Cl<sub>2</sub>- and BCl<sub>3</sub>-based plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A **16(3)**, 1621 (1998).
- [43] J. Lee, H. Cho, D. C. Hays and al., *Dry Etching of GaN and Related Materials: Comparison of Techniques*, Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, **Vol. 4**, No. 3, 557 (1998).
- [44] Y. B. Hahn, D. C. Hays, S. M. Donovan and al., *Effect of additive noble gases in chlorine-based inductively coupled plasma etching of GaN, InN, and AlN*, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 768 (1999).
- [45] S. Tripathy, A. Ramam, S. J. Chua and al., *Characterization of inductively coupled plasma etched surface of GaN using Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> chemistry*, J. Vac. Sci. Technol. A **19(5)**, 2522 (2001).
- [46] Ji-Myon Lee, Ki-Myung Chang, In-Hwan Lee, and Seong-Ju Park, *Cl<sub>2</sub>-Based Dry Etching of GaN and InGaN Using Inductively Coupled Plasma*, Journal of The Electrochemical Society, **147** (5) 1859-1863 (2000).
- [47] B. C. Cho, Y. H. Im, Y.-B. Hahn, and al., *Inductively coupled plasma etching of doped GaN films with Cl<sub>2</sub>/Ar discharges*, Journal of The Electrochemical Society **147** (10), 3914 (2000).
- [48] Y. B. Hahn, Y. H. Im, J. S. Park and al., *Effect of dry etching conditions on surface morphology and optical properties of GaN films in chlorine-based inductively coupled plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 1277 (2001).
- [49] H. Cho, C.B. Vartuli, S.M. Donovan and al., *Comparison of inductively coupled plasma Cl<sub>2</sub> and Cl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> etching of III-nitrides*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (3), 1631 (1997).

- [50] S. A. Smith, C. A. Wolden, M.D. Bremser, and al., *High rate and selective etching of GaN, AlGaIn, and AlN using an inductively coupled plasma*, Appl. Phys. Lett. **71** (25), 3631 (1997).
- [51] F.A. Khan, L. Zhou, V. Kumar and al., *High rate etching of AlN using BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar inductively coupled plasma*, Materials Science and Engineering **B95** 51-54 (2002).
- [52] CHEN Liang, HUANG Yimin, CHEN Jun and al., *Inductively coupled plasma etching of AlGaIn*, Proc. of SPIE **Vol. 6621**, 66211A, (2008).
- [53] K. Zhu, V. Kuryatkov, B. Borisov and al., *Plasma etching of AlN/AlGaInN superlattices for device fabrication*, Appl. Phys. Lett. **81** (25), 4688 (2002).
- [54] F. A. Khan, L. Zhou, V. Kumar, and I. Adesida, *Plasma-induced damage study for n-GaN using inductively coupled plasma reactive ion etching*, J. Vac. Sci. Technol. **B 19** (6), 2926 (2001).
- [55] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, J. Appl. Phys. **86**, 1 (1999).
- [56] C. B. Vartuli, J. D. MacKenzie, J. W. Lee and al., *Cl<sub>2</sub>/Ar and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar dry etching of III-V nitrides*, Journal of Applied Physics **80** (7) 3705 (1996).
- [57] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., edited by R. C. Weast, D. R. Lide, M. J. Astle, and W. H. Beyer (Chemical Rubber, Boca Raton, FL) (1989).
- [58] T. Maeda, J. W. Lee, R. J. Shul, and al., *Inductively coupled plasma etching of III-V semiconductors in BCl<sub>3</sub>-based chemistries I. GaAs, GaN, GaP, GaSb and AlGaAs*, Applied surface science. **143**, 174-182 (1999).
- [59] H. Cho, J. K. Kim and S. J. Pearton, *Comparison of inductively coupled plasma chemistries for dry etching of group III-nitrides*, Journal of Ceramic Processing Research. **2**, (3), 139 (2001).
- [60] S. Zhou, B. Cao and S. Liu, *Dry etching characteristics of GaN using Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> inductively coupled plasmas*, Applied Surface Science **257** 905–910 (2010).

- [61] K Remashan, S J Chua, A Ramam and al., *Inductively coupled plasma etching of GaN using BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> chemistry and photoluminescence studies of the etched samples*, Semicond. Sci. Technol. **15** 386–389 (2000).
- [62] HAN Yanjun, XUE Song, WU Tong and al., *Nonselective etching of GaN/AlGaN heterostructures by Cl<sub>2</sub>/Ar/BCl<sub>3</sub> inductively coupled plasmas*, Science in China Ser. E Engineering & Materials Science **Vol.47** No.2 150-158 (2004).
- [63] Tong WU, Zhi-Biao HAO, Guang TANG and Yi LUO, *Dry Etching Characteristics of AlGaIn/GaN Heterostructures Using Inductively Coupled H<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>, Ar/Cl<sub>2</sub> and BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> Plasmas*, Jpn. J. Appl. Phys. **Vol. 42** pp. L 257–L 259 (2003).
- [64] J. H. Thomas III and L. H. Hammer: J. Appl. Phys. 68, 2400 (1990).
- [65] T. Banjo, M. Tsuchihashi, M. Hanazaki, M. Tuda and K. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4824 (1997).
- [66] S. C. McNevin: J. Vac. Sci. & Technol. B 8, 1212 (1990).
- [67] H. S. Kim, D. H. Lee, J. W. Lee, T. I. Kim and G. Y. Yeom: Vacuum 56, 45 (2000).
- [68] David, R. L., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., Boca Raton: CRC Press, (2002).
- [69] Smith, S. A., Lampert, W. V., Rajagopal, P. et al., *Selective etching of GaN over AlN using an inductively coupled plasma and an O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar chemistry*, J. Vac. Sci. Technol., A18(3), 879-881 (2000).
- [70] S. Nakamura, in *GaN and Related Materials*, edited by S. J. Pearton Gordon and Breach, New York, (1997).
- [71] W. J. Lee, H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, and T. I. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1230 (1999).
- [72] H. W. Choi, S. J. Chua, A. Ramam, J. S. Pan, and A. T. S. Wee, Appl. Phys. Lett. **77**, 1795 (2000).



- [73] Y.B. Hahn, D.C. Hays, H. Cho and al., *Comparison of ICl- and IBr-based plasma chemistries for inductively coupled plasma etching of GaN, InN and AlN*, Materials Science and Engineering **B60** 95–100 (1999).
- [74] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **90**, 1130 (2001).
- [75] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, J. Appl. Phys. **88**, 6207 (2000).
- [76] L. Stafford, O. Langlois, J. Margot, M. Gaidi, and M. Chaker, *Influence of the positive ion composition on the ion-assisted chemical etch yield of SrTiO<sub>3</sub> films in Ar/SF<sub>6</sub> plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A **25**, 425 (2007).
- [77] S.G. Ingram & N.S.J. Bratthwaite, J. Phys. D : Appl. Phys. **21**, 1496 (1988).
- [78] E. Kawamura, V. Vadehi, M.A. Lieberman, & C.K. Birdsall, Plasma Sources Sci. Technol. **8**, R45 (1999).
- [79] D. Barton, D.J. Heason, R.D. Short, & J.W. Bradley, Meas. Sci. Technol. **11**, 1726 (2000).
- [80] M. A. Sobolewski, J. K. Olthoff, & Y. Wang, J. Appl. Phys. **85**, 3966 (1999).
- [81] W.M. Holber & J. Forster, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3720 (1990).
- [82] O. Auciello and D. L. Flamm, *Plasma Diagnostics, Volume 1, Discharge Parameters and Chemistry*, Academic, Boston, (1989).
- [83] J. E. Allen, R. L. F. Boyd and P. Reynolds, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **70**, 297 (1957).
- [84] V. M. Donnelly, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1076 (1996).
- [85] Colorado School of Mines, ACSEL : Advanced Coatings and Surface Engineering Laboratory, *Plasma diagnostics*,  
[http://acsel.mines.edu/research\(plasma%20diagnostics\).html](http://acsel.mines.edu/research(plasma%20diagnostics).html)
- [86] V. M. Donnelly, in *Plasma Diagnostics, Volume 1, Discharge Parameters and Chemistry*, edited by O. Auciello and D. L. Flamm, Academic, Boston, (1989). p. 37.

- [87] M. M. Turner and M. A. Lieberman, *Hysteresis and the E-to-H transition in radiofrequency inductive discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **8**, 313–324, (1999).
- [88] Hyo-Chang Lee, Dong-Hwan Kim, and Chin-Wook Chung, *Discharge mode transition and hysteresis in inductively coupled plasma*, Appl. Phys. Lett. **102**, 234104 (2013).
- [89] N. S. Yoon, B. C. Kim, J. G. Yang, and S. M. Hwang, *A Theoretical Formula of E-H Discharge Transition Power in a Transformer-Coupled Discharge*, IEEE Transactions On Plasma Science, vol. **26**, no. 2, (1998).
- [90] Fei Gao, Shu-Xia Zhao, Xiao-Song Li, and You-Nian Wang, *Effects of matching network on the hysteresis during E and H mode transitions in argon inductively coupled plasma*, Phys. Plasmas **17**, 103507 (2010).
- [91] K. Suzuki, K. Nakamura, H. Ohkubo, and H. Sugai, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 13 (1998).
- [92] I. M. El-Fayoumi, I R Jones, and M. M. Turner, *Hysteresis in the E- to H-mode transition in a planar coil, inductively coupled rf argon discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **31**, 3082 (1998).
- [93] G. Cunge, B. Crowley, D. Vender, and M. M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol. **8**, 576 (1999).
- [94] M. H. Lee, K. H. Lee, D. S. Hyun, and C. W. Chung, *On the hysteresis in E to H and H to E transitions and the multistep ionization in inductively coupled plasma*, Appl. Phys. Lett. **90**, 191502 (2007).
- [95] M. H. Lee and C. W. Chung, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015011 (2010).
- [96] Sang-Hun Seo, Jung-In Hong, Keun-Hee Bai, and Hong-Young Chang, *On the heating mode transition in high-frequency inductively coupled argon discharge*, Phys. Plasmas **6**, 614 (1999).

- [97] Jung-Kyu Lee, Hyo-Chang Lee, Chin-Wook Chung, *E-H mode transition in inductively coupled plasma using Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and mixture gas*, Current Applied Physics, **11**, S149-S153 (2011).
- [98] K. N. Ostrikov, S. Xu, and M. Y. Yu, *Power transfer and mode transitions in low-frequency inductively coupled plasmas*, J. Appl. Phys. **88**, 2268 (2000).
- [99] V. A. Godyak, R. B. Piejak and B. M. Alexandrovich, *Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma*, Plasma Sources Sci. Technol. **11**, 525–543 (2002).
- [100] V. A. Godyak and R. B. Piejak, *Abnormally Low Electron Energy and Heating-Mode Transition in a Low-Pressure Argon rf discharge at 13.56 MHz*, Phys. Rev. Lett., Vol. **65**, No. 8 (1990).
- [101] V. A. Godyak, R. B. Piejak and B. M. Alexandrovich, *Measurements electron energy distribution in low-pressure RF discharges*, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 36–58 (1992).
- [102] J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair, and J. J. Cuomo, *Langmuir probe measurements of a radio frequency induction plasma*, J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 152 (1993).
- [103] C. Lee and M. A. Lieberman, *Global model of Ar, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, and Ar/O<sub>2</sub> high density plasma discharges*, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 368 (1995).
- [104] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, *Diagnostics of chlorine inductively coupled plasmas. Measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions*, J. Appl. Phys. **87**, 1642 (2000).
- [105] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, *A global (volume averaged) model of a Cl<sub>2</sub>/Ar discharge: I. Continuous power*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 115201 (2010).
- [106] N. C. M. Fuller and Irving P. Herman and Vincent M. Donnelly, *Optical actinometry of Cl<sub>2</sub>, Cl, Cl<sup>+</sup>, and Ar<sup>+</sup> densities in inductively coupled Cl<sub>2</sub>–Ar plasmas*, J. Appl. Phys., Vol. **90**, No. 7 (2001).

- [107] N. C. M. Fuller, Vincent M. Donnelly, and Irving P. Herman, *Electron temperatures of inductively coupled Cl<sub>2</sub>–Ar plasmas*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. **20**, No. 1, (2002).
- [108] M. García-Méndez et al., *Structural properties of AlN films with oxygen content deposited by reactive magnetron sputtering: XRD and XPS characterization*, Surface Review and Letters, Vol. 18, Nos. 1 & 2 (2011).
- [109] Hadis Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Volume I: Materials Properties, Physics and Growth*, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [110] T. Hanada, in *Basic Properties of ZnO, GaN and Related Materials*, Volume 12, *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications – Advances in Materials Research*, edited by T. Yao, S.-K. Hong, Springer, (2009).
- [111] Q. Li, I.W. Kim, S.A. Barnett, and L.D. Marks, *Structures of AlN/VN superlattices with different AlN layer thicknesses*, J. Mater. Res., Vol. 17, No. 5 (2002).

