



HAL
open science

Low-damage surface etching processes: application to SiN etching on AlGa_N/Ga_N for high electron mobility transistors

Oleh Fesiienko

► To cite this version:

Oleh Fesiienko. Low-damage surface etching processes: application to SiN etching on AlGa_N/Ga_N for high electron mobility transistors. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Sherbrooke (Québec, Canada); Université Grenoble Alpes, 2023. Français. NNT: . tel-04545363

HAL Id: tel-04545363

<https://hal.science/tel-04545363>

Submitted on 13 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie électrique et de génie informatique

Spécialité : génie électrique

UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatismes et Traitement du
Signal (EEATS)

Spécialité : nano électronique et nano technologies

**Procédés de gravure à faible endommagement des
surfaces : application à la gravure SiN sur AlGaN/GaN pour
les transistors à haute mobilité électronique**

Thèse de doctorat en cotutelle

Présentée par : Oleh FESIENKO

Sherbrooke (Québec) Canada

Octobre 2023

MEMBRES DU JURY

Hassan MAHER

Directeur

Erwine PARGON

Co-directrice

Maxime DARNON

Encadrant

Ali SOLTANI

Encadrant

Dominique DROUIN

Évaluateur

Thomas TILLOCHER

Évaluateur

Frédéric MORANCHO

Évaluateur

Martin KOGELSHATZ

Évaluateur

RESUME :

Les semi-conducteurs en Nitrure de Gallium (GaN), constituent des matériaux prometteurs pour la fabrication de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) pour les prochaines générations de dispositifs de puissance, grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles adaptées aux applications à haute tension, température, et fréquence. Lors de la fabrication de HEMT à basé d'une hétérostructure AlGaIn/GaN, la formation de la grille est reconnue comme l'étape la plus critique pouvant entraîner une dégradation électrique du transistor. Cette étape vise le retrait de la couche de cap SiN protégeant l'hétérostructure en s'arrêtant précisément sur la couche barrière AlGaIn sans l'endommager.

L'objectif de cette thèse est de développer et d'optimiser des procédés de gravure plasma de la couche cap SiN et des procédés humides post-gravure permettant de préserver l'intégrité de la couche AlGaIn.

Dans cette étude, deux approches de gravure du SiN ont été évaluées : 1) l'approche traditionnelle utilisant des plasmas fluorés développés dans un réacteur ICP, 2) une approche alternative utilisant un réacteur équipé d'un plasma capacitif et d'un plasma post-décharge (RPS) dans le lequel peut être mis en œuvre le concept de gravure Smart Etch. Ce concept vise la gravure du SiN en deux étapes : une étape de modification de la couche SiN par implantations d'ions H₂ suivie d'une étape de retrait utilisant la voie humide (BOE) ou la voie plasma (RPS) impliquant des espèces neutres réactives (fluorées) interagissant avec le substrat. Plusieurs techniques de caractérisation des matériaux ont été combinées (AR-XPS, AFM, TEM) pour évaluer l'impact du procédé de gravure ainsi que des traitements post-gravure sur les propriétés physicochimiques de la couche barrière AlGaIn. Ces propriétés incluent la stœchiométrie, la composition chimique, la position du niveau de Fermi, la rugosité et l'évolution de l'épaisseur. Les modifications physicochimiques identifiées à la surface de l'AlGaIn ont ensuite été corrélées à des mesures de capacitance et de tension (C-V) réalisées sur des capacités MOS-HEMT. Cette démarche a permis d'évaluer l'impact des procédés mentionnés sur des paramètres électriques tels que la tension de seuil, l'hystérésis et la dispersion fréquentielle. Les études ont révélé que, indépendamment de l'approche de gravure employée, l'arrêt de la gravure du SiN en plasma fluoré modifie la surface de la couche AlGaIn, la convertissant en une couche réactive de type AlGaInF_x (d'une épaisseur entre 0,8 et 2 nm). Cette épaisseur augmente lorsque des plasmas avec des flux et des énergies d'ions plus élevés sont utilisés. Cette transformation induit des modifications de la stœchiométrie, de la composition chimique, du niveau de Fermi, et de la morphologie de la couche AlGaIn. Plusieurs traitements post-gravure humide ont été évalués afin de retirer la couche modifiée. Les études démontrent que l'utilisation de traitements humides à base de KOH s'avère efficace pour éliminer la couche fluorée tout en restaurant l'intégrité de la couche AlGaIn en termes de stœchiométrie, de rugosité et de position du niveau de Fermi. Cependant, le retrait de la couche modifiée l'induit une réduction de l'épaisseur de la couche AlGaIn. En termes de résultats électriques, les études révèlent que tous les procédés de gravure impliquant des ions à forte énergie (plasmas conventionnelle ou *Smart Etch*) engendrent des dommages irréversibles aux dispositifs, allant jusqu'à l'ancrage du niveau de Fermi. En contraste, l'utilisation de procédés conventionnels à faible énergie ionique (15 eV) ne provoque pas de changements significatifs sur les caractéristiques électriques des dispositifs. L'application du procédé RPS sans implantation d'H₂ modifie la tension de seuil sans affecter les autres caractéristiques électriques, ouvrant ainsi une voie prometteuse pour la fabrication de HEMT « *Normally-OFF* ».

Mots clés : Gravure plasma, dommages induits par le plasma, HEMT, hétérostructure AlGaIn/GaN, traitements de surface, AR-XPS

Low-damage surface etching processes: application to SiN etching on AlGaIn/GaN for high electron mobility transistors.

Abstract:

Gallium Nitride (GaN) semiconductors are promising materials for fabricating high electron mobility transistors (HEMTs) for the next generations of power devices due to their exceptional physical properties suitable for high voltage, temperature, and frequency applications. During the fabrication of HEMTs based on an AlGaIn/GaN heterostructure, gate formation is identified as the most critical step, which could lead to the transistor's electrical degradation. This step aims to precisely remove the SiN cap layer protecting the heterostructure without damaging the underlying AlGaIn barrier layer.

The thesis's goal is to develop and optimize plasma etching processes for the SiN cap layer and post-etch wet processes to preserve the integrity of the AlGaIn barrier layer.

This study evaluated two approaches for SiN etching: 1) the traditional approach using fluorinated plasmas developed in an ICP reactor; 2) an alternative approach using a reactor equipped with capacitive plasma and post-discharge plasma (RPS), implementing the Smart Etch concept. The latter approach involves a two-step process for SiN etching: modification of the SiN layer by H₂ ion implantation, followed by removal using either wet (BOE) or plasma (RPS) methods, with reactive neutral species (fluorinated) interacting with the substrate.

Various material characterization techniques were combined (AR-XPS, AFM, TEM) to assess the etching process and post-etch treatments' impact on the AlGaIn barrier layer's physicochemical properties, including stoichiometry, chemical composition, Fermi level position, roughness, and thickness changes. Identified surface physicochemical changes in AlGaIn were then correlated with capacitance and voltage (C-V) measurements conducted on MOS-HEMT capacitors to evaluate the electrical parameters' impact, such as threshold voltage, hysteresis, and frequency dispersion.

Studies revealed that regardless of the etching approach used, stopping the SiN etching in fluorinated plasma transforms the AlGaIn layer's surface into a reactive AlGaInF_x layer (with thickness between 0.8 and 2 nm). This thickness increases when plasmas with higher ion fluxes and energies are used. This transformation induces changes in the stoichiometry, chemical composition, Fermi level, and morphology of the AlGaIn layer. Various post-etch wet treatments were evaluated to remove the modified layer. Studies show that using KOH-based wet treatments effectively removes the fluorinated layer while restoring the AlGaIn layer's integrity regarding stoichiometry, roughness, and Fermi level position. However, removing the modified layer results in a reduction in the AlGaIn layer's thickness. In terms of electrical results, studies reveal that all etching processes involving high-energy ions (conventional or Smart Etch plasmas) cause irreversible damage to devices, leading to Fermi level pinning. In contrast, using conventional low-energy ion processes (15 eV) does not significantly affect the devices' electrical characteristics. Applying the RPS process without H₂ implantation alters the threshold voltage without affecting other electrical characteristics, offering a promising route for manufacturing "Normally-OFF" HEMTs.

Keywords: Plasma etching, plasma-induced damage, HEMT, AlGaIn/GaN heterostructure, surface treatments, AR-XPS

Per aspera ad astra !

REMERCIEMENTS

Avant de présenter les résultats de cette thèse, je souhaite prendre un instant pour exprimer ma profonde gratitude envers celles et ceux qui ont joué un rôle déterminant dans la réussite de ce projet. Réalisée sous la co-tutelle des laboratoires LTM (France) et LN2/3IT (Canada), cette thèse est le fruit d'une collaboration exceptionnelle.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres du jury qui ont pris le temps d'évaluer ce travail de thèse et pour les discussions enrichissantes durant la soutenance.

Ma gratitude s'étend profondément à mes cinq encadrants, sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Erwine Pargon, ma directrice de thèse du côté du LTM, pour les multitudes réunions, ainsi que pour tous les échanges que nous avons eus tout au long de ma thèse. Nos échanges, tant sur le plan technique que scientifique, ont été une source constante de motivation pour moi, me poussant sans cesse à dépasser mes limites. Je remercie Erwine, non seulement pour ses remarquables conseils scientifiques et son aide dans la révision méticuleuse de ce manuscrit, mais aussi pour tout le soutien personnel qu'elle m'a apporté tout au long de ces années.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Hassan Maher, mon directeur de thèse affilié au LN2/3IT. Sa bienveillance à m'accueillir au sein de son équipe et son accompagnement constant tout au long de mon parcours de thèse ont été essentiels à mon développement professionnel et personnel.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Ali Soltani pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues. Nos échanges ont profondément enrichi ma manière de penser et d'aborder la recherche. La capacité d'Ali Soltani à instaurer une atmosphère amicale a rendu mon passage à Sherbrooke non seulement agréable, mais aussi particulièrement productif. Son dévouement, sa disponibilité, sa patience et son soutien constant, ainsi que ses explications claires sur la physique des semi-conducteurs, ont été inestimables pour mon parcours ainsi que pour la rédaction de mon manuscrit. Je lui suis reconnaissant pour son humanité et son intégrité scientifique remarquable.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Maxime Darnon pour ses conseils éclairés, sa disponibilité inébranlable et l'investissement substantiel de son temps dans la révision de mes articles et de mon manuscrit, ainsi que pour ses précieuses recommandations qui ont grandement amélioré mes présentations. La constance de son optimisme, qui stimule la

motivation, sa méthode rigoureuse dans l'approche de la recherche, ont joué un rôle déterminant dans l'accomplissement de ce projet. Maxime a été pour moi une véritable source d'inspiration et un modèle d'excellence à suivre.

Pour conclure, je tiens à adresser un remerciement tout particulier à Camille Petit-Étienne pour les échanges scientifiques enrichissants, ainsi que pour sa disponibilité sans faille et son accompagnement dans la salle blanche. Son aisance à gérer les imprévus techniques des machines a apporté une contribution significative pour l'avancement de mon travail.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des chercheurs, professionnels de la recherche et ingénieurs qui m'ont soutenu durant cette thèse, que ce soit au sein du laboratoire LTM ou du LN2/3IT Nano. Un merci particulier à Abdelatif Jaouad, Marie-Josée Gour et Christophe Rodriguez pour leur aide et leur contribution à mon travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers tous mes collègues et amis, tant en France qu'au Québec, avec qui j'ai partagé nombreux moments inoubliables, que ce soit dans le cadre professionnel ou lors de nos escapades en dehors du travail : Nicolas Loubet (mon cher témoin de mariage), Deborah et tout la famille Brazzolotto (merci pour votre soutien), Essohanam Beke, Paulo Henrique Buzzeti, Ilaria Sorrentino, Zakaria Ismaili, Vincent Renaud, Laurène Youssef, Thibaut Meyer, Lucas Jaloustre, Pierre Chaussse, Saron Rosy, Achmad Fajar Putranto, Vinicius Antunes, Nouhaila Rochdi, Nicolas Le Brun, Mathieu De Lafontaine, Adham Elshaer, Gwen Rolland, Mohammed Benjelloun, Zahra Zaidan, Simon St-Jacques, Oleh Andreiev, Ivan Romanenko, Mostafa Keshavarzi, Roza Latifi, Mehdi Talebi, Shrivani Pandiya, Juliano Borges, Hussein Hamieh, Reethu Sebastian, Martina Zanetti. Ces années ont été embellies par votre compagnie, un grand merci à chacun d'entre vous !

Je tiens à exprimer ma gratitude la plus sincère et profonde à ma famille, pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans faille et leur encouragement constant tout au long de ce parcours.

Je conclus mes remerciements en exprimant toute ma gratitude à la personne la plus chère à mon cœur, ma merveilleuse épouse, Anastasiia. Pour son soutien indéfectible, sa patience et sa motivation tout au long de cette aventure. Merci de m'avoir accompagné dans ce voyage et pour toutes les aventures futures qui nous attendent !

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 1 |
| I. CONTEXTE ET L'ETAT DE L'ART | 4 |
| 1. Électronique de puissance | 4 |
| 2. Semi-conducteurs à large bande interdite | 5 |
| 3. Propriétés du GaN..... | 9 |
| 4. Transistor à haute mobilité électronique (HEMT) | 10 |
| 4.1. Structure conventionnelle du HEMT à base de GaN | 11 |
| 5. Gaz d'électron bidimensionnel (2DEG) | 12 |
| 5.1. Origine de la polarisation spontanée et piézoélectrique..... | 13 |
| 5.1.1. Polarisation spontanée dans AlGaIn..... | 13 |
| 5.1.2. Polarisation piézoélectrique dans AlGaIn | 13 |
| 5.2. Formation du gaz bidimensionnel (2DEG)..... | 14 |
| 5.3. Densité électronique dans le 2DEG | 16 |
| 5.3.1. Méthode d'Ambacher..... | 16 |
| 5.3.2. Méthode d'Ibbetson..... | 16 |
| 5.3.3. Résumé | 18 |
| 5.4. HEMT « <i>Normally-OFF</i> »..... | 19 |
| 5.5. Étapes de fabrication MIS-HEMT | 22 |
| 6. Principe de la gravure plasma..... | 25 |
| 6.1. Les plasmas froids | 25 |
| 6.2. Mécanismes de gravure..... | 28 |
| 6.3. Principaux critères d'un procédé de gravure plasma | 29 |
| 6.3.1. Sélectivité | 29 |
| 6.3.2. Anisotropie | 30 |
| 6.3.3. Uniformité macroscopique et microscopique | 31 |
| 6.3.4. Reproductibilité | 31 |
| 6.3.5. Dommages induits par le plasma | 31 |
| 7. État de l'art sur gravure de la couche SiN pour fabrication MIS-HEMT | 33 |
| 7.1. Choix de la chimie pour la gravure..... | 33 |
| 7.2. État de l'art de la gravure du SiN en chimie fluorée | 34 |
| 7.2.1. Plasma fluorocarboné | 35 |
| 7.3. Le concept <i>Smart Etch</i> pour la gravure du SiN..... | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 8. État de l'art sur les dommages induits dans la couche barrière AlGa_N par la gravure plasma..... | 38 |
| 8.1.1. Dommages physiques sur la couche barrière AlGa _N | 38 |
| 8.1.2. Modifications stœchiométriques de la couche barrière AlGa _N | 38 |
| 8.1.3. Impact d'hydrogéné sur la couche barrière AlGa _N | 39 |
| 8.1.4. Changement de morphologie de la couche barrière AlGa _N | 40 |
| 9. Procédés post-gravure de restauration de la couche barrière AlGa_N..... | 40 |
| 9.1. Nettoyage chimique | 40 |
| 9.2. Recuit thermique..... | 41 |
| 9.3. La restauration de la surface par plasma | 41 |
| 10. Les objectifs de la thèse | 42 |
| II. Méthodologie et dispositifs expérimentaux | 44 |
| 1. Présentation des équipements de gravure plasma..... | 44 |
| 1.1. Réacteur ICP | 45 |
| 1.2. Réacteur prototype | 47 |
| 1.3. Paramètres de contrôle disponibles pour le réacteur | 49 |
| 1.4. Protocole de gravure | 50 |
| 2. Les techniques de caractérisation du plasma | 51 |
| 2.1. La spectroscopie d'émission optique (OES)..... | 51 |
| 2.1.1. Principe de la mesure..... | 51 |
| 2.1.2. Système EyeD TM | 54 |
| 2.2. Analyses d'énergie ionique..... | 55 |
| 2.3. Analyses du flux ionique | 58 |
| 3. Simulation SRIM..... | 59 |
| 4. Les empilements de matériaux utilisés | 60 |
| 5. Techniques de caractérisation des propriétés physico-chimiques et morphologiques des surfaces | 62 |
| 5.1. Ellipsométrie..... | 62 |
| 5.1.1. Principe de la mesure..... | 62 |
| 5.1.2. Ellipsomètre utilisé | 64 |
| 5.2. Analyse par Spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (AR-XPS) | 65 |
| 5.2.1. Principe d'effet photoélectrique..... | 65 |
| 5.2.2. Décalages chimiques | 67 |
| 5.2.3. Quantification | 68 |
| 5.2.4. Profondeur d'analyse | 68 |

| | | |
|--|---|------------|
| 5.2.5. | Analyse AR-XPS | 70 |
| 5.2.6. | Analyses de spectres | 71 |
| 5.2.7. | Système AR-XPS utilisé..... | 72 |
| 5.2.8. | Analyse des spectres d'échantillon de référence..... | 74 |
| 5.3. | Microscopie d'électronique à balayage (MEB) | 80 |
| 5.4. | Microscopie électronique à Transmission (TEM)..... | 80 |
| 5.5. | Microscopie par force atomique (AFM) | 81 |
| 5.6. | Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) | 82 |
| 5.6.1. | Principe de la mesure..... | 83 |
| 5.6.2. | ToF-SIMS (Ion-TOF) | 84 |
| Conclusion du chapitre | | 85 |
| | | |
| III. Étude de l'impact de la gravure plasma conventionnelle de la couche de cap | | |
| SiN sur les propriétés de la couche barrière AlGaN d'un HEMT GaN..... | | |
| 86 | | |
| | | |
| 1. | Description et analyse des procédés plasmas étudiés | 87 |
| 1.1. | Les procédés de gravure du SiN | 88 |
| 1.2. | Procédé de retrait de la résine photosensible | 91 |
| 1.3. | Résumé | 93 |
| 2. | Impact des procédés standard de gravure de SiN sur la couche barrière AlGaN..... | 93 |
| 2.1. | Cinétiques de gravure et sélectivité en plasmas fluorés | 93 |
| 2.1.1. | Description du protocole..... | 93 |
| 2.1.2. | Résultats..... | 94 |
| 2.2. | Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS | 95 |
| 2.2.1. | Description du protocole..... | 95 |
| 2.2.2. | Résultats AR-XPS | 95 |
| 2.3. | Impact de <i>dechuck</i> par le plasma Ar sur la composition chimique de la surface..... | 102 |
| 2.3.1. | Description du protocole..... | 102 |
| 2.3.2. | Résultats AR-XPS | 103 |
| 2.4. | Analyse de la rugosité de la surface de AlGaN..... | 110 |
| 2.5. | Profil de la couche cap SiN après gravure | 111 |
| 2.6. | Résumé | 112 |
| 3. | Impact de l'énergie des ions d'un plasma fluoré sur les modifications de la couche | |
| | barrière AlGaN | 114 |
| 3.1. | Simulation d'implantation des ions dans la couche barrière AlGaN en fonction de l'énergie des ions..... | 115 |
| 3.2. | Cinétiques de gravure et sélectivité | 116 |
| 3.3. | Analyse de la composition chimique de la surface | 117 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.4. | Analyse de rugosité de la surface de AlGaN | 123 |
| 3.5. | Analyse du profil | 124 |
| 3.6. | Résumé | 126 |
| 4. | Étude de l'impact de la gravure plasma sur la couche barrière AlGaN en fonction du temps de sur-gravure | 127 |
| 4.1. | Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS | 127 |
| 4.2. | Analyse de rugosité de la surface de AlGaN | 133 |
| 4.3. | Résumé | 134 |
| 5. | Étude de l'impact des procédés de retrait de la résine par plasma..... | 134 |
| 5.1. | Cinétiques de gravure et sélectivité | 135 |
| 5.2. | Analyse de la composition chimique de la surface | 136 |
| 5.3. | Analyse de rugosité de la surface de AlGaN | 143 |
| 5.4. | Résumé | 144 |
| | Conclusion du chapitre..... | 145 |
| IV. | Étude de l'impact des procédés de gravure alternatifs de la couche de cap SiN sur les propriétés de la couche barrière ultra-mince AlGaN d'un HEMT GaN | 147 |
| 1. | Description et analyse des procédés étudiés..... | 148 |
| 2. | Impact de procédé <i>Smart Etch</i> sur la couche AlGaN | 149 |
| 2.1. | Simulation d'implantation d'ions dans le SiN pendant l'étape de modification par plasma CCP H ₂ | 150 |
| 2.2. | Impact de la puissance RF et du temps de plasma sur l'épaisseur de SiN retirée par BOE | 153 |
| 2.3. | Analyse de la composition chimique de la surface de AlGaN par AR-XPS..... | 158 |
| 2.3.1. | Description du protocole..... | 159 |
| 2.3.2. | Résultats AR-XPS | 161 |
| 2.4. | Analyse de la rugosité de la surface de AlGaN..... | 169 |
| 2.5. | Profil du SiN après gravure..... | 170 |
| 2.6. | Résumé | 171 |
| 3. | Impact de gravure par plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS) sur la couche d'AlGaN..... | 171 |
| 3.1. | Le mécanisme de gravure du SiN par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS)..... | 172 |
| 3.2. | Description du protocole..... | 174 |
| 3.3. | Résultats de cinétiques de gravure par plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS)..... | 176 |
| 3.4. | Analyse de la composition chimique de la surface de AlGaN par AR-XPS..... | 177 |
| 3.5. | Analyse de rugosité de la surface de AlGaN | 181 |
| 3.6. | Profil du SiN après gravure..... | 182 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| 3.7. | Résumé | 183 |
| Conclusion du chapitre..... | | 183 |
| V. | Étude de l'impact de traitement humide post-gravure sur les propriétés de la couche barrière AlGaN d'un HEMT GaN..... | 185 |
| 1. | Étape de nettoyage post-gravure | 186 |
| 2. | Impact de l'étape de nettoyage post-gravure sur la couche AlGaN | 186 |
| 2.1. | Description du protocole..... | 186 |
| 2.2. | Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS | 187 |
| 2.2.1. | Après gravure SiN par le plasma conventionnel SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar | 187 |
| 2.2.2. | Après <i>stripping</i> O ₂ | 192 |
| 2.2.3. | Après gravure SiN par le procédé alternatif..... | 194 |
| 2.2.4. | Résumé | 196 |
| 2.3. | Analyse de la rugosité de la surface d'AlGaN | 196 |
| 2.3.1. | Après gravure SiN par les procédés fluorés conventionnels..... | 197 |
| 2.3.2. | Après <i>stripping</i> O ₂ | 199 |
| 2.3.3. | Après gravure SiN par les procédés alternatifs | 199 |
| 2.4. | Analyse de l'épaisseur de la surface d'AlGaN par TEM | 200 |
| 3. | Comparaison de différente solution humide pour le nettoyage post-gravure | 203 |
| 3.1. | Description du protocole..... | 203 |
| 3.2. | Analyse de la composition chimique de la surface | 204 |
| Conclusion du chapitre..... | | 207 |
| VI. | Étude de l'impact de différents procédés de gravure sur les propriétés électriques de la capacité MOS-HEMT GaN..... | 209 |
| 1. | Caractérisations électriques de la structure MOS | 209 |
| 1.1. | Capacité MOS..... | 210 |
| 1.2. | La capacité MOS idéale | 210 |
| 1.3. | La capacité MOS réelle..... | 213 |
| 1.4. | Extraction des propriétés et caractéristiques électriques à partir des mesures C-V | 214 |
| 2. | Protocole expérimental | 216 |
| 2.1. | Fabrication des capacités MOS-HEMT | 216 |
| 2.2. | Mesures C-V des capacités MOS-HEMT | 218 |
| 2.3. | Caractérisation C-V et G-V des capacités MOS-HEMT de référence | 219 |
| 3. | Impact de différents procédés de gravure standard du SiN..... | 223 |
| 3.1. | Gravure par plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique..... | 223 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.2. | Gravure par plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique..... | 227 |
| 3.3. | Résumé | 234 |
| 4. | Impact du procédé de retrait de la résine par plasma O₂..... | 235 |
| 5. | Impact des rayonnements UV | 238 |
| 6. | Impact des procédés de gravure SiN alternatifs..... | 242 |
| 7. | Impact du traitement post-gravure par le plasma post-décharge (RPS) H₂..... | 250 |
| | Conclusion du chapitre..... | 253 |
| | CONCLUSION GENERALE..... | 255 |
| | PERSPECTIVES | 259 |
| | LISTE DES CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES | 260 |
| | REFERENCES | 261 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Différents domaines d'applications des composants d'électronique de puissance d'après G. Majumdar and al.[1] | 5 |
| Figure I.2 : Exemples d'applications de matériaux III-V dans différentes gammes de tension. Adapté de [5]. | 9 |
| Figure I.3: Structure cristalline GaN de type wurtzite [7] | 9 |
| Figure I.4 : Tétraèdre d'un GaN wurtzite (polarité galium) avec illustration de la polarisation spontanée (P_{sp}). | 10 |
| Figure I.5 : Schéma en coupe d'un transistor HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN. | 11 |
| Figure I.6 : Schéma de formation 2DEG dans l'hétérostructure AlGaN/GaN. | 14 |
| Figure I.7 : Simulation 1D Schrödinger-Poisson du diagramme de bandes et de la densité d'électrons (n_s) pour un HEMT à base d'hétérostructure $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ 10 nm / GaN 200 nm avec la hauteur de la barrière de Schottky (Φ_B) de 1eV. | 15 |
| Figure I.8 : Diagramme schématique de la bande de conduction d'un HEMT AlGaN/GaN montrant les différentes composantes de la charge d'espace [13]. | 17 |
| Figure I.9 : Schéma du diagramme de bande illustrant le modèle du donneur de surface avec une épaisseur de barrière en AlGaN non dopé : (a) inférieure et (b) supérieure à l'épaisseur critique pour la formation du 2DEG [13]. | 18 |
| Figure I.10 : Densité d'électrons (n_s) du 2DEG confiné à une interface AlGaN/GaN pour différentes taux d'aluminium et épaisseurs de la couche barrière AlGaN [13]. | 19 |
| Figure I.11 : Représentation schématique de diverses configurations pour la fabrication d'un transistor HEMT « Normally-OFF » à base de GaN. | 22 |
| Figure I.12 : Cheminement simplifié des principales étapes de fabrication du transistor MIS-HEMT à base de GaN. | 23 |
| Figure I.13 : Schéma simplifié des étapes principales de fabrication de la grille pour le transistor MIS-HEMT à base de GaN. | 24 |
| Figure I.14 : La densité de charges (n_s) et la température (K) des différents types de plasma. | 25 |
| Figure I.15 : Représentation schématique de la formation de la gaine (zone de charge d'espace) dans le réacteur plasma. | 27 |
| Figure I.16: Effet de synergie entre la gravure chimique et la gravure physique pendant la gravure du silicium [21]. | 29 |
| Figure I.17 : Schéma d'une gravure isotrope à gauche et d'une gravure anisotrope à droite. | 30 |
| Figure I.18 : Illustrations des mécanismes PID au cours de procédé de gravure plasma pour la fabrication « front-end-of-line (FEOL) ». Adapté de [26]. | 33 |
| Figure I.19 : Mécanisme de gravure de la couche SiN dans des plasmas à base de fluorocarbone. Adapté de [30]. | 36 |

| | |
|---|----|
| Figure I.20 : Schéma de principe du procédé de gravure Smart Etch [34]..... | 37 |
| Figure II.1 : Schéma de la plateforme de gravure plasma Centura [®] 300 mm. | 45 |
| Figure II.2 : Schéma du réacteur ICP AdvantEdge [™] MESA [™] | 46 |
| Figure II.3 : Schéma du réacteur prototype lors des différents modes de fonctionnement : (a) plasma CCP, et (b) plasma post-décharge RPS. | 48 |
| Figure II.4 : Schéma de la plaque de Si de 300 mm et d'un échantillon collé grâce à de la pâte thermique et du scotch Kapton [®] en son centre. | 50 |
| Figure II.5 : Exemple de réaction d'excitation et désexcitation. | 52 |
| Figure II.6 : Exemple d'utilisation d'un spectromètre d'émission optique (OES) pour la détection du point final de la gravure de la couche SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar..... | 53 |
| Figure II.7 : Schéma de connexion et fonctionnement du spectromètre/interféromètre EyeD [™] utilisé avec le réacteur de gravure. | 54 |
| Figure II.8 : Schéma de caméra CCD utilise dans le spectromètre. | 55 |
| Figure II.9 : Schéma de la structure de l'analyseur d'énergie à champ retardé (RFEA)..... | 56 |
| Figure II.10 : L'exemple de résultat d'analyse RFEA de plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à 60 W _{bias} : (a) Courbe (I-V) de courant collecté par le collecteur en fonction de tension de polarisation de grille de retardement (G ₃) (b) Fonction de distribution de la vitesse des ions (IVDF) extraite à partir de dérivée dI/dV de la courbe (I-V)..... | 57 |
| Figure II.11 : Schéma de la sonde plate pour la mesure du flux ionique. | 58 |
| Figure II.12 : Schéma des empilements d'échantillons étudiés dans cette thèse : a) structure HEMT, b) structure utilisée pour étudier l'évaluation de l'épaisseur par ellipsométrie, c) structure utilisée pour étudier le profil par MEB, d) structure utilisée pour étudier l'étape d'implant H ₂ | 60 |
| Figure II.13 : Description du masque lithographique utilisé pour évaluation de la gravure. | 61 |
| Figure II.14 : Schéma de principe de l'ellipsométrie. | 64 |
| Figure II.15 : Exemple de détection de la fin de la gravure du SiN (end point detection) par ellipsométrie cinétique pendant la gravure de l'échantillon SiN/AlGaN par un procédé CHF ₃ /CF ₄ /Ar. | 65 |
| Figure II.16 : Principe d'une analyse XPS et de l'absorption d'un photon X par un électron de niveau de cœur. | 66 |
| Figure II.17 : Illustration du déplacement chimique en relation avec l'électronégativité de l'atome voisin..... | 67 |
| Figure II.18 : Intensité du photoélectron émis en fonction de la profondeur. | 69 |
| Figure II.19 : Profondeurs d'émission des photoélectrons des niveaux de cœur : Ga3d, Al2p, N1s, O1s, et F1s en fonction de l'angle de collecte. | 70 |
| Figure II.20 : Schéma de principe de AR-XPS. | 71 |
| Figure II.21 : Exemples de spectres Al2p mesurés en mode AR-XPS sur la surface AlGaN exposée au plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar, effectués à deux angles différents : (a) 23,75°, représentant le volume de la couche, et (b) 76,25°, représentant l'extrême surface de la couche. | 71 |

| | |
|---|-----|
| Figure II.22 : Schéma du dispositif expérimental AR-XPS Theta 300 utilisé. | 73 |
| Figure II.23 : Exemple de spectre général de la surface AlGaN de référence obtenue par AR-XPS..... | 75 |
| Figure II.24 : Déconvolution des spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p et (c) N1s pour l'échantillon de référence mesurée par AR-XPS à l'angle 76,25°. | 76 |
| Figure II.25 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS sur la surface de la couche AlGaN après la gravure de la couche de SiN par BOE (échantillon de référence). 78 | |
| Figure II.26 : Spectre de la bande de valence pour un surface AlGaN de référence..... | 79 |
| Figure II.27 : Représentation schématique des interactions entre les électrons et la matière, accompagnée des techniques de caractérisation correspondantes. | 80 |
| Figure II.28 : Principes de la méthode AFM. | 82 |
| Figure II.29 : Schéma du fonctionnement du ToF-SIMS..... | 83 |
| Figure II.30 : Schéma représentatif d'une mesure TOF-SIMS utilisant un mode d'analyse "double faisceau " et un mode d'acquisition séquentiel. Adapté de [34]..... | 85 |
| Figure III.1 : Fonction de distribution de la vitesse moyenne des ions (IVDF) mesurée pendant la gravure du SiN sur le substrat en Si par le plasma : (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar en fonction de puissance de polarisation (W _{bias}) appliquée..... | 89 |
| Figure III.2 : Évolution de l'énergie maximale des ions (RFEA) et du flux ionique (sonde capacitive) mesurés pendant la gravure de la couche SiN sur substrat Si au moyen du plasma (a) SF ₆ /Ar; et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar, en fonction de la puissance de polarisation (W _{bias}) appliquée. | 90 |
| Figure III.3 : Spectres d'émission optique mesurés pendant la gravure du SiN sur le substrat en Si par le plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV). | 91 |
| Figure III.4 : Spectres d'émission optique mesurés pendant l'étape du stripping par le plasma O ₂ sur (a) le substrat de Si et (b) le substrat de Si recouvert par la résine photosensible (PR). | 92 |
| Figure III.5 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer la vitesse et la sélectivité de gravure. | 94 |
| Figure III.6 : Schéma de l'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la surface de AlGaN après gravure..... | 95 |
| Figure III.7 : (a) Composition chimique de surface et (b) spectres des niveaux de cœur Ga3d, (c) Al2p, et (d) N1s de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV) mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°. | 97 |
| Figure III.8 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF ₆ /Ar, et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV). | 99 |
| Figure III.9 : Les ratios stœchiométriques Ga/Al et (Al+Ga)/N en fonction du procédé SiN utilisé, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°. | 101 |
| Figure III.10 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique | |

| | |
|--|-----|
| (260 eV) en fonction d'utilisation de dechuck, mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°..... | 104 |
| Figure III.11 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle de 76,75° (surface) après la gravure du SiN par le plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique en fonction d'utilisation de dechuck..... | 105 |
| Figure III.12 : Évolution des ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N en fonction du procédé SiN utilisé avec ou sans dechuck, extraits des mesures du spectre AR-XPS à un angle rasant de 76,25°..... | 106 |
| Figure III.13 : Évolution du rapport Al-Fx/Ga-Fx en surface de AlGaN après gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV), avec ou sans dechuck, extrait des mesures du spectre AR-XPS, sous un angle rasant de 76,25°..... | 107 |
| Figure III.14 : La position de niveau de Fermi (E _F -E _{VBM}) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure plasma par SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV) avec ou sans dechuck utilisé, extraits du spectre XPS en bande de valence..... | 108 |
| Figure III.15 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF ₆ /Ar, et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV) sans l'étape de dechuck..... | 109 |
| Figure III.16 : Mesures AFM de la surface de AlGaN pour (a) l'échantillon de référence et pour l'échantillon après une gravure au plasma (b) SF ₆ /Ar et (c) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV)..... | 110 |
| Figure III.17 : Schéma des empilements étudiés dans cette étude pour évaluer l'impact du processus de gravure SiN sur les profils..... | 111 |
| Figure III.18 : Image MEB des échantillons en cross-section après une gravure au plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV)..... | 112 |
| Figure III.19 : Simulation SRIM de la profondeur maximale de pénétration d'ions dans la couche barrière AlGaN en fonction de leur énergie et de leur masse atomique..... | 115 |
| Figure III.20 : Vitesse de gravure de SiN, AlGaN et sélectivité en fonction de l'énergie maximale des ions du plasma utilisée pour la gravure pour : a) SF ₆ /Ar et b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar..... | 117 |
| Figure III.21 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après la gravure du SiN par le plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar en fonction de l'énergie maximale des ions..... | 118 |
| Figure III.22 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF ₆ /Ar, et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV)..... | 119 |
| Figure III.23 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de AlGaN de référence et après l'étape de gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à des énergies maximales des ions différentes, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°..... | 121 |
| Figure III.24 : Le rapport Al-Fx/Ga-Fx de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à des énergies ioniques différentes, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°..... | 122 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.25 : La position de niveau de Fermi (E_F-E_{VBM}) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure au plasma par SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à des énergies ioniques différentes, extraits du spectre XPS en bande de valence..... | 122 |
| Figure III.26 : Mesures AFM 1*1 μm ² de la surface de AlGaN pour l'échantillon après la gravure au plasma par : (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV/0 W _{bias})..... | 123 |
| Figure III.27 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après la gravure au plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV/ 0 W _{bias}). | 124 |
| Figure III.28 : Schéma du procédé de gravure en deux étapes lors de la réalisation de la grille d'un transistor HEMT. | 125 |
| Figure III.29 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après une gravure principale de 45 nm de SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV), suivie d'une gravure douce des 5 derniers nm par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV)..... | 126 |
| Figure III.30 : Composition chimique de surface d'échantillons de AlGaN après la gravure du SiN par un plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliquée, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°... .. | 128 |
| Figure III.31 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle d'incidence de la surface de 76,25°..... | 129 |
| Figure III.32 : Le rapport Al-Fx/Ga-Fx de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle d'incidence de la surface de 76,25°..... | 131 |
| Figure III.33 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF ₆ /Ar, et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique avec 200% de temps de sur-gravure appliqué..... | 132 |
| Figure III.34 : La position de niveau de Fermi (E_F-E_{VBM}) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits du spectre XPS en bande de valence. | 133 |
| Figure III.35 : Mesures AFM 1x1 μm de la surface de AlGaN pour l'échantillon après une gravure au plasma (a) SF ₆ /Ar, et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique avec 200 % du temps de sur-gravure appliqué..... | 134 |
| Figure III.36 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après gravure du SiN par le plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique suivie par l'étape de stripping par le plasma O ₂ | 137 |
| Figure III.37 : Comparaisons des spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, et (b) Al2p de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie ou non par l'étape de stripping O ₂ mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°..... | 138 |

| | |
|---|-----|
| Figure III.38 : Comparaison des spectres des niveaux de cœur N1s de la surface de AlGaIn après gravure du SiN par des procédés de plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV/0 W _{bias}) et suivie ou non par l'étape de stripping O ₂ mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°..... | 139 |
| Figure III.39 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de AlGaIn après gravure du SiN par le plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique suivie par l'étape de stripping par le plasma O ₂ , extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°..... | 140 |
| Figure III.40 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure du SiN par le plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique suivi par l'étape de stripping par le plasma O ₂ | 141 |
| Figure III.41 : La position de niveau de Fermi (E _F -E _{VBM}) de la surface de AlGaIn pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure en plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique suivi par l'étape de stripping par le plasma O ₂ , extraits du spectre XPS en bande de valence. | 142 |
| Figure III.42 : Mesures AFM de la surface de AlGaIn après gravure de la passivation SiN par le (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar plasma à basse énergie ionique, suivi par l'étape de stripping O ₂ | 143 |
| Figure IV.1 : Fonction de distribution de la vitesse moyenne des ions (IVDF) mesurée pendant l'étape d'implantation par plasma CCP H ₂ en fonction de la puissance RF (W _{RF}) appliquée [116]. | 150 |
| Figure IV.2 : Simulation SRIM de profil de pénétration d'ions H ⁺ en profondeur pendant le plasma H ₂ (CCP) dans une couche de SiN en fonction d'énergie ionique 150 eV (20 W _{RF}), 250 eV (50 W _{RF}) et 300 eV (80 W _{RF}). | 151 |
| Figure IV.3 : Récapitulatif de la simulation SRIM pour les profondeurs : (a) pour la concentration maximale et (b) pour la pénétration maximale des ions présents dans le plasma H ₂ (CCP) dans une couche de SiN, en fonction du type d'ions et de leur énergie. | 152 |
| Figure IV.4 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer l'épaisseur de la couche SiN modifiée et retirée par BOE ainsi que pour estimer la vitesse de gravure de SiN par BOE. | 154 |
| Figure IV.5 : Schéma du procédé de gravure Smart Etch 1 pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée et retirée par BOE. | 155 |
| Figure IV.6 : Épaisseur de SiN gravée en fonction de la durée du bain BOE pour l'échantillon non exposé au plasma, ainsi que pour les échantillons exposés à un plasma CCP d'H ₂ avec différentes conditions. | 157 |
| Figure IV.7 : Simulation SRIM de profil de pénétration d'ions H ⁺ en profondeur pendant le plasma H ₂ (CCP) dans les couches de SiN/AlGaIn/GaN. Les simulations ont été réalisées pour 20 000 atomes incidents. | 159 |
| Figure IV.8 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la surface d'AlGaIn après gravure. | 160 |
| Figure IV.9 : Schéma du procédé de gravure en quatre étapes lors de la fabrication de la grille d'un transistor HEMT avec la gravure Smart Etch 1. | 161 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.10 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p, de la surface de l'AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H ₂ , mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25° . | 163 |
| Figure IV.11 : Comparaison de spectre de niveau de cœur N1s de la surface de l'AlGaN après gravure du SiN par Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H ₂ , mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25° . | 164 |
| Figure IV.12 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H ₂ , extrait des mesures AR-XPS à l'angle de 76,25° . | 165 |
| Figure IV.13 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS pour les échantillons d'AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par le plasma CCP H ₂ . | 166 |
| Figure IV.14 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H ₂ , extraits des mesures AR-XPS à l'angle de 76,25° . | 167 |
| Figure IV.15 : La position de niveau de Fermi (E _F -E _{VBM}) de la surface de l'AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H ₂ , extraite du spectre XPS en bande de valence. | 168 |
| Figure IV.16 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H ₂ , (a) 2 nm SiN, (b) 4 nm SiN, (c) 6 nm SiN. | 169 |
| Figure IV.17 : Schéma des empilements étudiés dans cette étude pour évaluer l'impact du procédé de gravure SiN par le procédé Smart Etch 1 sur le profil. | 170 |
| Figure IV.18 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après gravure Smart Etch 1 avec 6 nm de SiN avant implantation par plasma CCP H ₂ . | 170 |
| Figure IV.19 : Mécanisme de la gravure SiN par le sel (NH ₄) ₂ SF ₆ suivi par la désorption des sels fluorés à 100 °C. Adapte de [34]. | 173 |
| Figure IV.20 : Schéma du procédé de gravure en trois ou quatre étapes lors de la fabrication de la grille d'un transistor HEMT avec la gravure du SiN par le procédé Smart Etch 2 avec plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He ou seulement par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He. | 175 |
| Figure IV.21 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer la vitesse de gravure et sélectivité. | 175 |
| Figure IV.22 : Signal I _S de l'ellipsomètre pendant l'étape de gravure par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (a) avec implantation par plasma CCP H ₂ (Smart Etch 2) et (b) sans implantation par plasma CCP H ₂ . | 177 |
| Figure IV.23 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après gravure du SiN par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He avec et sans implantation par plasma CCP H ₂ . | 178 |
| Figure IV.24 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure du SiN par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He avec et sans implantation H ₂ . | 179 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.25 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGaN après gravure du SiN par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He avec et sans implantation H ₂ | 180 |
| Figure IV.26 : La position de niveau de Fermi (E _F -E _{VBM}) de la surface de la couche AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après une gravure par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He avec et sans implantation H ₂ | 181 |
| Figure IV.27 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaN après une gravure par le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (a) avec implantation H ₂ et (b) sans implantation H ₂ | 181 |
| Figure IV.28 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après gravure : (a) Smart Etch 2 avec plasma post-décharge NH ₃ /NF ₃ /He (RPS) et (b) plasma post-décharge NH ₃ /NF ₃ /He..... | 182 |
| Figure V.1 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p de la surface AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute et basse énergie ionique (260 et 15 eV) suivis par l'étape de nettoyage par KOH mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25° | 188 |
| Figure V.2 : Composition chimique de la surface de la couche AlGaN à l'angle de 76,25° (surface) pour l'échantillon de référence (gravure du SiN par BOE) et les échantillons après gravure du SiN par le plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute et basse énergie ionique (260 et 15 eV) suivie par l'étape de nettoyage KOH..... | 189 |
| Figure V.3 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGaN de l'échantillon de référence et des échantillons après gravure SiN au plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute (260 eV) et basse (15 eV) énergie ionique suivie par l'étape de nettoyage KOH, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25° (surface)... | 190 |
| Figure V.4 : La position de niveau de Fermi (E _F -E _{VBM}) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure par plasma SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute (260 eV) et basse (15 eV) énergie ionique suivie par l'étape de nettoyage KOH, extraits du spectre XPS en bande de valence. | 192 |
| Figure V.5 : Composition chimique de la surface des échantillons AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure de la passivation SiN par le SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar plasma à basse énergie ionique (15 eV) suivie par l'étape de stripping O ₂ suivie par le traitement KOH. | 193 |
| Figure V.6 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure de la passivation SiN par le SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar plasma à basse énergie ionique (15 eV) suivie par l'étape de stripping O ₂ suivie par l'étape de nettoyage KOH. | 194 |
| Figure V.7 : Composition chimique de la surface de la couche AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par les procédés : Smart Etch 1 (BOE), Smart Etch 2 (RPS) et le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS) suivie par l'étape de nettoyage KOH. | 195 |
| Figure V.8 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface d'AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par les procédés : Smart Etch 1 (BOE), Smart Etch 2 (RPS) et le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS)— suivie par l'étape de nettoyage KOH. | 196 |

| | |
|--|-----|
| Figure V.9 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGa _N pour les échantillons (a) référence et après gravure par plasma (b) SF ₆ /Ar et (c) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV); et après gravure au plasma (d) SF ₆ /Ar et (e) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie d'un traitement KOH..... | 198 |
| Figure V.10 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGa _N pour les échantillons après gravure au plasma (c) SF ₆ /Ar et (d) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie d'un stripping O ₂ et d'un traitement KOH..... | 199 |
| Figure V.11 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGa _N après une gravure : (a) Smart Etch 1 (BOE), (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS) et (c) plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He, suivie par l'étape de nettoyage KOH. | 200 |
| Figure V.12 : Image TEM en coupe des couches SiN/AlGa _N /Ga _N pour (a) avant la gravure du SiN, l'échantillon après la gravure par plasma (b) SF ₆ /Ar et (c) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie par nettoyage KOH. | 201 |
| Figure V.13 : Image TEM en coupe des couches SiN/AlGa _N /Ga _N pour l'échantillon après la gravure (a) Smart Etch 1 avec BOE, (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS) et (c) plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He (RPS), suivie par l'étape de nettoyage KOH..... | 202 |
| Figure V.14 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGa _N à l'angle de 76,25° (surface) pour l'échantillon de référence et les échantillons après gravure de SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivis par l'étape de nettoyage humide en fonction des solutions chimiques..... | 205 |
| Figure V.15 : Les ratios stœchiométriques Ga/Al et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGa _N à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV), suivie par l'étape de nettoyage humide en fonction des solutions chimiques. | 206 |
| Figure VI.1 : Vue schématique d'une capacité MOS. | 210 |
| Figure VI.2 : Diagramme de bandes d'une structure MOS idéale. | 211 |
| Figure VI.3 : Capacité n-MOS idéale a) à l'équilibre, b) en accumulation, c) en déplétion et d) en inversion. | 212 |
| Figure VI.4 : Schéma représentatif des différents types de charges présents dans la structure MOS. | 213 |
| Figure VI.5 : Schéma de fabrication d'une capacité MOS-HEMT type..... | 217 |
| Figure VI.6 : Exemple de vue de dessus d'une capacité MOS-HEMT prise au microscope électronique à balayage (MEB). | 218 |
| Figure VI.7 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT de référence, mesuré à 1MHz..... | 219 |
| Figure VI.8 : (a) Mesures de la capacité (C-V) et (b) et la conductance (G-V), en fonction de la fréquence, pour un capacité MOS-HEMT de référence. | 221 |
| Figure VI.9 : Densité de courant de fuite J _L (A/cm ²) en fonction de la polarisation électrique appliquée (V) sur la capacité MOS-HEMT de référence. | 222 |

| | |
|---|-----|
| Figure VI.10 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar, à haute énergie ionique (260 eV). | 224 |
| Figure VI.11 : Mesures (a) C-V et (b) G-V en fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute (260 eV) énergie ionique. | 226 |
| Figure VI.12 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN au plasma : (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV). | 227 |
| Figure VI.13 : Mesures de la capacité (C-V) du MOS-HEMT GaN en fonction de la fréquence, après gravure du SiN par le plasma (a) SF ₆ /Ar et (b) CHF ₃ /CF ₄ /Ar, à basse énergie ionique (15 eV). | 229 |
| Figure VI.14 : Reconstruction du profil de concentration des ions Ga ⁺ , Al ⁺ , AlGaNCS ²⁺ , Cs ₂ F ⁺ , extraite des caractérisations TOF-SIMS de l'hétérostructure Al ₂ O ₃ /AlGaN/GaN, en fonction du procédé de gravure de la couche cap SiN. | 232 |
| Figure VI.15 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV), suivi par l'étape de nettoyage humide KOH. | 233 |
| Figure VI.16 : Mesures de la capacité (C-V) et G(V) mesurées sur une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivi par l'étape de stripping O ₂ (a) sans et (b) en présence de la résine photosensible (PR). | 236 |
| Figure VI.17 : Mesures de la capacité (C-V) et fonction de la fréquence, pour une capacité MOS-HEMT après gravure de SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivi de l'étape de stripping O ₂ , (a) sans et (b) avec la résine photosensible (PR). | 237 |
| Figure VI.18 : Représentation schématique de l'exposition aux UV d'un échantillon HEMT GaN, au travers d'une fenêtre (filtre) de protection MgF ₂ , lors d'une gravure plasma. | 239 |
| Figure VI.19 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour d'un capacité MOS-HEMT de référence avec exposition aux photons UV. | 240 |
| Figure VI.20 : Mesures de la capacité (C-V) et fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT de référence exposée exclusivement aux photons UV. | 241 |
| Figure VI.21 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V) obtenues sur une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par les procédés : (a) Smart Etch 1, (b) Smart Etch 2 et (c) plasma post-décharge (RPS) NF ₃ /NH ₃ /He. | 244 |
| Figure VI.22 : Mesures de la capacité (C-V) et fonction de la fréquence, pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le procédé : (a) Smart Etch 1 avec BOE, (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge (RPS) NF ₃ /NH ₃ /He et (c) plasma post-décharge NF ₃ /NH ₃ /He. | 247 |
| Figure VI.23 : Reconstruction du profil de concentration des ions Ga ⁺ , Al ⁺ , AlGaNCS ²⁺ , Cs ₂ F ⁺ , extrait des caractérisations TOF-SIMS sur une hétérostructure Al ₂ O ₃ /AlGaN/GaN, en fonction de procédé de gravure de la couche de cap SiN utilisé. | 249 |

Figure VI.24 : Reconstruction du profil de concentration des ions H^+ extrait des caractérisations TOF-SIMS sur une hétérostructure $Al_2O_3/AlGaN/GaN$, en fonction de procédé de gravure de la couche de cap SiN utilisé. 250

Figure VI.25 : Mesures de la capacité (C-V) et de la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT de référence, et après exposition au plasma post-décharge H_2 251

Figure VI.26 : Mesures de la capacité (C-V) en fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT de référence avec l'exposition au plasma post-décharge H_2 252

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau I.1 : Les principales propriétés physiques et électriques des semi-conducteurs conventionnels et des semi-conducteurs à large bande interdite à 300 K [5], [6]. | 6 |
| Tableau I.2 : Points d'ébullition des sous-produits à base de silicium (Si), de gallium (Ga), et d'aluminium (Al) à pression atmosphérique [28]. | 34 |
| Tableau II-1 : L'élément et le niveau de noyau correspondant, la liaison chimique et les énergies de liaison (BE) correspondantes, la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et le pourcentage atomique de la couche d'AlGa _N de référence mesurée par AR-XPS à l'angle 53,25° (surface) et à 76,25° (extrême surface). | 78 |
| Tableau III-1 : Conditions des procédés plasmas utilisés dans le présent chapitre. | 87 |
| Tableau III-2 : Vitesses de gravure et sélectivités de gravure de SiN et AlGa _N mesurées par ellipsométrie pendant des gravures à haute énergie ionique (260 eV) utilisant la chimie SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar. | 94 |
| Tableau III-3 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGa _N pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure SiN en SF ₆ /Ar et CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV/155 W _{bias}), extraite du spectre XPS en bande de valence. | 101 |
| Tableau III-4 : Conditions des puissances de polarisation (W_{bias}) et l'énergie d'ions utilisées dans la présente section. | 114 |
| Tableau IV-1 : Conditions du plasma utilisées dans le présent chapitre. | 149 |
| Tableau IV-2 : Récapitulatif des épaisseurs de modification du SiN par les ions H ⁺ pendant l'étape de modification par le plasma CCP H ₂ en fonction de W_{RF} (énergie d'ion maximale) appliquée, selon les résultats extraits de la simulation SRIM. | 153 |
| Tableau IV-3 : Vitesse de retrait par BOE du SiN dans différentes zones en fonction des conditions de l'étape d'implantation par plasma CCP H ₂ . | 156 |
| Tableau IV-4 : Épaisseur du SiN modifié en fonction des différentes conditions du plasma H ₂ utilisées. | 158 |
| Tableau V-1 : Solutions chimiques utilisés dans la présente partie. | 204 |
| Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des résultats d'analyses physicochimiques obtenu pour les échantillons traités par différents procédés de gravure SiN suivis par l'étape de nettoyage KOH. Les valeurs non mesurées sont indiquées par NM. | 207 |
| Tableau VI-1 : Résumé des différents paramètres extraits à partir des mesures C-V et G-V de la capacité MOS-HEMT de référence. | 222 |
| Tableau VI-2 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT fabriquées avec utilisation de différents procédés de gravure standard du SiN. | 234 |
| Tableau VI-3 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT élaborées au moyen des procédés de gravure SiN par le plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivi de l'étape de stripping O ₂ . | 238 |

| | |
|---|-----|
| Tableau VI-4 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V d'une capacité MOS-HEMT de référence, sans et avec exposition aux photons UV..... | 241 |
| Tableau VI-5 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenus à partir des mesures C-V et G-V d'un capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT fabriqués avec utilisation des procédés de gravure SiN alternatif. | 248 |
| Tableau VI-6 : Conditions du plasma utilisées..... | 251 |
| Tableau VI-7: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT de référence après exposition au plasma post-décharge H ₂ | 253 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La résolution des problèmes énergétiques constitue un enjeu majeur du XXI^{ème} siècle. À l'heure actuelle, les chercheurs s'efforcent de trouver des solutions innovantes pour optimiser la production, la conversion et la distribution de l'énergie. Pour parvenir à cet objectif, d'importantes avancées technologiques ont été réalisées dans divers domaines au cours des dernières décennies. L'un des secteurs particulièrement concernés est celui de la micro-nanoélectronique notamment appliquée à l'électronique de puissance. Dans ce domaine, les transistors à haute mobilité électronique HEMTs à base de GaN sont reconnus pour leurs performances exceptionnelles, notamment pour leur haute densité et mobilité électronique. Les défis à relever dans le domaine de la micro-nanoélectronique ont mis en lumière la nécessité d'adopter des procédés de gravure à faible endommagement des surfaces. Dans le cas des HEMTs GaN, il s'est avéré que la maîtrise de certaines étapes technologiques du procédé de fabrication permettait d'améliorer grandement leurs performances électriques, la gravure de la couche de cap SiN sans endommagement de la couche barrière AlGaIn sous-jacent en est un et constitue un sujet de recherche majeur quant à la robustesse et la fiabilité de la commande de grille.

L'objectif principal de cette thèse est le développement et l'optimisation des procédés de gravure plasma pour la couche de cap SiN, ainsi que la mise en œuvre de techniques de nettoyage humides post-gravure. Ces procédures sont conçues pour préserver l'intégrité de la surface de la couche barrière AlGaIn. En outre, cette recherche vise à analyser l'impact des stratégies de gravure et de nettoyage post-gravure sur les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche barrière AlGaIn et du HEMT GaN dans son ensemble.

Le premier chapitre du manuscrit présente le contexte général de cette étude et expose les concepts fondamentaux essentiels à la compréhension de ces travaux de thèse. Dans cette section, nous explorons le secteur de la microélectronique appliquée à l'électronique de puissance. Nous y décrivons les semi-conducteurs à large bande interdite ainsi que les transistors à haute mobilité électronique, mettant en lumière les étapes déterminantes de leur fabrication et les défis liés à l'intégration des matériaux AlGaIn/GaN. Par ailleurs, une introduction et une explication des concepts-clés liés à la gravure par plasma sont également exposées.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette recherche. Les différents réacteurs à plasma ainsi que les techniques de diagnostics associées au plasma et à la caractérisation des matériaux sont présentés en détail. Par ailleurs, les matériaux spécifiques et les structures de matériaux, qui sont au centre de nos investigations, sont également décrits. Ces préliminaires sont indispensables pour appréhender les résultats et analyses qui sont développés dans les différents chapitres de cette thèse.

Le troisième chapitre est dédié au développement de procédés de gravure en plasma fluoré de la couche de SiN en utilisant des réacteurs ICP conventionnels. Il traite également de l'interaction entre un plasma fluoré, employé dans le procédé de gravure de SiN, et la surface de la couche barrière AlGaN. Dans cette partie, nous identifierons les mécanismes de dégradation de la couche barrière AlGaN, en les corrélant avec différents paramètres du procédé de gravure plasma, tels que l'énergie des ions, le temps de surgravure et l'utilisation d'étapes de *dechuck* au plasma d'argon (Ar). De plus, l'impact de l'étape de stripping de la résine photosensible, effectuée avec un plasma d'oxygène (O₂) après gravure, est également évalué et analysé en détail.

Le quatrième chapitre met en lumière les effets de l'utilisation de procédés de gravure alternatifs tels que le Smart Etch, procédé qui alterne entre étapes de modification par plasma capacitif d'hydrogène (H₂) et retrait sélectif de la couche modifiée par gravure humide ou plasma fluoré post-décharge (RPS). Ce dernier n'implique qu'exclusivement des espèces neutres et réactives (notamment fluorées). Dans cette section, nous identifions également les mécanismes de dégradation du matériau AlGaN associés à l'étape de modification via le plasma H₂, ainsi qu'à l'étape impliquant l'utilisation de plasma post-décharge.

Le cinquième chapitre explore les traitements humides post-gravure, employés pour éliminer la couche modifiée qui se forme à la surface de la couche barrière AlGaN après l'étape de gravure. Ces traitements sont cruciaux pour préparer de manière adéquate la surface avant la procédure de dépôt de l'oxyde de grille.

Le sixième et ultime chapitre présente les résultats de mesures électriques (C-V) obtenus sur des dispositifs MOS-HEMT, préalablement gravés et nettoyés selon les procédés décrits dans les chapitres III, IV et V. Cette analyse vise à évaluer leur influence sur les propriétés électriques de la couche barrière AlGaN.

Cette thèse de doctorat est le fruit d'une collaboration internationale entre l'Université Grenoble Alpes, spécifiquement au sein du Laboratoire de Technologie Microélectronique (LTM), en France, et le Laboratoire de Nanotechnologie et Nanosystèmes (LN2) à l'Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke au Canada.

Chapitre I

CONTEXTE ET L'ETAT DE L'ART

1. Électronique de puissance

La résolution des problèmes énergétiques constitue un enjeu majeur du XXIème siècle. À l'heure actuelle, les chercheurs s'efforcent de trouver des solutions innovantes pour optimiser la production, la conversion et la distribution d'énergie. Pour parvenir à cet objectif, d'importantes avancées technologiques ont été réalisées dans divers domaines au cours des dernières décennies. L'un des secteurs particulièrement concernés est celui de l'électronique de puissance.

L'électronique de puissance, une branche du génie électrique, joue un rôle principal dans le monde contemporain en servant de point de liaison entre la source d'énergie électrique et son utilisation finale. Elle concerne la conversion et le contrôle de l'énergie électrique à l'aide de dispositifs électroniques à base de semi-conducteurs, en particulier des diodes, des transistors et des thyristors. L'objectif est de convertir de manière efficace et efficiente l'énergie électrique d'une forme à une autre pour répondre à une variété d'applications, de la simple tâche d'éclairer une ampoule à la gestion complexe des réseaux électriques.

À l'heure actuelle, l'importance de l'électronique de puissance est amplifiée de manière exponentielle. De plus, avec le virage important vers les sources d'énergie renouvelables telles que le vent, le solaire et les marées, il y a un besoin urgent de systèmes d'électronique de puissance avancés pour garantir une intégration facile, une convention optimale et un stockage efficace de l'énergie (cf. [Figure I.1](#)). L'électronique de puissance joue un rôle essentiel non seulement dans le domaine des énergies renouvelables mais également dans une multitude d'autres secteurs. Elle est cruciale pour le développement et la fonctionnalité des transports modernes, notamment avec l'émergence des véhicules électriques. De plus, elle est omniprésente dans diverses applications industrielles et dans les appareils électroniques grand public que nous utilisons au quotidien (cf. [Figure I.1](#)).

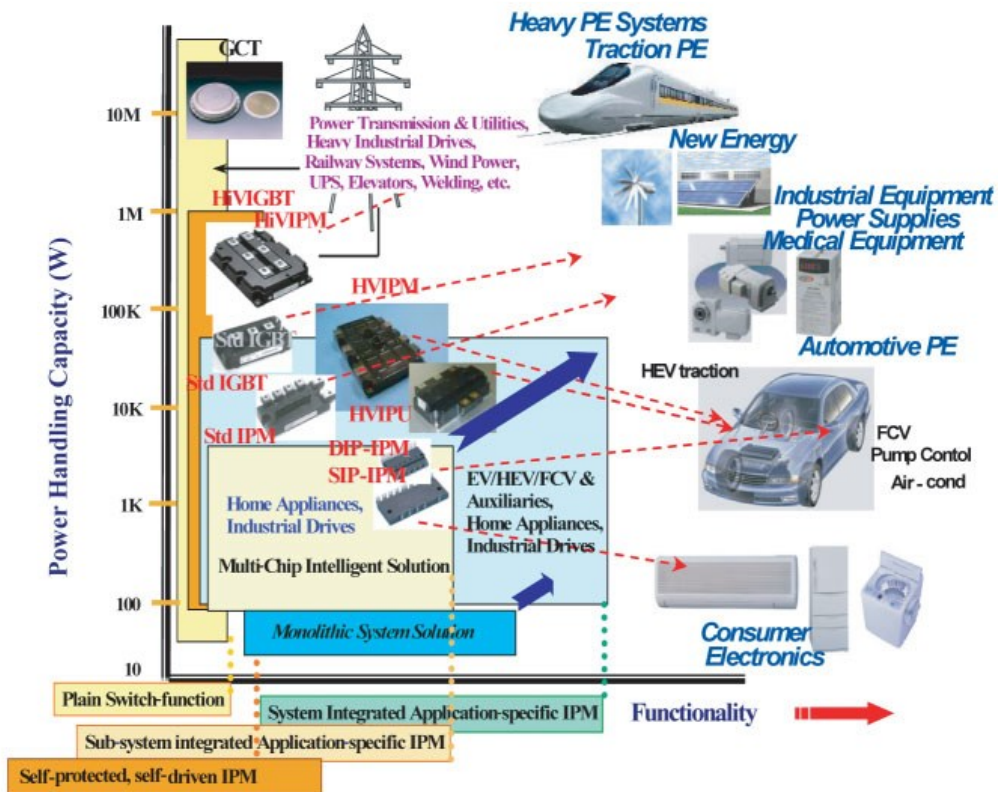


Figure 1.1 : Différents domaines d'applications des composants d'électronique de puissance d'après G. Majumdar and al.[1]

Dans le domaine de la microélectronique, le silicium est souvent considéré comme un matériau incontournable [2], [3]. Cependant, les transistors conventionnels à base de silicium atteignent désormais leurs limites, principalement en raison des propriétés physiques des matériaux qui se rapprochent de leurs limites physiques théoriques [2], [3]. Par conséquent, il devient crucial d'étudier de nouvelles structures de transistors pour répondre aux exigences du marché actuel, améliorer les performances, réduire la consommation d'énergie et diminuer la taille et le poids des transistors tout en maintenant leurs propriétés.

2. Semi-conducteurs à large bande interdite

Au cours des deux dernières décennies, les semi-conducteurs à large bande interdite (*Wide bandgap* – WBG) ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine des dispositifs électroniques et optoélectroniques[2], [4], [5]. La bande interdite d'un matériau semi-conducteur est la différence d'énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Plus la bande interdite est large, plus il faut d'énergie pour exciter un électron de la bande de

valence à la bande de conduction. D'après le [Tableau I.1](#) présentant les principales propriétés physiques et électriques de différents matériaux, il est clair que les matériaux à large bande interdite offrent des propriétés idéales pour les applications en électronique de puissance.

Tableau I.1 : Les principales propriétés physiques et électriques des semi-conducteurs conventionnels et des semi-conducteurs à large bande interdite à 300 K [5], [6].

| Paramètre | Unité | Semi-conducteurs conventionnels | | Semi-conducteurs à large bande interdite | | |
|---|----------------------|---------------------------------|------|--|----------------------------|------|
| | | Si | GaAs | 4H-SiC | GaN | AlN |
| Énergie de la bande interdite (E_g) | eV | 1,1 | 1,43 | 3,3 | 3,45 | 6,2 |
| Mobilité électronique (μ) | cm ² /Vs | 1350 | 8500 | 700 | 1400 (bulk) 2000 (2DEG) | 450 |
| Vitesse de saturation (V_{sat}) | 10 ⁷ cm/s | 1 | 1 | 2 | 2,2–2,5 | 1,4 |
| Champ de claquage (E_{crit}) | MV/cm | 0,2 | 0,4 | 3,0 | 3,3 | 15 |
| Conductivité thermique (λ) | W/cmK | 1,5 | 0,46 | 4,9 | 1,3 | 2,85 |
| Permittivité relative (ϵ_r) | - | 11,7 | 12,9 | 9,6 | 8,9 | 8,5 |

L'un des principaux bénéfices des semi-conducteurs WBG est leur haute tension de claquage (cf. [Tableau I.1](#)). En raison de leur bande interdite (E_{gap}) plus large, ces semi-conducteurs peuvent supporter des champs électriques (E_{crit}) plus importants (cf. [équation I-1](#)) que leurs homologues conventionnels avant de se dégrader, les rendant essentiels pour les applications électroniques de puissance à haute tension.

$$E_{crit} \propto E_{gap}^{3/2} \quad (I-1)$$

$$V_{br} = \frac{1}{2} W_{drift} E_{crit} \quad (I-2)$$

Où V_{br} est la tension de claquage, la région W_{drift} représente la zone active du dispositif. D'après [l'équation I-2](#), on constate que pour une tension de claquage équivalente, l'épaisseur de la zone active peut être moins importante pour un matériau à large bande interdite (WBG) tel que le GaN. En comparaison avec un dispositif à base de Si, un dispositif en GaN peut offrir des performances comparables tout en étant plus compact (au moins un facteur 10).

Un autre avantage est leur capacité à fonctionner à des températures élevées. Les semi-conducteurs à large bande interdite (WBG) sont particulièrement adaptés pour fonctionner dans des environnements à haute température. Cette efficacité à haute

température est en grande partie due à la plus faible dépendance de la densité des porteurs intrinsèques (n_i) par rapport à la température, comme décrit par l'équation I-3. Cette propriété est cruciale pour des applications en environnements exigeants, notamment dans les domaines de l'automobile et de l'aérospatiale.

$$n_i \propto T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} \quad (\text{I-3})$$

De plus, les semi-conducteurs WBG, comme le carbure de silicium (SiC), présentent également une conductivité thermique supérieure à celle des matériaux conventionnels tels que le silicium. Cette caractéristique leur permet de dissiper plus efficacement la chaleur générée pendant le fonctionnement.

En ce qui concerne la mobilité des électrons (μ), certains semi-conducteurs à large bande interdite (WBG) montrent des performances exceptionnelles. Des mobilités électroniques élevées signifient que les porteurs de charges (électrons) peuvent se déplacer dans le matériau plus rapidement, conduisant à des vitesses de commutation plus élevées, adaptées pour des opérations haute fréquence (cf. équation I-4).

$$f_t = \frac{V_{sat}}{2\pi L_g} \quad (\text{I-4})$$

Où f_t est la fréquence de coupure et L_g est la longueur de grille.

La résistance à l'état passant (R_{ON}) d'un transistor à effet de champ (FET) est influencée par plusieurs facteurs clés, qui peuvent être regroupés principalement en trois composantes : la résistance des contacts, la résistance du canal, et la résistance des interconnexions. Bien que ces éléments contribuent tous à la résistance totale, c'est le canal qui a l'influence dominante. Pour une représentation plus détaillée, on peut parler de résistance spécifique. Cette dernière est calculée en multipliant R_{ON} par la surface (A) du transistor, donnant une valeur en $\Omega \times \text{cm}^2$, qui fournit une mesure de la résistance du transistor lorsqu'il est en état passant.

$$R_{ON} \times A = \frac{2\sqrt{2}V_{br}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_s \mu E_{crit}^3} \quad (\text{I-5})$$

Selon l'équation I-5, il est démontré que les dispositifs semi-conducteurs fabriqués à partir de matériaux à large bande interdite (WBG), tels que le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de gallium (GaN), tendent à afficher une résistance à l'état passant (R_{ON}) inférieure comparée à celle des dispositifs basés sur le silicium (Si). Cette amélioration est principalement attribuée à la capacité des matériaux WBG de supporter un champ électrique critique (E_{crit}) plus élevé. De ce fait, les dispositifs réalisés avec des matériaux WBG garantissent une meilleure efficacité énergétique avec des pertes réduites, ce qui est crucial pour optimiser les économies d'énergie lors de la conversion de puissance.

De plus, les semi-conducteurs WBG présentent généralement une meilleure tolérance aux radiations par rapport aux matériaux semi-conducteurs traditionnels. Ceci est dû à un plus grand gap énergétique (E_{gap}) ainsi qu'à des liaisons chimiques plus énergétiques. Ces caractéristiques les rendent particulièrement adaptés aux applications spatiales qui sont exposées à des niveaux élevés de radiation.

Pour résumer, en vertu de leurs propriétés physiques exceptionnelles, les semi-conducteurs à large bande interdite (WBG), notamment SiC et GaN, sont identifiés comme les matériaux indispensables dans l'évolution future de l'électronique de puissance. Ces matériaux offrent une diminution significative de la résistance en état passant (R_{ON}) ainsi qu'une augmentation importante de la tension de claquage (V_{br}), en comparaison avec les dispositifs à base de silicium. D'un point de vue environnemental, l'application des semi-conducteurs WBG dans l'électronique de puissance peut favoriser les économies d'énergie et une dissipation de chaleur réduite, conduisant à une empreinte carbone réduite pour diverses applications électroniques. Les dispositifs élaborés à partir de ces matériaux révèlent un potentiel d'application vaste à plusieurs domaines industriels et commerciaux (cf. Figure I.2). Ces domaines incluent, entre autres, l'électronique de consommation grand public (alimentation), l'industrie automobile et aérospatiale, les secteurs industriels, les énergies renouvelables et le transport.

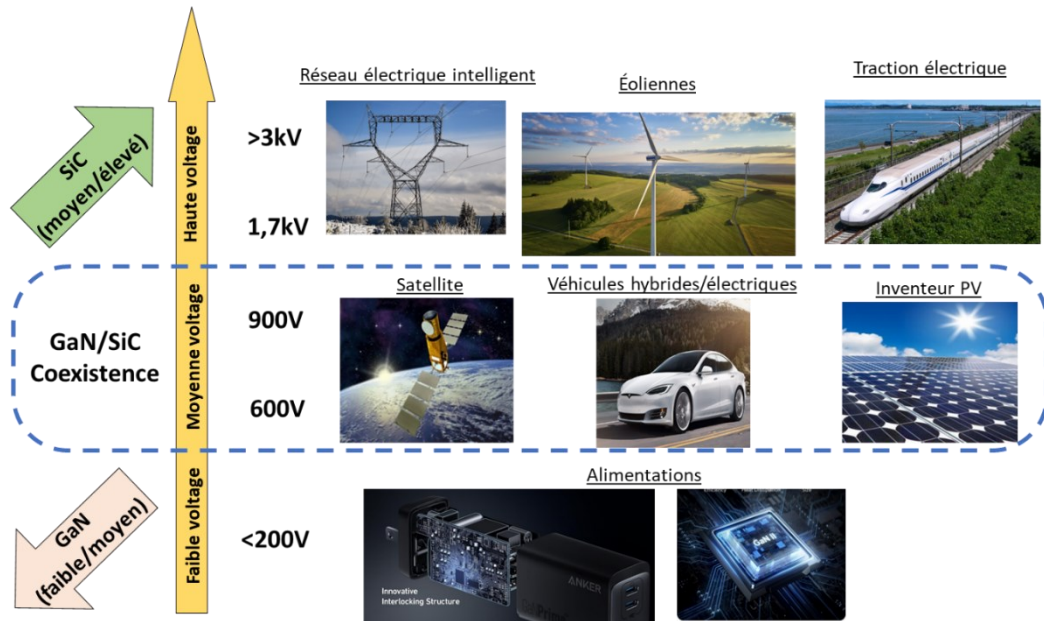


Figure I.2 : Exemples d'applications de matériaux III-V dans différentes gammes de tension. Adapté de [5].

3. Propriétés du GaN

Le GaN et ses alliages tertiaires tels que AlGaN peuvent cristalliser sous deux formes distinctes: soit dans une structure hexagonale de type wurtzite, soit dans une structure cubique de type blende de zinc. La Figure I.3 illustre la structure hexagonale GaN de type wurtzite.

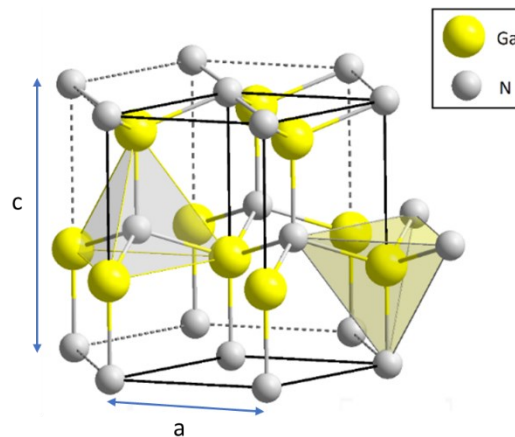


Figure I.3: Structure cristalline GaN de type wurtzite [7].

Dans cette structure, la cellule unitaire se compose d'un atome de gallium (ou d'un atome métallique dans le cas d'un alliage tertiaire) entouré de quatre atomes d'azote, liés par

des liaisons covalentes (avec un certain degré de caractère ionique). Pour cette structure de type wurtzite, les paramètres de maille cristalline sont $a = 3,189\text{\AA}$ et $c = 5,185\text{\AA}$.

Dans les matériaux à base de GaN, les liaisons formées entre les atomes sont de nature covalente polaire. Cette liaison particulière est due à la variation des valeurs d'électronégativité entre le Ga (1,81) et N (3,04). La différence de l'électronégativité entraîne un déplacement de la densité électronique, les électrons gravitant davantage vers l'atome ayant une valeur d'électronégativité plus élevée. Par conséquent, ce déplacement de la densité électronique (cf. Figure I.4) se traduit par une distribution asymétrique de la charge dans le matériau. Cette asymétrie est quantitativement liée à l'ampleur de la différence d'électronégativité et conduit à ce que l'on appelle la polarisation spontanée (\vec{P}_{sp}). Selon les travaux d'Ambacher, la polarisation spontanée dans le GaN est de $0,29\text{ C/m}^2$ [7], [8].

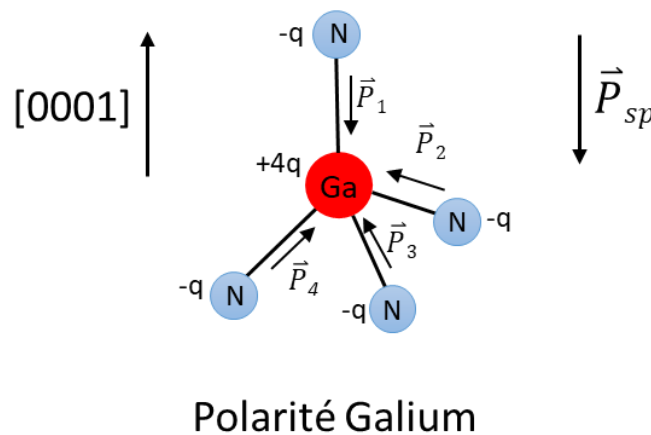


Figure I.4 : Tétraèdre d'un GaN wurtzite (polarité galium) avec illustration de la polarisation spontanée (\vec{P}_{sp}).

4. Transistor à haute mobilité électronique (HEMT)

Les transistors à haute mobilité électronique (High Electron Mobility Transistor – HEMT) à base de GaN sont un domaine de recherche actif depuis les années quatre-vingt. Ils ont été mentionnés pour la première fois dans les travaux de Dingle, Mimura et Störmer [9]–[11]. Le HEMT est un type de transistor à effet de champ (FET) caractérisé par la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) à l'interface d'une hétérojonction composée de deux matériaux de la famille III-V ayant des largeurs de bande interdite différentes (habituellement AlGaIn/GaN ou InP/InGaAs). Le 2DEG dote les HEMTs de

propriétés exceptionnelles, telles qu'une densité électronique (n_s) élevée de l'ordre de 10^{13} cm^{-2} et une mobilité électronique significative autour de $2000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

4.1. Structure conventionnelle du HEMT à base de GaN

Le schéma conventionnel d'un transistor HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN est présente sur [Figure I.5](#).

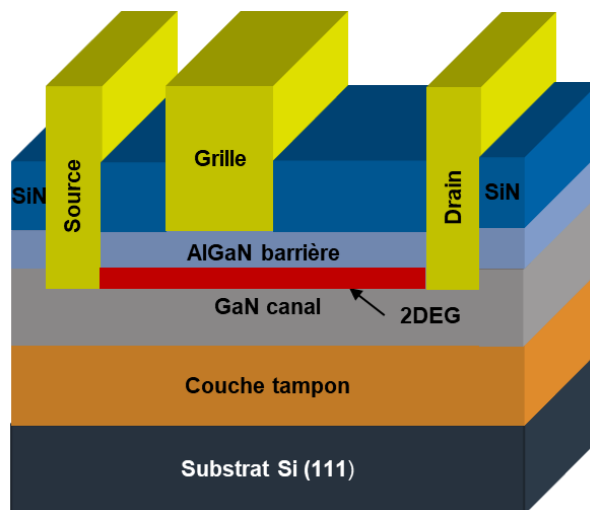


Figure I.5 : Schéma en coupe d'un transistor HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN.

Le transistor HEMT présente des similitudes avec d'autres structures de transistor à effet de champ (FET). La structure de ce transistor est composée de différentes couches :

- **Le substrat** : Tout comme les autres transistors, le HEMT est fabriqué sur un substrat. Bien que le substrat idéal soit en GaN, celui-ci est coûteux et difficile à produire. Dans l'industrie, on utilise souvent des substrats en saphir, SiC ou Si (111) avec une couche tampon [5], [12].
- **La couche tampon** : Celle-ci est une épaisse couche transitionnelle à base de GaN qui minimise graduellement les différences entre les paramètres de maille des matériaux. Plusieurs études soulignent l'importance de la couche de nucléation pour assurer une haute performance électrique du transistor HEMT [5].
- **La couche de canal du GaN** : Cette couche possède la plus petite énergie de bande interdite par rapport à la couche de barrière, conduisant à la formation du canal 2DEG. Cette couche doit être impérativement non-dopée, posséder une excellente qualité cristalline (minimum de dislocations, dopage résiduel faible, et surface lisse), ainsi qu'une épaisseur suffisante pour éviter la polarisation piézoélectrique.

-
- **La couche de barrière AlGa_N :** C'est la couche qui a une énergie de bande interdite plus élevée que la couche de canal du GaN. Cette couche forme un canal à gaz d'électrons bidimensionnel 2DEG à l'interface avec la couche du GaN. C'est une zone qui se forme à l'interface de deux semi-conducteurs avec des énergies de bandes interdites différentes. En conséquence, une discontinuité d'énergie de la bande interdite se forme. Cette discontinuité crée un puits quantique dans le semi-conducteur qui a l'énergie de bande interdite la plus petite (dans la couche GaN) formant ainsi un canal 2DEG [8], [13]. Ce canal, est le cœur pour les transistors HEMT. Comme ont démontré dans leurs travaux Ambacher et al. [8], Ibbetson et al. [13] et Zhang et al. [14], l'épaisseur de la couche barrière et le taux d'aluminium sont des paramètres très importants à contrôler. Cela est dû au fait que le changement de l'épaisseur de la barrière et la variation de sa composition chimique (par exemple gradient de concentration en aluminium) entraîneront des changements dans l'énergie de polarisation spontanée et piézoélectrique. Ce changement, à son tour, influence l'architecture de diagramme de la bande énergétique et par conséquent induit un changement de densité de charges (n_s).
 - **Couche de passivation (SiN):** Afin de compenser la déformation due aux légères différences entre les paramètres de maille entre la couche barrière AlGa_N et la couche canal GaN, une couche de passivation en SiN ou GaN est utilisée. Elle assure également la protection de la couche barrière AlGa_N, qui est extrêmement sensible à l'air ambiant, et contribue à la réduction des courants de fuite de la grille [15], [16], ainsi qu'à la diminution (partielle ou totale) de l'effet de piégeage nommé « *gate-lag* » [17].
 - **Électrodes des contacts :** Similairement à d'autres structures FET, le transistor HEMT possède trois électrodes métalliques : grille, source, et drain.

5. Gaz d'électron bidimensionnel (2DEG)

Comme il a été indiqué précédemment, le transistor HEMT a l'avantage par rapport aux transistors conventionnels à base de silicium de mettre en jeu un canal 2DEG à l'interface d'hétérostructure AlGa_N/GaN. Le canal 2DEG est une zone où il y a des électrons accumulés qui ont des niveaux d'énergie quantifiés dans l'une de directions spatiales (perpendiculaire à l'interface), mais qui sont libres de se déplacer dans les deux autres directions. Généralement, ce canal a une faible résistance qui est presque négligeable. Cela permet d'éviter le problème lié au transport d'électrons dans l'environnement dopé. Le canal

2DEG est crucial pour le transistor HEMT, c'est pourquoi dans la partie suivante nous allons présenter la création du canal 2DEG ainsi que ses propriétés importantes.

5.1. Origine de la polarisation spontanée et piézoélectrique

5.1.1. Polarisation spontanée dans AlGaN

Par analogie avec la couche GaN, la couche AlGaN présente également une redistribution significative de la charge électrique due à la grande différence d'électronégativité entre les atomes de Ga (1,81), Al (1,61) et N (3,04) et donc une polarisation spontanée (P_{sp}). Ambacher et al. [8] a illustré la méthodologie de calcul des valeurs de cette polarisation spontanée pour des cristaux de GaN et de AlGaN. Pour le GaN, la polarisation spontanée est de $0,029 \text{ C/m}^2$. Quant à la couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, la polarisation spontanée est fonction de la fraction molaire (x) d'aluminium, et peut être déterminée à l'aide de la formule suivante :

$$P_{AlGaN}^{sp} = -0.052x - 0.029 \frac{C}{cm^{-2}} \quad (I-6)$$

5.1.2. Polarisation piézoélectrique dans AlGaN

La polarisation piézoélectrique est une forme de polarisation basée sur la déformation mécanique du cristal III-N. Cette déformation provient de la génération de contraintes au sein de la couche barrière AlGaN, engendrées par le désaccord entre les paramètres de maille des matériaux AlGaN et GaN, phénomène qui survient lors du processus d'épitaxie. En raison de son épaisseur supérieure, la couche GaN ne subit pas de contraintes comparables à celle de la couche barrière AlGaN. Par conséquent, la polarisation piézoélectrique P_{pz} (GaN) devient négligeable par rapport à la polarisation spontanée $P_{sp}(\text{GaN})$. Selon les travaux d'Ambacher et al., la polarisation piézoélectrique produite pour la couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ croissant sur GaN (0001) est décrite par la formule suivant [8] :

$$P_{pz} = (-3.2x - 1.9x^2) \times 10^{-6} \frac{C}{cm^{-2}} \quad (I-7)$$

La différence fondamentale entre les deux types de polarisation réside dans l'origine de l'effet polarisant. Pour la polarisation piézoélectrique, elle découle des contraintes mécaniques

exercées, tandis que la polarisation spontanée est attribuable à l'asymétrie intrinsèque dans la distribution des nuages électroniques au sein du cristal.

5.2. Formation du gaz bidimensionnel (2DEG)

La création d'un canal 2DEG dans la couche de GaN est due à la formation d'un puits quantique de potentiel énergétique à l'interface AlGaN/GaN. Afin de comprendre l'origine de ce phénomène, il est nécessaire de regarder plus précisément l'étape de la formation d'hétérostructure AlGaN/GaN et sa structure de bande énergétique. Conformément aux équations I-6 et I-7 évoquées dans la section précédente, il est évident que même avec une faible fraction molaire d'aluminium, la couche barrière AlGaN est plus polaire que celle du GaN. En résulte que la densité de charges positives localisée à la base de la couche AlGaN est prédominante comparée à la densité de charges négatives en position supérieure de la couche GaN.

Comme le démontre la Figure I.6, la mise en contact de deux couches présentant des champs de polarisation distincts engendre la formation d'une charge à leur interface. Cette charge interfaciale induit une diffusion d'électrons, processus motivé par la nécessité de compenser les disparités de charges surfaciques existant entre les deux matériaux. Ainsi, les électrons libres situés dans la couche de AlGaN migrent vers la couche de GaN, s'accumulant progressivement à l'interface [8]. Le processus de diffusion se poursuit jusqu'à ce que les charges surfaciques entre les deux couches atteignent un état d'équilibre ou de compensation mutuelle.

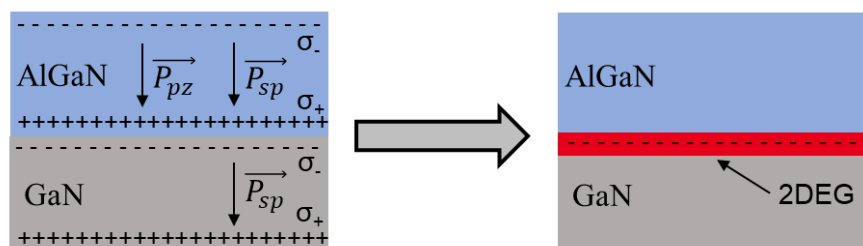


Figure I.6 : Schéma de formation 2DEG dans l'hétérostructure AlGaN/GaN.

En l'absence de champs électriques externes, la densité totale de charges ($|\sigma|$) observée dans l'hétérostructure AlGaN/GaN est décrite par la somme algébrique des contributions de la polarisation spontanée et de la polarisation piézoélectrique. Cette densité

est exprimée par la formule suivante (x représente le taux d'aluminium dans la couche barrière AlGaN) :

$$|\sigma| = |P_{Sp\ AlGaN}(x) + P_{Pz\ AlGaN}(x) - P_{Sp\ GaN}| \quad (I-8)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, le principe fondamental du transistor à haute mobilité est l'utilisation d'une hétérojonction AlGaN/GaN pour créer un 2DEG, dont le diagramme de bandes est représenté sur la [Figure I.7](#). La couche de AlGaN a une bande interdite plus large que celle du GaN. D'après la loi d'Anderson, lors de la jonction de deux matériaux à l'équilibre thermodynamique, les positions de niveaux de Fermi (E_F) doivent s'aligner. Suite à cet alignement, une discontinuité dans la bande de conduction (ΔE_C) se forme à l'interface AlGaN/GaN, tout comme une discontinuité dans la bande de valence (ΔE_V). Ces discontinuités entraînent la création d'un puits de potentiel triangulaire dans la couche de GaN, en raison de la courbure de la bande. Tous les électrons libres précédemment accumulés à l'interface lors de la compensation des charges de polarisation se diffusent dans ce puits. Ces électrons sont ensuite à l'origine du phénomène de conduction dans le 2DEG.

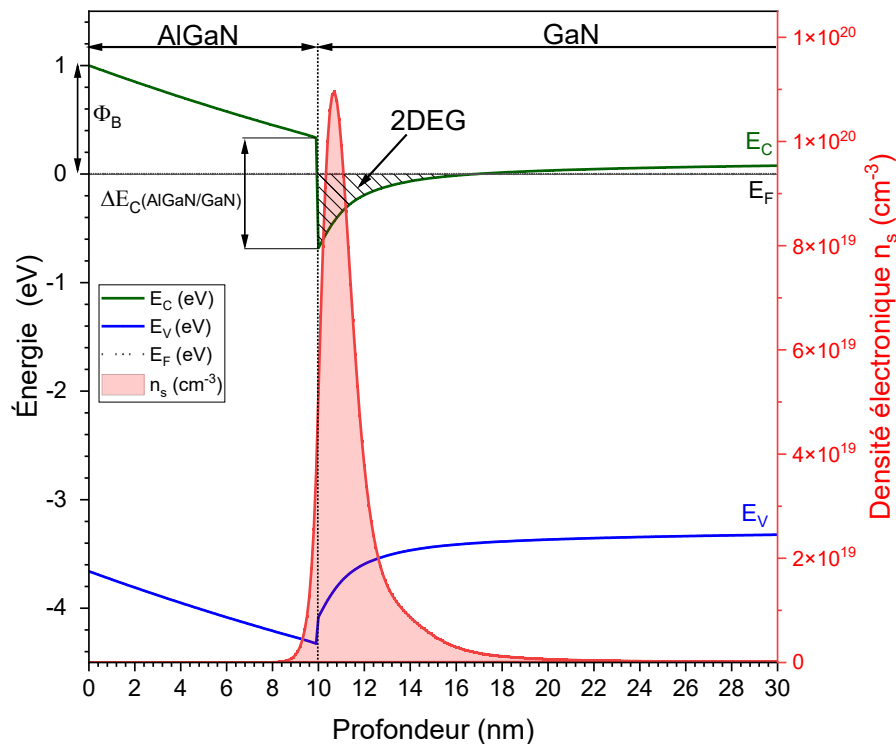


Figure I.7 : Simulation 1D Schrödinger-Poisson du diagramme de bandes et de la densité d'électrons (n_s) pour un HEMT à base d'hétérostructure $Al_{0.45}Ga_{0.55}N$ 10 nm / GaN 200 nm avec la hauteur de la barrière de Schottky (Φ_B) de 1eV.

Comme illustré sur la [Figure I.7](#), le bord de la bande de conduction (E_C) ainsi que le niveau de Fermi (E_F) déterminent la densité électronique dans le canal 2DEG. Par ailleurs, des niveaux quantifiés se constituent au sein du puits triangulaire.

5.3. Densité électronique dans le 2DEG

Comprendre et prévoir la densité électronique (n_s) dans le 2DEG est crucial pour la conception et le développement de transistors HEMTs. Il existe différentes méthodes pour estimer n_s dans un 2DEG à l'interface de structures de matériaux semi-conducteurs tels que AlGaIn/GaN. Voici un aperçu des deux méthodes les plus couramment utilisées :

5.3.1. Méthode d'Ambacher

La première méthode d'estimation est développée par Ambacher et al.[8] qui se focalise uniquement sur les effets de polarisation spontanée et piézoélectrique dans les structures AlGaIn/GaN. Le concept principal intègre ces deux types de polarisation pour calculer la charge totale à l'interface, qui détermine à son tour la densité d'électrons (n_s) dans le 2DEG et est exprimée par l'équation suivante :

$$n_s(x) = \frac{\sigma(x)}{q} - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon(x)}{dq^2} \right) \times (q\phi_B(x) + E_F - \Delta E_C(x)) \quad (I-9)$$

Où $n_s(x)$ est la concentration surfacique des électrons en m^{-2} ; q est la charge élémentaire de l'électron; $\sigma(x)$ est la charge surfacique correspondant à toutes les contributions de polarisations (piézoélectrique et spontanée) à l'interface d'hétérostructure AlGaIn/GaN; ε_0 permittivité du vide; $\varepsilon(x)$ est la permittivité de la couche $Al_xGa_{1-x}N$, qui dépend de la fraction molaire de l'aluminium; d est l'épaisseur de la couche barrière $Al_xGa_{1-x}N$; Φ_B c'est la hauteur de barrière Schottky; E_F est le niveau de Fermi à l'interface AlGaIn/GaN et ΔE_C la discontinuité de la bande de conduction entre les couches GaN et AlGaIn.

5.3.2. Méthode d'Ibbetson

La deuxième méthode d'estimation est développée par d'Ibbetson et al. [13] est similaire à la méthode précédente mais prend en compte les états de surface de la couche barrière AlGaIn, en plus des contributions de polarisation. Cette méthode est basée sur l'équilibre entre les charges piégées et les charges libres, ainsi que sur la répartition des charges dans la structure comme illustré sur la [Figure I.8](#), qui représente un schéma du

diagramme de bande de conduction pour une structure de transistor HEMT AlGaN/GaN généralisée avec une interface abrupte et la face (0001).

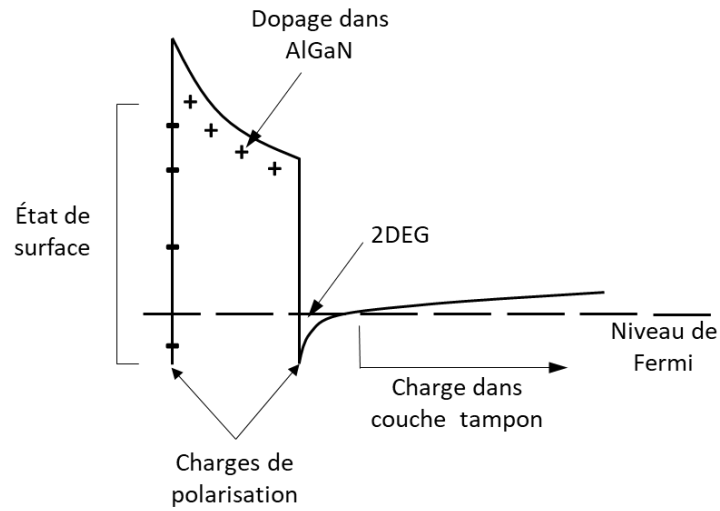


Figure I.8 : Diagramme schématique de la bande de conduction d'un HEMT AlGaN/GaN montrant les différentes composantes de la charge d'espace [13].

Selon Ibbetson, au sein de cette structure, il existe plusieurs composantes de charge d'espace. Il y a une charge négative due aux électrons (n_s) présents dans 2DEG. De plus, des charges induites par polarisation sont présentes à la fois à l'interface AlGaN/GaN et à la surface. De plus, la structure contient également une charge résultant de donneurs dans la couche barrière AlGaN et une charge due à des états de surface ionisés dans la couche tampon. Il est important de noter, que la totalité des charges spatiales s'équilibre à zéro, car la structure est intrinsèquement neutre sans l'influence d'un champ extérieur appliqué (cf. équation I-10).

$$\sigma_{surface} + \sigma_{AlGaN} - qn_s = 0 \quad (I-10)$$

La détermination de la densité d'électrons (n_s) dans le 2DEG par la méthode d'Ibbetson est similaire à celle d'Ambacher. Cependant, au lieu d'utiliser la hauteur de barrière Schottky théorique, Ibbetson emploie E_D , l'énergie du donneur à la surface (cf. Figure I.9). La densité d'électrons (n_s) est exprimée par l'équation suivante :

$$n_s(x) = \frac{\sigma(x)}{q} - \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon(x)}{dq^2} \right) \times (E_D + E_F - \Delta E_C(x)) \quad (I-11)$$

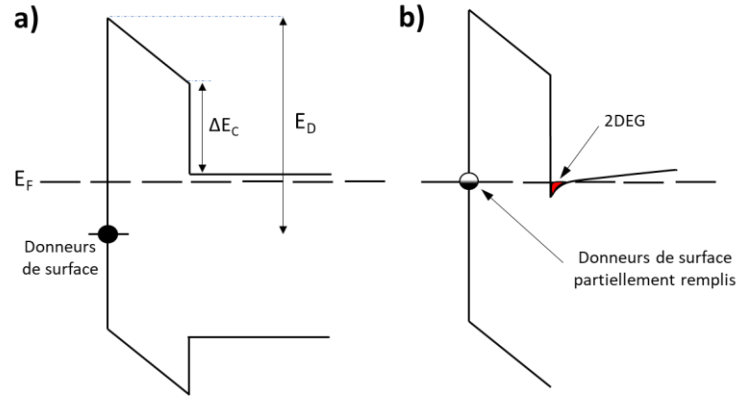


Figure I.9 : Schéma du diagramme de bande illustrant le modèle du donneur de surface avec une épaisseur de barrière en AlGaN non dopé : (a) inférieure et (b) supérieure à l'épaisseur critique pour la formation du 2DEG [13].

De plus, Ibbetson a introduit l'épaisseur critique de la couche barrière AlGaN, au-delà de laquelle le 2DEG ne se forme pas, exprimée par l'équation suivante :

$$d_{critique} = (E_D - \Delta E_C) \frac{\epsilon_0 \epsilon(x)}{q \sigma_{pz}} \quad (I-12)$$

5.3.3. Résumé

À partir de deux méthodes précédentes, il est évident que la densité d'électrons (n_s) est contrôlée par les champs de polarisations internes (spontanée et piézoélectrique) associés aux états électroniques de surface. Par conséquent, plusieurs paramètres peuvent influencer la densité de porteurs de charge (n_s) dans HEMTs à base de GaN. Par exemple, en se basant sur les équations I-11 et I-12, la diminution du taux d'aluminium, ou de l'épaisseur de la couche barrière AlGaN, entraîne une réduction de la densité d'électrons (n_s) comme présenté sur la Figure I.10. Par ailleurs, les modifications des états de surface peuvent également provoquer une dégradation de n_s et induire l'ancrage des niveaux de Fermi dans la surface de couche barrière AlGaN.

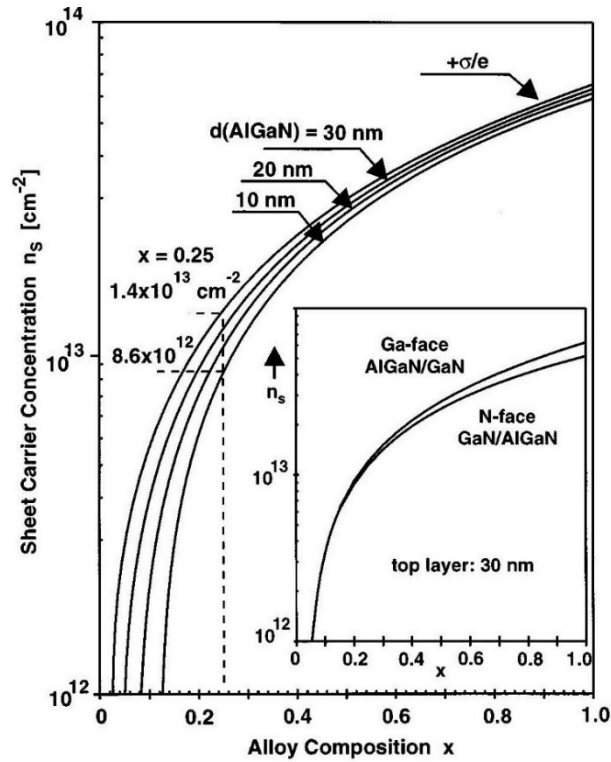


Figure 1.10 :Densité d'électrons (n_s) du 2DEG confiné à une interface AlGaIn/GaN pour différentes taux d'aluminium et épaisseurs de la couche barrière AlGaIn [13].

5.4. HEMT « Normally-OFF »

Généralement, les HEMTs conventionnels à base de GaN sont à l'état passant par défaut. Par conséquent, afin de fermer le transistor, une tension de seuil négative doit être appliquée sur la grille, ce qui entraîne la déplétion du canal 2DEG. Ce mode de fonctionnement est souvent appelé mode déplétion (D-mode) ou « Normally-ON ». Pour des raisons de sécurité, d'efficacité énergétique et dans le but de concevoir des circuits électriques optimisés, il est crucial d'obtenir un état de fonctionnement dit « Normally-OFF » (E-mode). Dans ce mode, le transistor demeure bloqué en l'absence de tension appliquée sur la grille.

Dans un HEMT conventionnel à base de GaN, la tension de seuil V_{th} est fonction de plusieurs paramètres associés tant au métal de la grille qu'aux propriétés de l'hétérojonction. Cette dépendance est exprimée par l'équation suivante [5] :

$$V_{th}(x) = \phi_B - \Delta E_C(x) - \frac{\sigma(x)}{\epsilon_0 \epsilon_{AlGaIn}(x)} d - \frac{qN_D}{2\epsilon_0 \epsilon_{AlGaIn}(x)} (d)^2 \quad (\text{I-13})$$

Où N_D est le dopage de la couche barrière AlGaN; $\sigma(x)$ est la charge surfacique correspondant à toutes les contributions de polarisations (piézoélectrique et spontanée) à l'interface d'hétérostructure AlGaN/GaN; ϵ_0 est permittivité du vide; $\epsilon_{\text{AlGaN}}(x)$ est la permittivité de la couche $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, qui dépend de la fraction molaire de l'aluminium; d est l'épaisseur de la couche barrière $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; Φ_B est la hauteur de barrière Schottky; E_F est le niveau de Fermi à l'interface AlGaN/GaN et ΔE_C la discontinuité de la bande de conduction entre les couches GaN et AlGaN.

À partir de l'équation I-13, il est évident que plusieurs degrés de liberté existent pour ajuster V_{th} . Ceux-ci incluent la modification de la hauteur de la barrière Schottky ou la densité de porteurs 2DEG, qui est liée à la couche de barrière AlGaN. Cette dernière dépend tant du contenu en aluminium que de son épaisseur dans la couche [5].

Diverses solutions ont été développées afin de concevoir des transistors HEMTs à base de GaN en mode « *Normally-OFF* ». Les approches fréquemment étudiées sont illustrées et synthétisées dans la Figure I.11.

- **Gravure partielle de la grille (*Recessed gate*)** (cf. Figure I.11 (a)) : Cette approche est basée sur l'effet de la dépendance de la formation du 2DEG en fonction de l'épaisseur de barrière AlGaN. Sous une certaine épaisseur (épaisseur critique) de la couche barrière AlGaN, la densité électronique devient trop faible pour que le canal puisse conduire le courant, et une tension de seuil positive V_{th} doit être appliquée pour que le transistor soit ouvert. Ceci est dû au fait que le potentiel de surface diminue avec l'épaisseur de la couche barrière AlGaN, de sorte qu'une partie des états des donneurs situés sous le niveau de Fermi ne fournira plus des électrons au 2DEG.
- **Gravure complète de la grille (*Hybrid gate*)** (cf. Figure I.11 (b)) : Une méthode alternative consiste à graver entièrement la couche barrière AlGaN puis à graver partiellement la couche de GaN dans la région de la grille. Cette région est ensuite passivée avec une couche isolante. Par conséquent, le canal 2DEG est physiquement interrompu et le transistor devient « *Normally-OFF* ». Ce type de dispositif est également appelé HEMT hybride. Dans ce transistor, le canal, qui se trouve dans la région de l'interface métal-isolant-semiconducteur (MIS), présente une résistance élevée. Ce canal est en série avec deux régions dopées non gravées, lesquelles montrent une faible résistance principalement due à la formation d'un gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG)

- **Implantation de fluor (cf. Figure I.11 (c))** : L'implantation d'ions fluor sous la zone de grille permet de neutraliser les charges de polarisation positives et de dépléter ainsi le 2DEG à une polarisation de grille nulle. Le fluor, servant de porteur de charges négatives, est incorporé dans la surface de la couche barrière AlGa_N, soit via un processus plasma, soit par implantation ionique. Ces charges provoquent une courbure de la bande énergétique près de la surface de la couche AlGa_N, avec un potentiel de surface modifié par le fluor (Φ_F) s'ajoutant à la hauteur de la barrière Schottky (Φ_B). Par conséquent, cette modification entraîne le déplacement du minimum de la bande de conduction à l'interface AlGa_N/Ga_N, le situant ainsi au-dessus du niveau de Fermi [2], [18]. Ces phénomènes contribuent à un déplacement de la tension de seuil (V_{th}) vers des valeurs positives. Le principal désavantage de cette approche est lié à la stabilité des ions F⁻ implantés dans la couche AlGa_N. En effet, ces ions fluor occupent des sites interstitiels plutôt que substitutionnels, ce qui peut favoriser leur diffusion au sein de la structure, en particulier lors du chauffage du transistor [2].
- **Grille p-GaN (cf. Figure I.11 (d))** : Cette approche est basée sur l'utilisation d'une grille Ga_N dopée p. En intégrant du dopage de type p dans la couche barrière AlGa_N, le niveau de Fermi est déplacé vers la bande de valence. Étant donné que le niveau de Fermi à l'équilibre reste constant, ce déplacement entraîne une élévation correspondante de la bande de conduction [2], [19]. L'augmentation du niveau d'énergie de la bande de conduction dans la région dopée de type p fait que le puits quantique se positionne au-dessus du niveau de Fermi, conduisant ainsi à un état de transistor « *Normally-OFF* ». Le principal inconvénient de cette approche réside dans la qualité de la couche p-GaN, de son interface avec la couche barrière AlGa_N, ainsi que dans l'impossibilité d'utiliser la structure MIS.

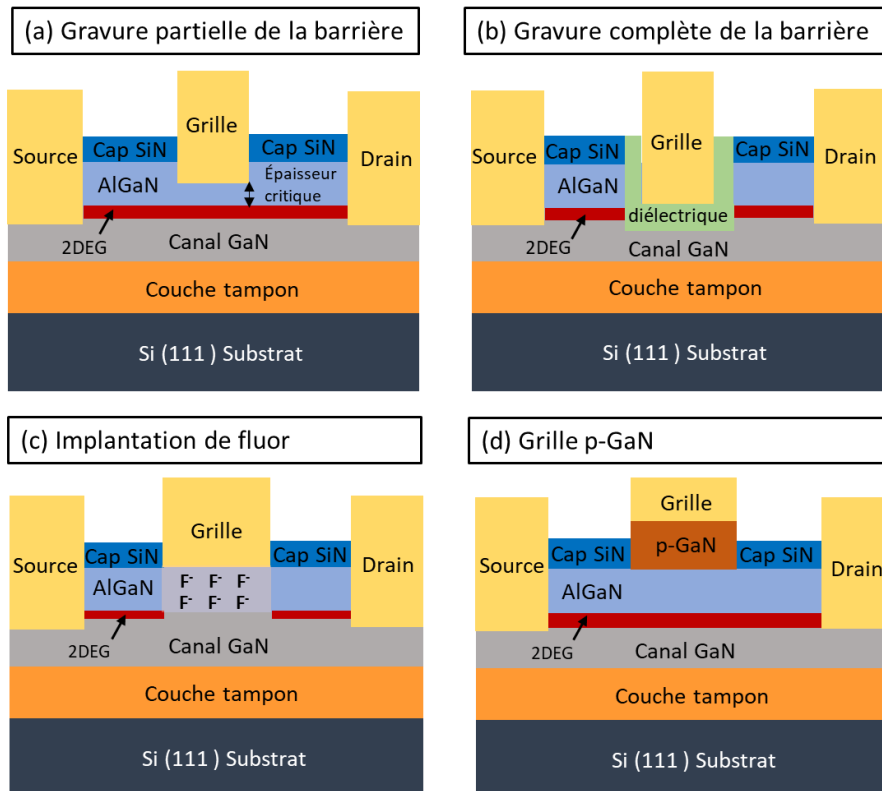


Figure I.11 : Représentation schématique de diverses configurations pour la fabrication d'un transistor HEMT « Normally-OFF » à base de GaN.

Dans le cadre de cette thèse, l'architecture choisie consiste en l'utilisation d'une couche barrière AlGaN ultra-mince (<10 nm) à forte teneur en aluminium. Cette architecture combine en soi deux configurations présentées sur la Figure I.11 (a) et (b). Cela se révèle potentiellement intéressant à la fois pour la conception de circuits intégrés et la fabrication de transistors HEMT GaN « Normally-ON » ainsi que « Normally-OFF ».

5.5. Étapes de fabrication MIS-HEMT

La réalisation d'un transistor MIS-HEMT à base de GaN nécessite la mise en œuvre de multiples étapes technologiques. Une description simplifiée des principales étapes de fabrication de MIS-HEMT est présentée sur la Figure I.12. Initialement, le processus de fabrication d'un MIS-HEMT GaN débute par l'élaboration d'un contact ohmique. Cette phase est cruciale pour assurer une connexion électrique de faible résistance entre le 2DEG et les électrodes métalliques. Suite à cela, une étape dédiée à l'isolation du composant MESA est réalisée. Cette isolation est essentielle pour définir l'architecture du dispositif et garantir qu'il fonctionne de manière efficace et fiable. Par la suite, le processus évolue vers la fabrication de la grille MIS-HEMT. Cette étape consiste à créer une grille métallique qui

permet de contrôler le flux d'électrons à travers le dispositif, permettant ainsi la modulation du courant électrique.

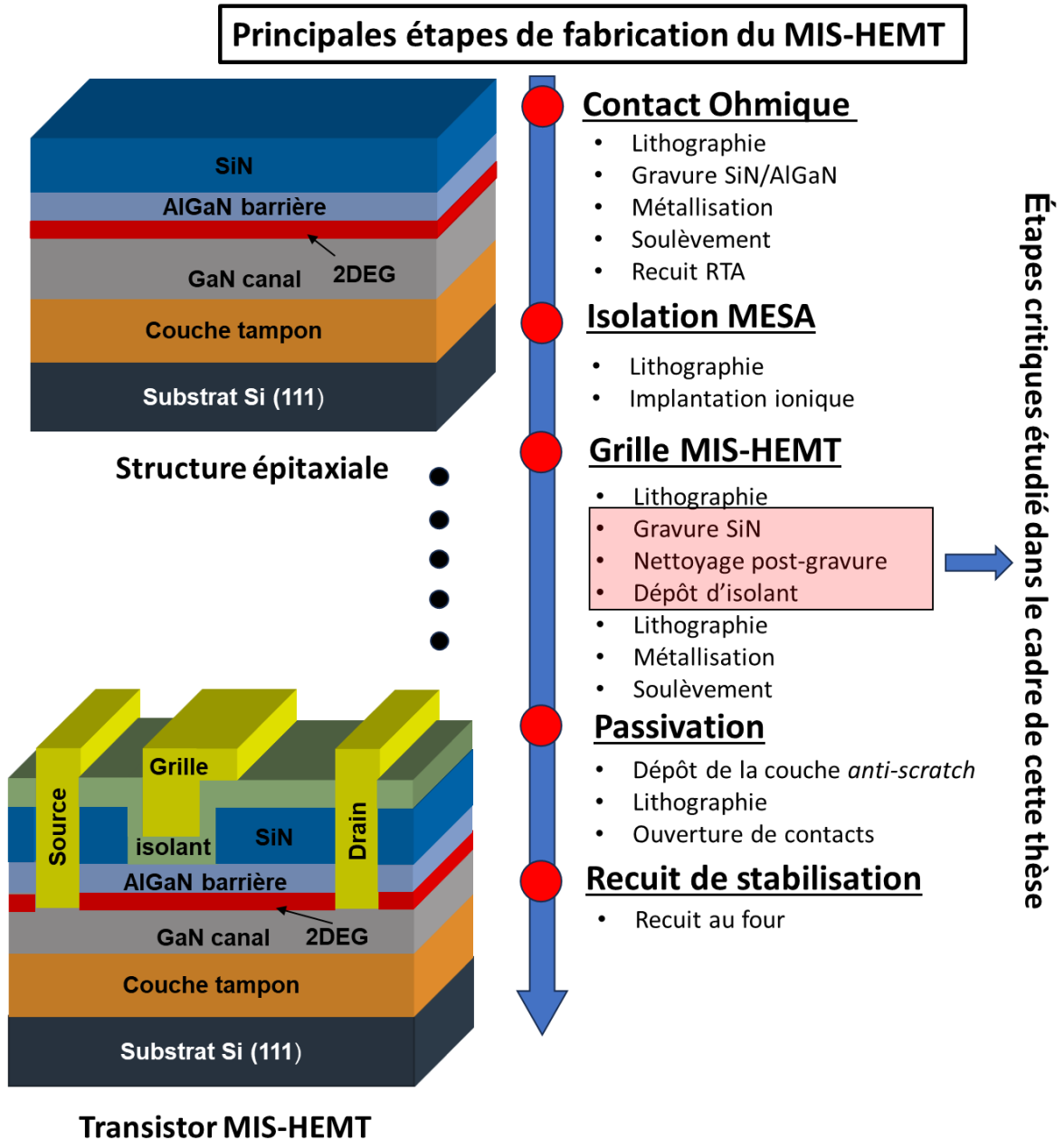


Figure I.12 : Cheminement simplifié des principales étapes de fabrication du transistor MIS-HEMT à base de GaN.

Après cela, une étape de passivation est effectuée. Cette phase est cruciale pour la protection de la structure, en évitant des interactions indésirables avec l'environnement, ce qui pourrait compromettre la performance et la durabilité du transistor. Finalement, le transistor subit un processus de recuit de stabilisation. Cette étape permet d'améliorer la qualité des matériaux utilisés et d'optimiser les propriétés électriques du dispositif, assurant

ainsi une performance optimale et une durée de vie prolongée du transistor MIS-HEMT à base de GaN.

Il convient de souligner que chaque étape du processus de fabrication joue un rôle déterminant dans les propriétés finales du transistor MIS-HEMT. Toutefois, de nombreuses études scientifiques attestent que les étapes constitutives de la fabrication de la grille (cf. [Figure I.12](#)), sont essentielles et ont un impact majeur sur les caractéristiques du transistor MIS-HEMT [2], [5], [6]. La [Figure I.13](#) illustre les étapes principales de la fabrication de la grille d'un MIS-HEMT. La fabrication commence par une étape d'ouverture de la couche de passivation SiN par la gravure plasma. Ensuite, il y a une étape de nettoyage post-gravure (dans certains cas associés avec un retrait de la résine (*stripping*)) qui permet de retirer les résidus de la gravure ainsi que de restaurer l'état de surface de la couche barrière AlGaIn. Ensuite les surfaces gravées sont préparées par traitement de post-gravure (ex. traitement chimique humide, recuit thermique, etc.). Finalement, pour réaliser la structure MIS, il faut effectuer l'étape de dépôt d'une couche diélectrique avant le dépôt des métaux pour la réalisation du contact de la grille.

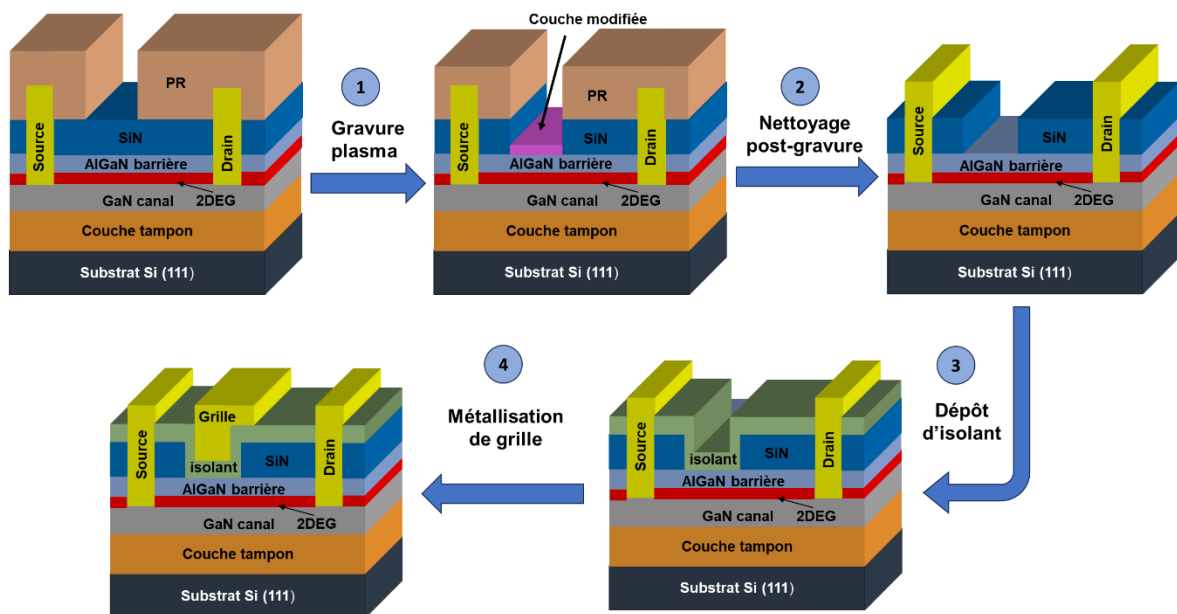


Figure I.13 : Schéma simplifié des étapes principales de fabrication de la grille pour le transistor MIS-HEMT à base de GaN.

L'utilisation d'une couche barrière AlGaIn ultra-mince présente d'importants défis, particulièrement lors de l'étape de fabrication de la grille MIS-HEMT [20]. En effet, lors de la gravure de la couche de cap SiN, de stripping ou de nettoyage humide post-gravure, il faut être capable de s'arrêter sur la couche barrière AlGaIn ultra fine sans l'endommager ni la

consommer au risque de détériorer les performances électriques du HEMT, notamment la résistance, le courant de fuite et la stabilité et durabilité de la grille. Par conséquent, le développement et l'optimisation des procédés de fabrication de la grille pour le transistor HEMT et ses études profondes sont donc requis pour l'amélioration des dispositifs d'électronique de puissance. Cela constitue l'objectif principal de ma thèse.

6. Principe de la gravure plasma

La section précédente a démontré que la réalisation de l'ouverture dans la couche cap SiN pour la fabrication de grille constitue une étape cruciale dans la fabrication du transistor HEMT AlGaIn/GaN. Pour accomplir cette opération, différentes techniques de gravure sont disponibles. Habituellement, en nano-fabrication, on privilégie la gravure par plasma (également appelé gravure sèche).

6.1. Les plasmas froids

Le plasma est le quatrième état de la matière. Il est défini comme un gaz ionisé électriquement neutre contenant des électrons libres, des ions positifs, des ions négatifs et des neutres (cf. [Figure I.14](#)). Le plasma peut être classé en deux grandes familles :

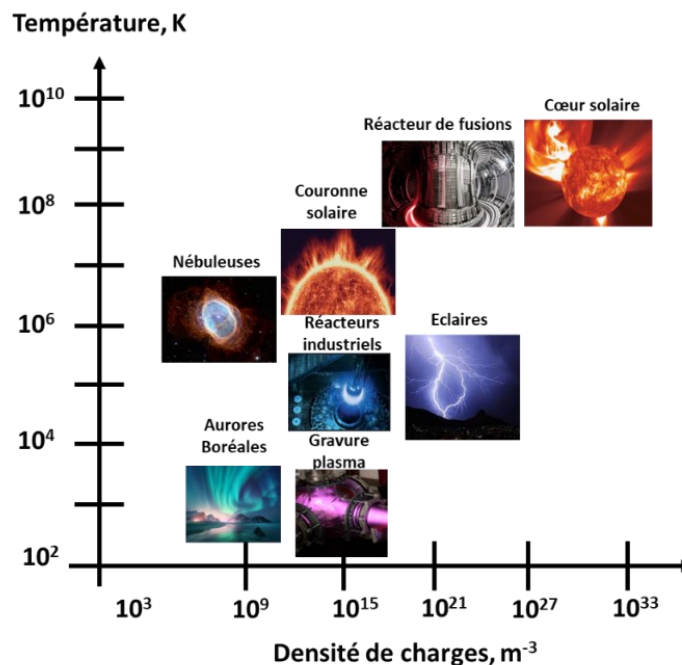


Figure I.14 : La densité de charges (n_s) et la température (K) des différents types de plasma.

-
1. Le plasma entièrement ionisé, où les ions et les électrons sont proches de l'équilibre thermique, est appelé plasma chaud.
 2. Le plasma faiblement ionisé, fonctionnant en non-équilibre, est appelé plasma froid. Dans l'industrie des semi-conducteurs, nous utilisons les plasmas froids pour les procédés de gravure plasma.

Les plasmas froids sont généralement générés en appliquant un champ électrique extérieur à un gaz confiné dans un réacteur à basse pression (typiquement entre 1 mTorr et plusieurs Torr). Ce champ électrique est déterminé par la configuration de la source plasma, laquelle est constituée d'une antenne (plasma à couplage inductive) ou d'une électrode (plasma à couplage capacitif) et d'un générateur qui fournit l'énergie nécessaire pour exciter les électrons. L'application de puissance électrique du générateur à l'antenne (ou électrode) génère un champ électromagnétique dans le milieu gazeux, permettant ainsi aux électrons libres d'absorber l'énergie. Même si le gaz est initialement quasi-neutre avec une faible densité d'électrons, la présence du champ électrique les accélère à des énergies pouvant atteindre jusqu'à 10 eV. Sous l'effet de cette énergie cinétique élevée, ces électrons subissent des collisions, à la fois élastiques et inélastiques, avec les atomes ou molécules neutres du gaz. Lors de certaines de ces collisions, si l'électron possède une énergie suffisante, il peut ioniser les entités neutres, générant ainsi davantage d'électrons et d'ions. Ce procédé d'ionisation est essentiel pour initier et maintenir le plasma. Pour exister, le plasma doit satisfaire les conditions suivantes :

1. La quasi-neutralité du plasma. Donc le nombre de particules chargées positivement est égal au nombre de particules chargées négativement : $n_e = n_i$.
2. La longueur de Debye λ_D doit être très inférieure à la dimension du système considéré.

Une caractéristique importante du plasma est la quasi-neutralité électrique. Au bord du plasma, les espèces chargées peuvent se recombiner au contact des parois. Les flux d'électrons et d'ions perdus sont :

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_e \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} \quad (\text{I-15})$$

$$\Gamma_i = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}} \quad (\text{I-16})$$

Où Γ_e et Γ_i sont le flux d'électrons et d'ions respectivement; m_e et m_i ce sont les masses des électrons et des ions, respectivement; T_e et T_i sont les températures électronique et ionique respectivement.

En prenant en compte que les électrons ont une température plus élevée que les ions et en même temps une masse beaucoup plus petite, la vitesse thermique des électrons est beaucoup plus élevée que la vitesse thermique des ions. Par conséquent, le flux d'électrons perdus dans le plasma est beaucoup plus élevé que le flux d'ions positifs. Donc, le plasma a tendance à perdre ses électrons beaucoup plus rapidement que ses ions. Cependant, l'existence de deux différents flux dans le plasma est impossible car c'est contredire au principe fondamental du plasma, sa quasi-neutralité. Par conséquent, chaque fois qu'un plasma entre en contact avec une surface, il y a la création d'une zone de charge espace, appelée aussi la gaine. La gaine est formée pour s'assurer que le plasma reste électriquement neutre. La [Figure I.15](#) schématise la création d'une gaine dans un réacteur plasma.

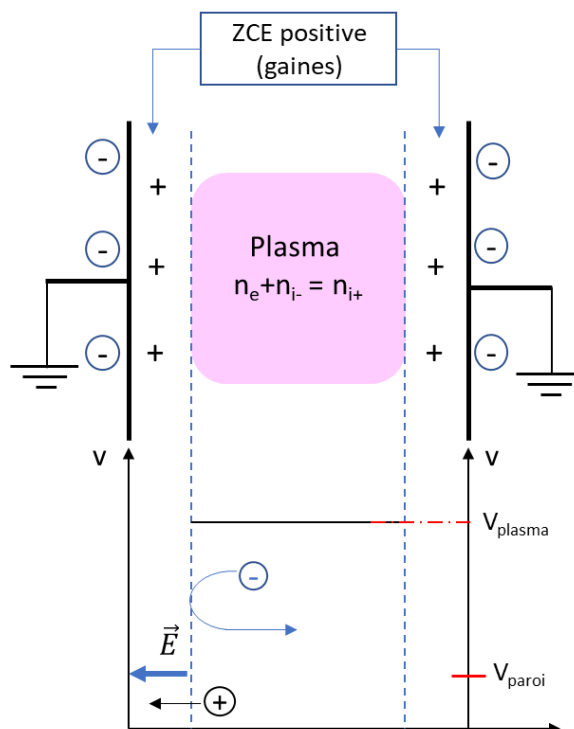


Figure I.15 : Représentation schématique de la formation de la gaine (zone de charge d'espace) dans le réacteur plasma.

La gaine confine les électrons chauds dans le plasma pour assurer les flux d'ions et d'électrons égaux. Pour confiner les électrons, le plasma se porte à un potentiel positif appelé potentiel plasma. Par conséquent, la gaine repousse les électrons et attire les ions. Les ions subissent une accélération à cause du champ électrique formé à l'intérieur des gaines, entraînant un bombardement de la surface. Les ions arrivent en lisière de gaine avec une vitesse dirigée (appelée vitesse de Bohm U_B), ce qui assure la direction des ions. Ce principe est utilisé dans les différents procédés de traitement de surface et particulièrement en gravure.

6.2. Mécanismes de gravure

La gravure par plasma s'appuie sur deux mécanismes principaux. Le premier est de nature chimique, effectué par les radicaux, qui sont des particules électriquement neutres. Ces radicaux proviennent de la dissociation des molécules gazeuses au sein du plasma. Une fois formés, ils diffusent jusqu'à la surface et y réagissent chimiquement. Toutefois, cette réaction chimique entre les radicaux et la surface n'aura lieu que si elle est thermodynamiquement favorable, garantissant ainsi une certaine sélectivité dans le processus. Cette gravure chimique est isotrope, c'est-à-dire que sa vitesse est identique quelle que soit la direction. Sa cadence sera déterminée soit par la vitesse de la réaction chimique, soit par celle de l'absorption/désorption des radicaux et des produits de réaction.

Le deuxième aspect est physique et est effectué par les ions chargés positivement. Grâce à l'application d'un potentiel au substrat, il y a une accélération des ions vers la surface du substrat qui induit le bombardement ionique. Ce bombardement provoque la génération de collisions en cascade dans le matériau et mène à l'éjection d'un atome de la surface. Ceci a pour conséquence la pulvérisation de la surface. La vitesse de la gravure est dépendante de la direction car la gravure physique est anisotrope. Cependant, cette gravure n'est pas sélective. Le rendement de pulvérisation Y est décrit par la formule suivante :

$$Y = A(\sqrt{E_i} - \sqrt{E_{seuil}}) \quad (I-17)$$

Où A un facteur dépendant de l'angle des ions incidents, E_i l'énergie des ions et E_{seuil} l'énergie nécessaire pour pulvériser, dépendante du matériau cible et de l'ion incident. Si l'énergie de l'ion incident est inférieure à l'énergie seuil, l'ion ne peut pas pulvériser le

matériau. Cependant, cet ion incident peut participer à d'autres mécanismes de la gravure comme la désorption de produits de gravure.

Pendant la gravure par plasma les aspects physiques et chimiques sont dans la synergie. La pulvérisation de la surface par le bombardement ionique induit les ruptures de liaisons dans le matériau. Ces ruptures vont à leur tour favoriser la réaction chimique avec les radicaux et la désorption des produits de la réaction. Pour la première fois, le mécanisme de synergie est décrit par Coburn et Winters [21]. Les auteurs ont démontré que l'utilisation d'aspect chimique (présenté par gaz XeF_2) avec l'aspect physique (présenté par le bombardement ionique d'ions d' Ar^+) en même temps pendant la gravure de silicium permet d'avoir la vitesse de la gravure plus importante que dans le cas de leur utilisation séparée (cf. Figure I.16).

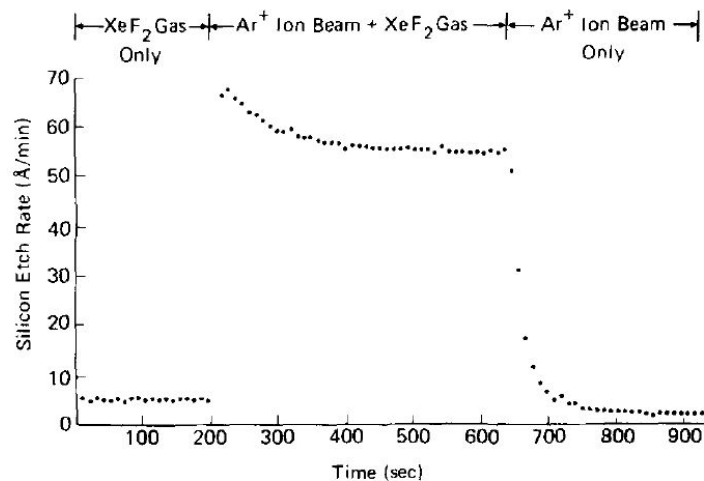


Figure I.16: Effet de synergie entre la gravure chimique et la gravure physique pendant la gravure du silicium [21].

6.3. Principaux critères d'un procédé de gravure plasma

Dans le cadre de la fabrication de la grille d'un MOS-HEMT à base d'hétérostructure AlGaN/GaN, le procédé de gravure par plasma doit répondre aux exigences suivantes :

6.3.1. Sélectivité

Pendant l'étape de la gravure, il faut retirer une couche du matériau sans avoir touché l'autre couche. La sélectivité est le rapport entre les vitesses de la gravure de deux couches différentes. Dans le cas de la fabrication d'une grille pour transistor HEMT, il faut graver la

couche de SiN sélectivement vis-à-vis d'une couche AlGaN. La sélectivité est décrite par la formule suivante :

$$S = \frac{V_{SiN}}{V_{AlGaN}} \quad (\text{I-18})$$

Étant donné que l'épaisseur de la couche AlGaN dans notre architecture est seulement de quelques nanomètres, la sélectivité est un paramètre crucial pour effectuer la gravure par plasma. Ceci a pour conséquence le besoin d'obtenir une valeur de la sélectivité la plus grande possible pour bien minimiser l'épaisseur de la couche AlGaN consommé.

6.3.2. Anisotropie

La gravure plasma anisotrope désigne un procédé dans lequel la vitesse de gravure dans une direction est nettement supérieure à la vitesse de gravure dans d'autres directions. Appliquée à la micro et nano-fabrication, cette anisotropie permet de créer des structures avec des parois verticales, contrairement à la gravure isotrope, qui attaque uniformément dans toutes les directions et produit des profils avec sous-gravure latérale très importante (cf. Figure I.17). L'anisotropie est décrite par la relation suivante :

$$A = 1 - \frac{V_{\text{latérale}}}{V_{\text{verticale}}} \quad (\text{I-19})$$

Où $V_{\text{latérale}}$ est la vitesse de gravure latérale et $V_{\text{verticale}}$ est la vitesse de gravure verticale. Une anisotropie de la gravure parfaite correspond à une vitesse de gravure latérale égale à zéro.

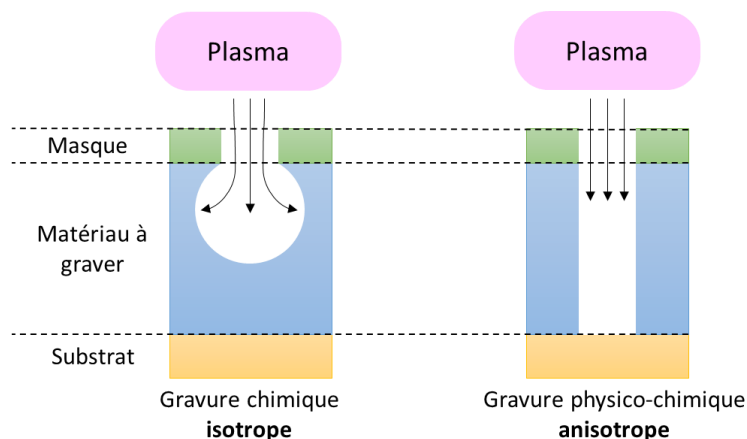


Figure I.17 : Schéma d'une gravure isotrope à gauche et d'une gravure anisotrope à droite.

Pour la fabrication des transistors HEMT, nous chercherons à obtenir une gravure plutôt anisotrope mais ce n'est pas le principal critère.

6.3.3. Uniformité macroscopique et microscopique

Au niveau macroscopique, la gravure doit être uniforme sur l'ensemble du substrat. Dans le cas contraire, cela peut causer des inhomogénéités entre le centre et le bord de la plaque pendant la gravure ainsi que le changement de sa vitesse en fonction du taux d'ouverture. Cette uniformité est cruciale pour les applications industrielles.

Au niveau microscopique, deux types d'effets peuvent poser des problèmes d'uniformité. Le premier est l'effet nommé ARDE (*Aspect ratio dependent etching*) qui est causé par les variations locales de la vitesse de la gravure en fonction du facteur de forme des motifs [22]. Le deuxième effet problématique s'appelle « *microloading* ». Il décrit la dépendance locale de la vitesse de la gravure en fonction de la densité des structures à graver [23]. À partir de cela, il y a des variations de la vitesse de gravure en fonction de la densité des structures.

6.3.4. Reproductibilité

Afin d'assurer un procédé de fabrication fiable, la gravure par plasma doit être reproductible. La répétabilité d'une plaque à l'autre est indispensable pour des résultats constants et fiables. Dans le réacteur, le plasma interagit intensivement non seulement avec la plaque, mais aussi avec les parois du réacteur. Cette interaction peut induire une dérive du procédé si la composition des parois varie d'une étape à l'autre. Par ailleurs, un nettoyage régulier et méticuleux du réacteur est essentiel pour éviter toute contamination et garantir la reproductibilité du procédé [24], [25].

6.3.5. Dommages induits par le plasma

Bien que la gravure plasma soit largement utilisée en micro/nano-fabrication, elle se révèle moins adaptée pour des couches extrêmement fines, de l'ordre de quelques nanomètres. En règle générale, les dommages induits par le plasma (PID) sont classés en trois catégories distinctes en fonction de leur mécanisme de génération (cf. [Figure I.18](#)) : les dommages physiques, les dommages dus à la charge et les dommages dus aux radiations [26].

En ce que concerne les dommages physiques, Eriguchi et al [26], [27], en se basant sur l'exemple du Si, ont décrit le mécanisme de dommages physiques induits pendant la

gravure plasma, qui surviennent en raison du bombardement d'ions à haute énergie sur les surfaces des matériaux. Ce bombardement engendre différents types de défauts dans le Si (cf. Figure I.18 (A)), tels que les lacunes de Si, les atomes de Si déplacés et les liaisons pendantes, contribuant ainsi à la formation d'une couche endommagée sous la surface du matériau. Ces défauts entraînent la formation d'une couche endommagée sous la surface, accompagnée de défauts localisés. Ce phénomène s'avère être un problème majeur dans le contexte de la miniaturisation continue des MOS-FET. Les dommages ne diminuent pas proportionnellement avec les dimensions du dispositif. Lors de l'utilisation de couches très fines, ces dommages peuvent représenter plus de 50% de l'épaisseur nominale de la couche, compromettant ainsi l'intégrité et la performance des dispositifs. Ce dommage dépend de propriétés fondamentales du plasma (notamment de flux et d'énergie des ions).

Le deuxième mécanisme déterminé par Eriguchi et al. [26], [27] concerne les dommages induits par la charge du plasma qui impacte principalement la fiabilité des diélectriques de grille dans les MOS-FET. Ils sont causés par le courant de conduction du plasma qui s'écoule dans ces diélectriques de grille, facilitant la rupture diélectrique. Il existe deux variations de ce type d'endommagement : le premier type implique un courant constant pénétrant dans les diélectriques de la grille sous l'influence de la puissance de polarisation (W_{bias}) appliqué; le second type se caractérise par une injection de charge transitoire, due à une décharge électrostatique, qui se produit pendant l'étape de déclantage (dechuck) des plaques ou sur les bords des plaques pendant les étapes de gravure plasma [26], [27]. L'exposition des couches minces de semi-conducteur au plasma chargé entraîne l'accumulation de liaisons pendantes et la création de défauts volumiques au sein de la couche, causées par les courants induits par le plasma. Ceci a pour conséquence de réduire la fiabilité ainsi que la longévité du matériau diélectrique, pouvant aller jusqu'à provoquer sa défaillance complète ou un claquage catastrophique [26], [26].

Le troisième mécanisme déterminé par Eriguchi et al. [26], [27] concerne les dommages causés par les rayonnements, principalement attribués à deux mécanismes critiques : la charge induite par l'irradiation ultraviolette (UV) et la génération de défauts par l'ionisation.

- Chargement induit par l'irradiation UV (mécanisme de photoconduction) : l'exposition au rayonnement ultraviolet (UV) entraîne l'induction d'une charge dans les matériaux, un phénomène principalement induit par le mécanisme de photoconduction.

- Génération de défauts par ionisation : les photons à haute énergie provenant des sources plasma engendrent des défauts dans les matériaux par ionisation, notamment via le mécanisme de rupture de liaisons au sein du matériau. Ce processus implique la création de paires électron-trou, où des photons à haute énergie entraînent la libération d'électrons des atomes, créant ainsi des régions ou des "pièges" où les charges électroniques peuvent s'accumuler.

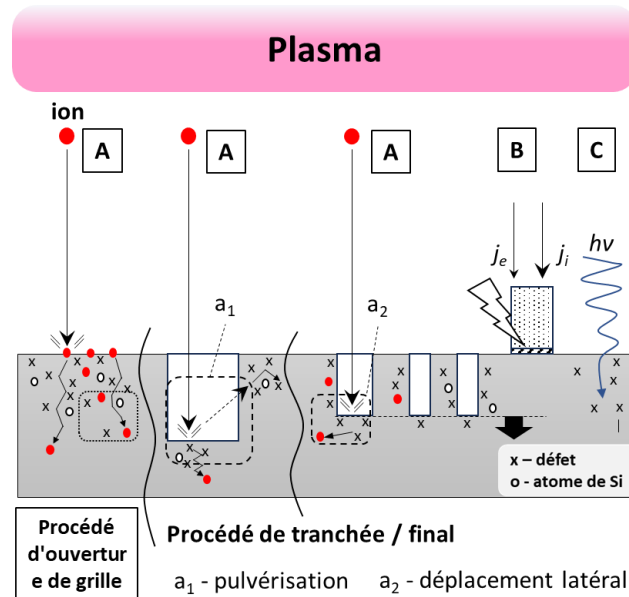


Figure I.18 : Illustrations des mécanismes PID au cours de procédé de gravure plasma pour la fabrication « front-end-of-line (FEOL) ». Adapté de [26].

7. État de l'art sur gravure de la couche SiN pour fabrication MIS-HEMT

7.1. Choix de la chimie pour la gravure

La sélection de la chimie des plasmas se fait en tenant compte de la réactivité des espèces présentes, telles que les radicaux neutres, qui engagent des réactions à la surface des matériaux, conduisant à la libération de sous-produits volatils. Pour réaliser une gravure plasma du SiN sélective tout en préservant la stœchiométrie de la couche AlGaIn, il est crucial de choisir une chimie qui induira la formation de produits volatils avec le matériau à graver (dans ce cas, le SiN) et non volatils avec le matériau à conserver (ici, AlGaIn). Pour ce faire, il est nécessaire d'analyser les points d'ébullition des différentes substances qui

peuvent se former lorsque les matériaux sont exposés aux plasmas fréquemment utilisés pour la gravure de la couche SiN en microélectronique. Ces plasmas sont généralement à base de fluor, chlore, brome ou hydrogène.

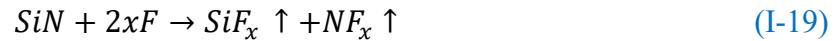
Tableau I.2 : Points d'ébullition des sous-produits à base de silicium (Si), de gallium (Ga), et d'aluminium (Al) à pression atmosphérique [28].

| Élément | Points d'ébullition, °C | | | |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | Chlorure | Bromure | Fluorure | Hydruure |
| Ga | <i>GaCl₃</i> 201°C | <i>GaBr₃</i> 279°C | <i>GaF₃</i> >1000°C | <i>GaH₃</i> 0°C |
| Al | <i>AlCl₃</i> 180°C | <i>AlBr₃</i> 255°C | <i>AlF₃</i> 1276°C | <i>AlH₃</i> >150°C |
| Si | <i>SiCl₄</i> 57°C | <i>SiBr₄</i> 154°C | <i>SiF₄</i> -86°C | <i>SiH₄</i> -112°C |
| N | <i>NCl₃</i> 71°C | <i>NBr₃</i> — | <i>NF₃</i> -129°C | <i>NH₃</i> -34°C |

Comme illustré dans le [Tableau I.2](#), les éléments Si et N créent des sous-produits volatils avec toutes ces chimies du plasma dans une gamme de températures adaptée au réacteur de gravure. Toutefois, les éléments Al et Ga ne génèrent pas de sous-produits volatils en présence de la chimie fluorée aux températures opérationnelles du réacteur. Par conséquent, l'utilisation de cette chimie se révèle idéale lorsqu'une sélectivité extrêmement élevée est requise, voire quasi-absolue, afin de procéder à la gravure de la couche SiN sans surgraver la couche barrière AlGaN.

7.2. État de l'art de la gravure du SiN en chimie fluorée

De nombreux gaz à base de fluor (SF₆, CF₄, et CHF₃ etc.) sont utilisés depuis les années 1980 pour graver la couche de SiN [21], [29], [30]. Le mécanisme de gravure du nitrure de silicium par la chimie du fluor commence par l'excitation des gaz contenant du fluor dans le plasma. Lorsque ces gaz sont excités, ils se dissocient en une série d'espèces réactives, parmi lesquelles les radicaux et les ions fluor se distinguent par leur rôle significatif dans le processus de gravure. Ces entités fluorées entrent ensuite en contact avec la surface du SiN et déclenchent des réactions chimiques. Elles rompent les liaisons Si-N, ce qui entraîne les réactions de gravure primaires qui peuvent être décrites par la formule :



Les produit SiF_x et NF_x se caractérisent par leur volatilité. Ces composés volatils sont ensuite expulsés du substrat, ce qui facilite la gravure de la couche de nitrure de silicium.

En outre, un aspect physique contribue également au mécanisme de gravure. Il s'agit d'un bombardement ionique qui pulvérise physiquement la matière de la surface de la couche SiN , en complément du processus de gravure chimique. Cet aspect physique devient prédominant dans des conditions spécifiques, conférant une directionnalité ou une anisotropie au procédé de gravure.

De plus, dans certains cas spécifiques, les hydro/fluorocarbonés ($\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$) ou C_xF_y peuvent être ajoutés durant le processus de gravure pour optimiser les sélectivités de gravure entre différents matériaux, tels que SiN versus SiO_2 ou Si . Ces polymères ont tendance à se déposer sur les parois latérales des structures gravées, modifiant ainsi le profil de gravure et influençant la sélectivité du procédé.

7.2.1. Plasma fluorocarboné

Le mécanisme de gravure de la couche SiN par le plasma fluorocarboné est illustré sur la [Figure I.19](#). Contrairement au plasma purement à base de fluor (par exemple SF_6), après l'allumage du plasma à base de fluorocarbone, une couche de passivation de type C_xF_y se dépose sur la surface de la couche SiN . L'épaisseur de cette couche dépend de la pression, du flux de gaz ainsi que du ratio de C/F dans le gaz (plus il y a de C dans le gaz, plus la vitesse de déposition est élevée) [31], [32]. Au-delà d'une certaine épaisseur de la couche C_xF_y , aucune gravure ne se produit en raison de la limitation de la diffusion des espèces réactives en profondeur et de la limitation de la diffusion des sous-produits volatils vers surface.

Lorsqu'une polarisation (W_{bias}) est appliquée au substrat, un bombardement ionique plus énergétique a lieu, rompant les liaisons dans la couche C_xF_y déposée, et libérant du fluor, un agent de gravure. Ce fluor est capable de graver à la fois la couche C_xF_y et le SiN , formant des produits volatils tels que CF_x et SiF_x . De plus, des radicaux libres de fluor atomique peuvent également se former suite aux impacts ioniques, que ce soit dans la couche de passivation C_xF_y ou à partir du flux d'espèces en phase gazeuse. En plus de produire du fluor, le bombardement ionique apporte de l'énergie, facilitant ainsi la gravure du SiN par la

pulvérisation de la couche de fluorocarbure. Par ailleurs, le bombardement ionique contribue à la rupture des liaisons Si-N, générant des sites actifs sur la surface du SiN où les radicaux C_xF_y peuvent s'adsorber, favorisant ainsi le dépôt de la couche C_xF_y .

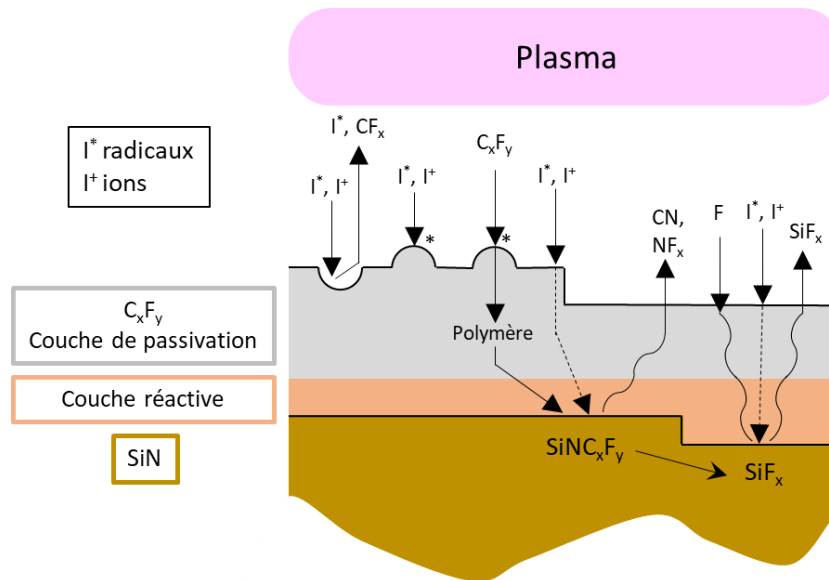


Figure I.19 : Mécanisme de gravure de la couche SiN dans des plasmas à base de fluorocarbure. Adapté de [30].

Au fur et à mesure que l'énergie des ions augmente, la couche de fluorocarbure (C_xF_y) s'amincit, permettant aux ions de pénétrer jusqu'à la surface de la couche SiN, ce qui favorise sa gravure par les atomes de fluor. Une certaine énergie ionique et concentration de fluor assurent un équilibre entre le dépôt et la gravure de la couche de passivation, permettant ainsi la formation d'un film de C_xF_y constant dans le temps. La gravure du SiN continue à travers cette couche C_xF_y grâce au mécanisme de diffusion des espèces réactives et des ions énergétiques vers la surface.

La vitesse de gravure (ER) dépend à la fois de l'épaisseur de la couche de passivation C_xF_y et de la concentration de fluor à la surface du SiN. Autrement dit, une couche C_xF_y plus épaisse entrave la diffusion des espèces réactives vers la surface du SiN et disperse davantage l'énergie délivrée à cette surface par le bombardement ionique. Ce phénomène restreint la réaction chimique du fait de la diffusion limitée du fluor à travers cette couche de passivation. En conséquence, la gravure du SiN par la chimie fluorocarbonée se traduit par un équilibre entre le dépôt de la couche et le processus de gravure en lui-même. De plus, il est essentiel de mentionner que lors de l'utilisation d'un plasma à base

d'hydro/fluorocarbonés ($C_xH_yF_z$), on ne forme pas uniquement des espèces volatiles de type SiF_x et NF_x , mais aussi des composés tels que CN_x , NH_x et SiH_x

7.3. Le concept *Smart Etch* pour la gravure du SiN

En 2014, Posseme et al. [33] ont introduit une méthode innovante, désignée sous le nom de « *Smart Etch* », permettant de graver de manière anisotrope des couches minces de SiN sans causer de dommages. Cette approche, basée sur un procédé en deux étapes, a été spécifiquement développée pour graver des espaceurs de grille en nitrure de silicium. Le *Smart Etch* est une variante de la gravure Atomic Layer Etching (ALE). La méthode de *Smart Etch* consiste en deux étapes séquentielles. Le fonctionnement du procédé *Smart Etch* est schématisé sur la Figure I.20. Premièrement, la couche de SiN est modifiée par l'implantation des ions légers tels qu'hydrogène ou hélium dans la couche à graver. La profondeur de cette modification est contrôlée par l'énergie, le flux de ces ions ainsi que à la temp d'exposition au plasma. Deuxièmement, un retrait sélectif du matériau modifié par rapport au matériau non modifié s'effectue par la voie d'une gravure purement chimique (en utilisant la solution à base d'acide fluorhydrique HF).

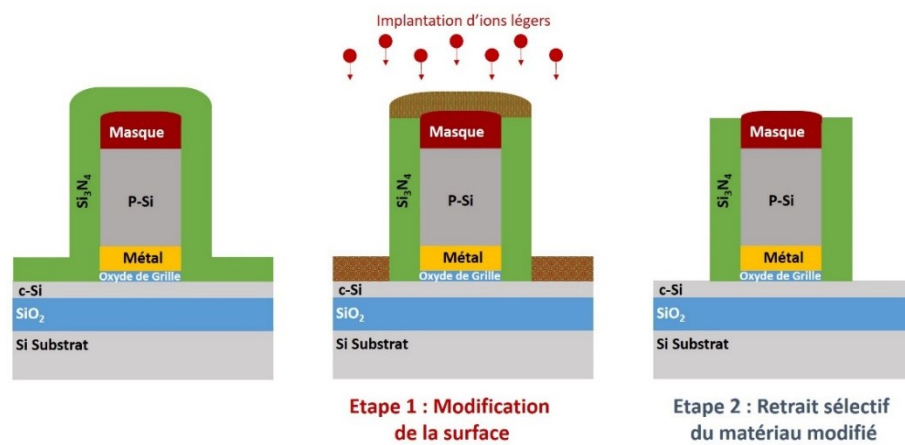


Figure I.20 : Schéma de principe du procédé de gravure *Smart Etch* [34].

En 2016, Posseme et al. [35] ont étudié l'élimination de la couche modifiée de nitrure de silicium par un procédé sec à base d'un plasma post-décharge de $NH_3/NF_3/He$ suivi d'une étape de recuit ou d'un nettoyage humide.

Nous avons utilisé cette approche dans ma thèse en comparaison avec l'approche de gravure conventionnelle à base de plasma fluore

8. État de l'art sur les dommages induits dans la couche barrière AlGaN par la gravure plasma.

8.1.1. Dommages physiques sur la couche barrière AlGaN

L'un des principaux défis de cette technique est le risque d'endommager la surface du matériau en raison du bombardement ionique [20], [36], [37]. Cet effet peut entraîner une dégradation des matériaux, se manifestant notamment par une amorphisation des couches cristallines.

Comme il est mentionné dans les travaux scientifiques [36], [38]–[40] le bombardement par plasma durant la gravure de la couche barrière AlGaN peut réduire la qualité de la surface en augmentant sa rugosité. Ces dégradations induisent une détérioration significative de la mobilité des électrons dans le canal 2DEG [36], [38]–[40]. En plus, le bombardement ionique de la couche AlGaN peut diminuer la densité d'électrons dans le canal 2DEG. Par conséquent, l'augmentation de la résistance feuilletée R_{sheet} a lieu, ce qui entraîne une détérioration des performances du transistor [40], [41]. En outre, le bombardement ionique peut dégrader la cristallinité de la couche barrière AlGaN [41]. Ceci a pour conséquence le changement des contraintes mécaniques et piézoélectriques qui impactent les propriétés du canal 2DEG [42]–[44].

8.1.2. Modifications stœchiométriques de la couche barrière AlGaN

Pendant l'étape de la gravure, il est possible de graver préférentiellement certains éléments du matériau si c'est un alliage, ce qui a pour conséquence une perte de la stœchiométrie. Comme présenté précédemment, une perte de la stœchiométrie de la couche barrière AlGaN peut causer la dégradation de propriétés électriques. Dans le cadre de cette thèse, nous chercherons à préserver au mieux la stœchiométrie de notre matériau.

En effet, Linkohr [42] et Kawakami [45] ont démontré dans leurs travaux que, pendant l'exposition de la surface de la couche AlGaN au plasma, il y a aussi une gravure préférentielle de l'azote. Le degré de la déplétion en azote dépend de l'énergie, du flux et de la masse des ions. Ils ont découvert aussi qu'une incorporation des atomes au sein de l'hétérostructure se produit, ce qui à son tour peut dégrader les propriétés du transport d'électrons [42], [45]. De plus, en fonction de la chimie utilisée on peut avoir différentes modifications de la surface de la couche AlGaN. En utilisant le plasma à base de

fluorocarbones, il y a une grande quantité d'ions de fluor négatifs incorporés dans la surface ainsi que la formation de fluorures, tels que AlF_x et GaF_x . De plus, durant l'exposition de la surface à un plasma fluorocarboné, un dépôt d'une couche de polymère (C_xF_y) se produit. Lorsqu'on utilise la chimie à base de SF_6 , la surface est également modifiée par les ions de fluorure et de sulfure [46].

Les modifications stœchiométriques, des impuretés ou des défauts dans le réseau cristallin sur la surface vont modifier le potentiel de la surface de la couche AlGaN. Comme résultat, cela entraîne la création de pièges qui mèneront aux modifications des propriétés électriques du transistor HEMT [5], [42], [43].

8.1.3. Impact d'hydrogéné sur la couche barrière AlGaN

L'hydrogène peut avoir un effet positif ainsi que négatif sur les performances électriques du HEMT. La sensibilité des dispositifs HEMT à base de GaN à la présence d'hydrogène s'explique par plusieurs facteurs :

1. L'hydrogène, qui pénètre dans la couche AlGaN peut modifier les propriétés électriques en interagissant avec les défauts du réseau cristallin, les dopants ou les liaisons chimiques. En outre, il est important de noter que notre couche barrière AlGaN est extrêmement mince (6 nm) et que le canal 2DEG est situé à l'interface AlGaN/GaN. Par conséquent, une quantité non négligeable d'hydrogène peut se diffuser jusqu'au canal et capturer les électrons, réduisant ainsi la concentration du porteur de charges (n_s) [47].

2. L'hydrogène a une affinité particulière avec l'azote et peut former des complexes d'hydrogène-azote, comme H-NGa-H [47]. Ces complexes peuvent piéger les porteurs de charge et ainsi perturber la conductivité du matériau. Cela peut entraîner une diminution de la mobilité des électrons et une augmentation de la résistance du matériau, affectant ainsi les performances du dispositif HEMT [48]. Cependant, la formation de ces complexes peut présenter des avantages en passivant divers pièges et défauts, ce qui réduit le courant de fuite et augmente la tension de claquage [49].

3. L'hydrogène peut également influencer la stabilité et la fiabilité à long terme des dispositifs HEMT. Les ions hydrogène peuvent migrer au sein du dispositif sous l'effet de la chaleur, du rayonnement ou du champ électrique, ce qui peut modifier la distribution des pièges à charges et donc les caractéristiques du 2DEG au fil du temps [5]. Cette

instabilité thermique constitue le principal inconvénient qui limite l'utilisation de traitements à base d'hydrogène pour les transistors HEMT, qui sont auto-échauffants.

8.1.4. Changement de morphologie de la couche barrière AlGaN

Plusieurs travaux scientifiques ont démontré que la rugosité de surface sur la zone du canal a un impact négatif sur les performances électriques des transistors [36]. Dans le cadre de nos études, il est nécessaire d'obtenir la valeur de rugosité de la surface la plus faible possible.

9. Procédés post-gravure de restauration de la couche barrière AlGaN

Le traitement post-gravure, aussi appelé post-nettoyage, est essentiel après la gravure au plasma pour préparer et nettoyer la surface, éliminant résidus, impuretés et contaminations, en prévision des étapes suivantes de fabrication. Cette étape est cruciale dans la fabrication de transistors HEMT, influençant significativement les propriétés du dispositif [5], [50]–[53]. Il permet d'éliminer les espèces résiduelles et impuretés de la surface de la couche AlGaN, améliorant ainsi ses performances électriques en réduisant les états de surface et d'interface. De plus, il aide à réparer les dommages induits par la gravure au plasma, optimisant la composition, la stœchiométrie, la rugosité et la morphologie de la surface, et par conséquent, améliorant les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche AlGaN.

Différentes méthodes de post-traitement peuvent être utilisées : nettoyage chimique recuit thermique ou traitement plasma comme décrit ci-après. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients, et le choix de la méthode dépendra de l'application spécifique et des propriétés souhaitées de la couche AlGaN. Il est important de noter que le procédé de post-traitement doit être optimisé afin de minimiser les dommages supplémentaires et d'améliorer les propriétés souhaitées de la couche AlGaN.

9.1. Nettoyage chimique

Il est connu que dans le domaine de la fabrication microélectronique existent différents traitements de post-gravure. Ces traitements consistent à exposer le matériau au

différentes solutions chimiques telles que les acides (HCl, H₂SO₄, HF, BOE), les bases (KOH, NH₄OH, TMAH) et les solvants organiques (acétone, éthanol, IPA).

Généralement, dans le cas de matériaux III-N, on utilise les solvants organiques pour retirer les résidus à base de carbone [54], [55]. Ensuite, pour désoxyder ou retirer la couche modifiée de la surface de la couche barrière AlGaIn, on utilise les différentes solutions des hydroxydes (KOH, NH₄OH, TMAH, etc.) ou des acides (HCl, HF). Comme démontré dans certains travaux scientifiques [52], [56]–[58], les solutions contenant des ions OH⁻ ou Cl⁻ réagissent avec les atomes de Ga ou Al. Donc, quand il y a des défauts à la surface de la couche AlGaIn (oxydations ou modifications induites par la gravure de plasma), ces solutions retirent toutes les terminaisons Al et Ga.

9.2. Recuit thermique

Le recuit thermique sous l'atmosphère d'azote (N₂) est une méthode largement employée dans les filières de la microfabrication. D'un côté, le recuit thermique sous une atmosphère de N₂ peut être utilisé pour désorber les ions incarcérés dans le réseau cristallin du matériau. Par exemple, les ions de F à la surface de la couche AlGaIn [59]. D'un autre côté, ce recuit peut restaurer la qualité de la surface qui était endommagée pendant l'étape de la gravure par plasma [60]. Cet effet est démontré par différents groupes de chercheurs [61], [62]. Ils ont découvert qu'après le recuit thermique à une température allant jusqu'à 400 °C sous atmosphère d'azote (N₂), il y a une augmentation remarquable des tensions de claquage ainsi qu'une réduction des pièges sur la surface de la couche barrière AlGaIn. En outre, ils ont aussi démontré une amélioration de l'uniformité du dispositif, un ajustement des tensions de seuil et une réduction de fuite pour les transistors HEMTs après le procédé de recuit post-traitement [60], [62].

9.3. La restauration de la surface par plasma

Vu les points d'ébullition des différentes substances qui peuvent se former pendant l'exposition des matériaux aux plasmas (cf. [Tableau I.2](#)), on peut conclure que la stœchiométrie de la couche barrière AlGaIn à la surface sera modifiée, principalement en raison d'une déplétion en azote. Comme indiqué dans divers travaux scientifiques [55], [63]–[65], la réinjection de l'azote en surface est possible grâce aux traitements par plasma enrichis en azote, permettant ainsi de réduire cette déplétion

10. Les objectifs de la thèse

Le premier chapitre met en lumière les défis associés à l'évolution de l'électronique de puissance. Un choix stratégique significatif dans ce domaine réside dans la transition du Si vers des matériaux à large bande interdite tels que le GaN. L'adoption de cette nouvelle catégorie de matériaux ouvre la voie à la conception de transistors à haute mobilité électronique (HEMT), distincts grâce à leur canal de gaz bidimensionnel (2DEG), caractérisé par une mobilité et une densité électronique élevées, bénéfiques pour les dispositifs en question. Cependant, l'intégration de ces matériaux innovants exige l'élaboration de techniques de fabrication inédites et spécifiques, potentiellement divergentes de celles appliquées au silicium. En particulier, la fabrication de grilles pour les transistors MIS-HEMT est identifiée comme une étape délicate et critique, exerçant une influence prépondérante sur les propriétés des dispositifs HEMT. Les étapes de gravure, de nettoyage après gravure et de dépôt des couches diélectriques sont cruciales. Elles peuvent entraîner la dégradation des caractéristiques du 2DEG, principalement en raison de l'interaction du plasma avec la couche barrière AlGaN ultra-mince, qui est extrêmement sensible.

L'objectif de cette thèse est de développer et des procédés de gravure de la couche de cap SiN en évitant les endommagements de la surface d'une couche barrière AlGaN ultra-mince et de caractériser les dégradations probablement induits dans cette dernière. Dans ce travail j'ai étudié l'impact de différents procédés de gravure sur les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche barrière AlGaN, tout en établissant des corrélations entre ces propriétés.

La suite du manuscrit est ainsi organisée en cinq chapitres :

- ❖ **Chapitre II** — Présente une description détaillée des équipements de gravure, ainsi que les techniques et méthodologies employées pour la caractérisation du plasma et des matériaux utilisés au cours de cette thèse.
- ❖ **Chapitres III et IV** — Présentent les résultats des études analysant l'impact des procédés de gravure, tant conventionnels qu'alternatifs, de la couche de cap SiN sur les propriétés physico-chimiques de la couche barrière AlGaN d'un MOS-HEMT.
- ❖ **Chapitre V** — Présente les résultats des études analysant l'impact des traitements post-gravure sur les propriétés physico-chimiques de la couche barrière AlGaN d'un MOS-HEMT

- ❖ **Chapitre VI** – Présente l'étude d'impact des différents procédés de gravure ainsi que les traitements post-gravure sur les propriétés électriques de la couche barrière AlGaN d'un MOS-HEMT.

Chapitre II

Méthodologie et dispositifs expérimentaux

Ce chapitre vise à présenter les différentes méthodes et outils utilisés pour réaliser mon projet de thèse. Nous commencerons par introduire les équipements de gravure plasma ainsi que les diagnostics plasma correspondants. Par la suite, nous aborderons les méthodes de modélisation de la profondeur de pénétration des ions et nous décrirons les empilements de matériaux utilisés pour l'étude. Enfin, nous présenterons les techniques de caractérisation des matériaux, notamment XPS, AFM, MEB et le ToF-SIMS. Ces méthodes nous ont été essentielles pour analyser les surfaces de la couche AlGa_N après gravure, en termes de composition chimique, de rugosité, de morphologie et d'épaisseur.

1. Présentation des équipements de gravure plasma

Les procédés de gravure par plasma menés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés sur la plateforme de gravure CENTURA 300 mm d'*Applied Materials*[®] du laboratoire LTM (cf. [Figure II.1](#)). Cette plateforme comprend deux réacteurs de gravure : un réacteur *AdvantEdge*[™] *MESA*[™] de type ICP (*Inductively Coupled Plasma*) [66], [67] ainsi qu'un réacteur prototype équipé d'une source à plasma déporté (*Remote plasma source* RPS) et d'une chambre CCP [68]. Ces deux réacteurs sont reliés à une interface de transfert dotée de deux ports, permettant ainsi le chargement et le déchargement des boîtes FOUP (pour *Front Opening Unified Pods*) pouvant contenir jusqu'à 25 plaques de diamètre 300 mm chacun. De plus, la plateforme de gravure est directement reliée à une chambre d'analyse de surface équipée d'un spectromètre de photoélectrons X résolu en angle (AR-XPS) grâce à une chambre de transfert quasi *in-situ* (sous vide). Cette configuration permet le transfert d'échantillons immédiatement après la gravure, évitant ainsi toute exposition à l'air ambiant. La plateforme est également connectée à un module sas (ADIXEN) muni d'une valise PFEIFFER/ADIXEN, permettant le transport sous vide des substrats vers les divers équipements de caractérisation comme un module optique pour l'ellipsométrie et la spectroscopie Raman sous vide.

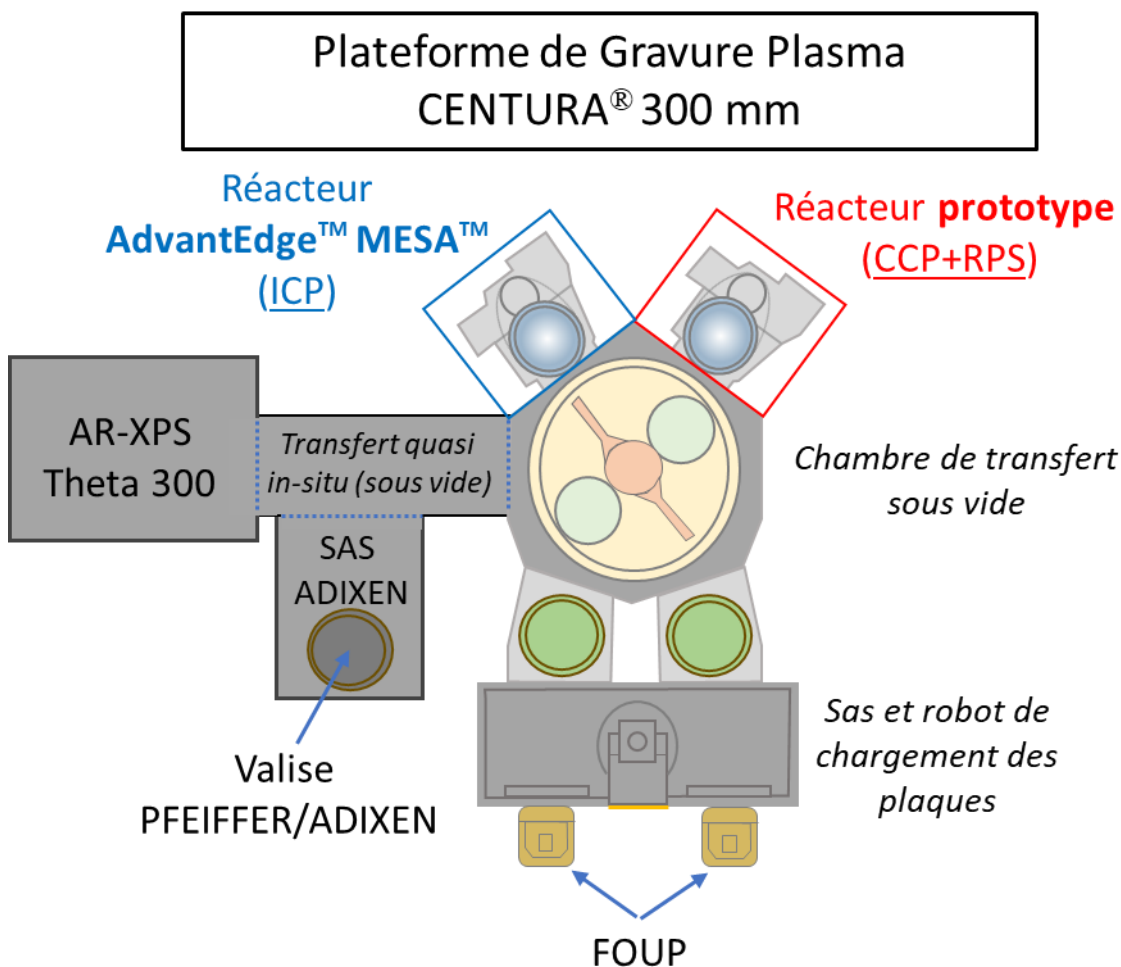


Figure II.1 : Schéma de la plateforme de gravure plasma Centura® 300 mm.

1.1. Réacteur ICP

La Figure II.2 montre le schéma de principe d'un réacteur Centura® AdvantEdge™ MESA™ à plasma à couplage inductif (ICP) Applied Materials®. Le plasma est créé par l'alimentation de la source inductive via une double bobine de radiofréquence (RF) et fonctionne à 13,56 MHz. La puissance RF injectée (W_{source}) va piloter la dissociation et l'ionisation du plasma. Le porte-substrat (*chuck*) peut être polarisé en RF à l'aide d'une seconde alimentation RF 13,56 MHz synchronisée avec l'alimentation de la source. La puissance injectée (W_{bias}) va piloter l'énergie des ions. De plus, ces deux générateurs ont été dotés du système *Pulsync™* permettant de moduler le plasma en impulsions courtes. Trois configurations distinctes permettent de moduler les puissances sources (W_{source}) et bias (W_{bias}) : de manière autonome (source pulsée ou bias pulsé), et en synchronisation totale (fréquence de pulse et rapport de cycle identiques pour les deux générateurs) ou en

synchronisation décalée (rapport de cycle divergents). La plage de fréquences de modulation s'étend de 500 Hz à 20 kHz, tandis que le rapport de cycle varie entre 10 % et 90 %.

Les parois intérieures de la chambre du réacteur sont recouvertes d'oxyde yttrium (Y_2O_3). La température des parois du réacteur est maintenue à l'aide d'une circulation d'un fluide thermostaté à 65 °C et la fenêtre en céramique sous l'antenne source (LID) est chauffée par une résistance à 80°C. La pression interne du réacteur est gérée par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire pour des pressions autour d'une centaine de mTorr et d'une pompe turbo-moléculaire pour des niveaux proches du mTorr. Ce réacteur est alimenté par les divers gaz notamment CF_4 , CHF_3 , SF_6 , HBr , $SiCl_4$, Cl_2 , BCl_3 , H_2 , He , C_4F_8 , O_2 , N_2 et Ar . Ces gaz sont introduits dans le partie supérieure de la chambre.

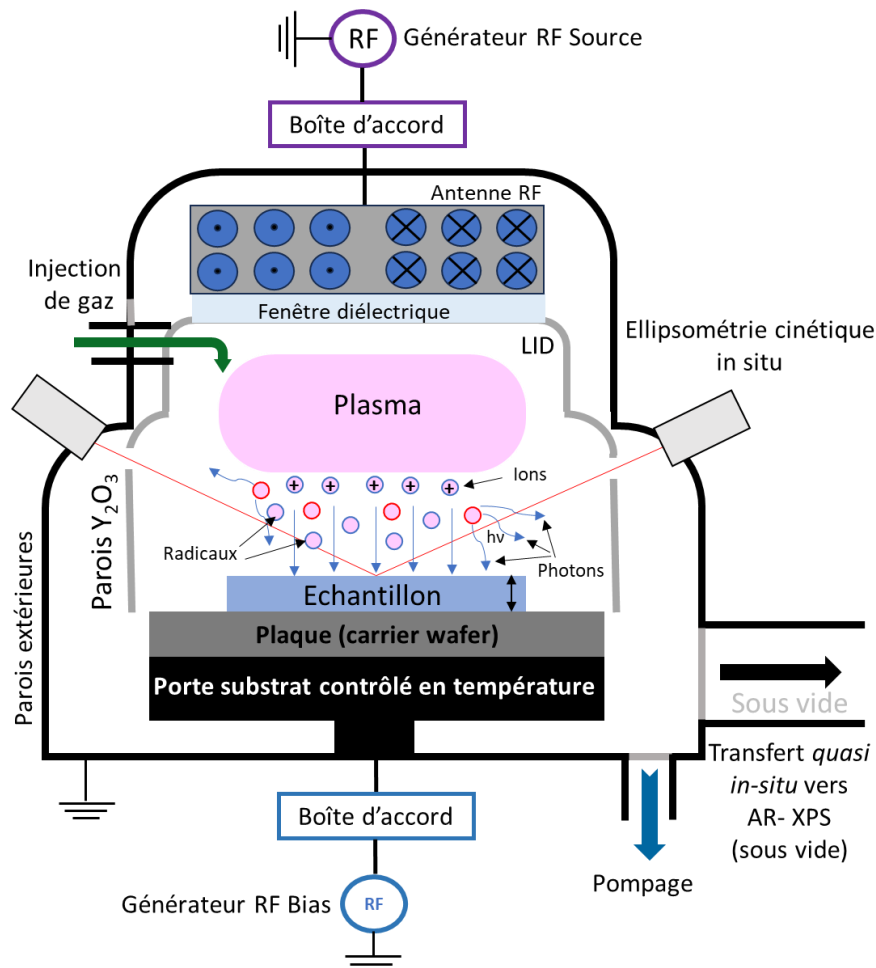


Figure II.2 : Schéma du réacteur ICP AdvantEdge™ MESA™.

La plaque est fixée à la cathode par un clampage électrostatique (*Electro-Static Chuck*). Ce *chuck* est capable de contrôler la température de manière indépendante dans deux zones distinctes : le centre et le bord. Cette flexibilité permet d'optimiser l'uniformité de

gravure en ajustant les températures cibles pour chaque zone. Pour garantir un contrôle précis de la température, le support est équipé d'un système de circulation de liquide à température régulée entre 15 et 40°C et une résistance dans la céramique dont la température peut être ajustée entre 20°C et 90°C. Toutes les expériences de gravure sont réalisées avec une température de *chuck* à 60 °C. De plus, la transmission thermique entre le *chuck* et substrat 300 mm (*carrier wafer*) est optimisée grâce à un flux d'hélium, dont la pression est modulable.

1.2. Réacteur prototype

Dans une partie de cette thèse (cf. Chapitre IV), nous utilisons un réacteur prototype conçu par *Applied Materials*[®]. Ce réacteur est doté de deux unités à couplage capacitif qui fonctionnent indépendamment l'une de l'autre. La [Figure II.3 \(a\)](#) et [\(b\)](#) illustre ce réacteur dans ses deux modes d'exploitation disponibles.

Durant le premier mode de fonctionnement (cf. [Figure II.3 \(a\)](#)), toutes les opérations s'effectuent dans la partie inférieure du réacteur où le générateur RF de 13,56 MHz est connecté au porte-substrat (*chuck*). Cette partie fonctionne comme un réacteur à couplage capacitif (CCP) [66], [67], avec une puissance maximale de 300 W.

En revanche, le deuxième mode de fonctionnement concerne la partie supérieure du réacteur, qui comprend une seconde unité CCP (avec un générateur RF de 13,56 MHz) (cf. [Figure II.3 \(b\)](#)). Celle-ci est séparée du substrat par un système de diffuseurs chauffé à 130°C (*showerheads*). L'utilisation de ces diffuseurs bloque efficacement les ions issus du plasma et les photons UV, tout en favorisant la diffusion homogène des espèces neutres (tels que les radicaux et les neutres) vers la partie inférieure du réacteur et, par conséquent, vers le substrat. Ce procédé permet une gravure exclusivement chimique par voie sèche. Cette partie du réacteur fonctionne comme une source de plasma post-décharge (*Remote Plasma Source*, RPS) [66], [68].

Ce réacteur peut fonctionner dans deux régimes de pressions différenciés grâce à la régulation de deux pompes distinctes : une pompe primaire se charge des ajustements de pression à l'échelle du torr (pour le fonctionnement en mode RPS), tandis qu'une pompe turbo-moléculaire permet d'atteindre des pressions au niveau du millitorr (mTorr) (pour le fonctionnement en mode CCP).

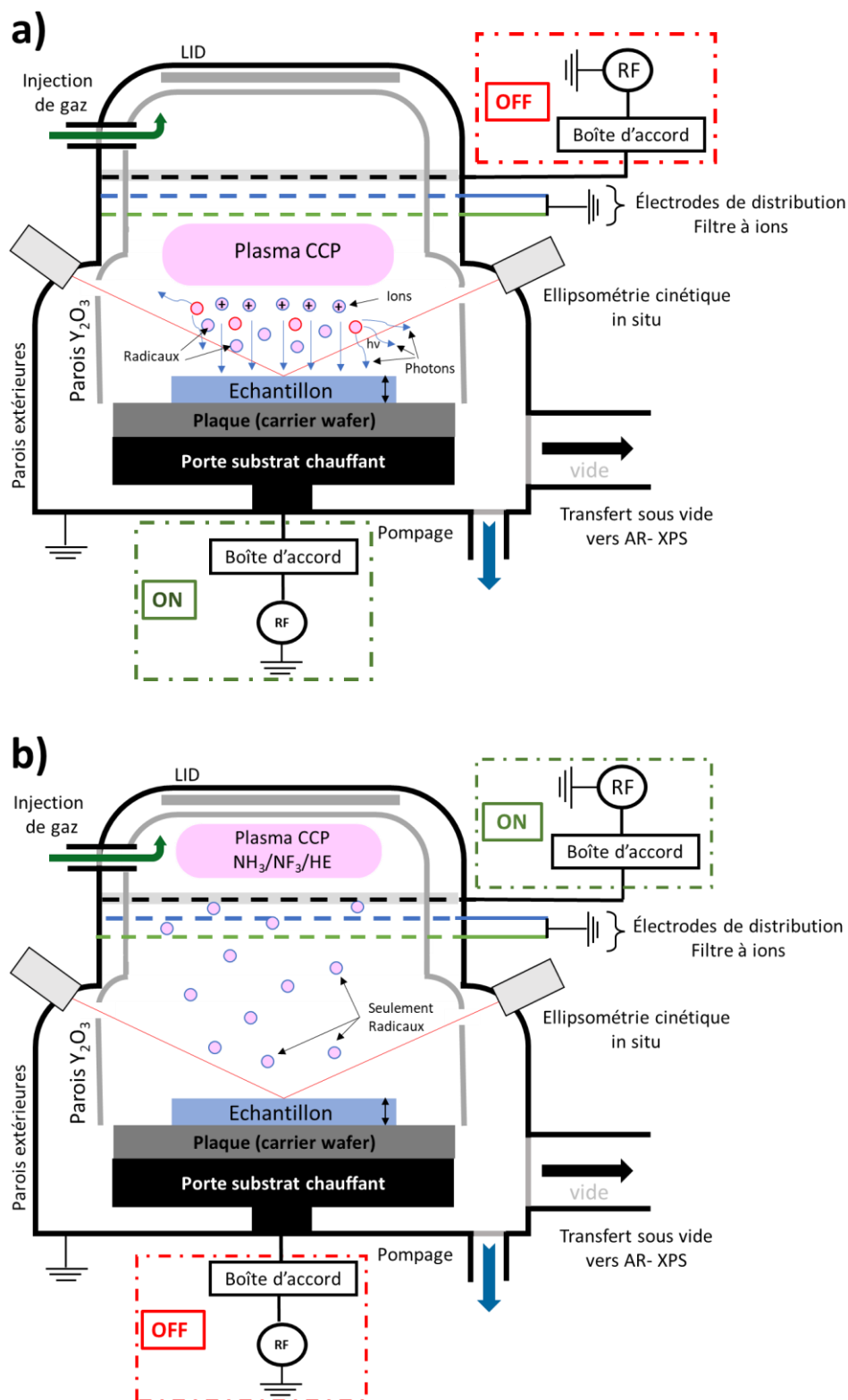


Figure II.3 : Schéma du réacteur prototype lors des différents modes de fonctionnement : (a) plasma CCP, et (b) plasma post-décharge RPS.

Une variété de gaz, incluant le CF_4 , NH_3 , NF_3 , H_2 , O_2 , N_2 , N_2O , He , et Ar sont acheminés vers le réacteur par le sommet de la chambre. Les parois de la chambre de gravure

sont conçues en oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et sont maintenues à une température constante de $80^\circ C$. En outre, un élément de chauffage additionnel est installé pour permettre au couvercle du réacteur (*Lid*) d'atteindre une température de $130^\circ C$. Quant au substrat, sa température est contrôlée grâce à la température du chuck ainsi que par un flux d'hélium face arrière. Cette méthode assure une gestion précise de la température du substrat qui peut varier de $60^\circ C$ à $250^\circ C$ (liquide thermostaté dans la cathode pouvant varier de 20 à $60^\circ C$ et une résistance dans le *chuck* en céramique).

1.3. Paramètres de contrôle disponibles pour le réacteur

Généralement, dans le réacteur de gravure, la gestion du plasma repose sur la modulation de plusieurs paramètres qui influencent conjointement sur ses propriétés et comportements. Dans tous les réacteurs utilisés dans cette thèse, il est possible de faire varier les différents paramètres, tels que la chimie du gaz, la puissance de la source et la puissance de polarisation (W_{bias}), les débits de gaz, la pression, la durée de la gravure, la température du réacteur et du porte-substrat (*chuck*), etc.

- La chimie des gaz utilisés est fondamentale pour contrôler la nature intrinsèque du plasma, permettant ainsi son adaptation à la gravure de divers matériaux. Ceci détermine et ajuste les interactions physico-chimiques impliquées dans le processus de modification de la matière.
- La puissance source W_{source} , qui représente l'énergie injectée pour initier le processus d'ionisation et maintenir le plasma, joue un rôle déterminant dans la régulation de la densité du plasma. Cette puissance influence directement la concentration des électrons, des ions et des radicaux libres présents au sein du plasma. Un apport énergétique plus significatif induit un plasma plus dense, plus ionisé ainsi que plus riche en espaces réactives.
- La puissance W_{bias} , qui représente la tension de polarisation appliquée au substrat pendant la gravure, qui permet de moduler l'accélération des ions positifs (l'énergie d'ions) vers la surface à graver de manière directionnelle, jouant un rôle prépondérant dans les procédés de gravure plasma anisotropes.
- La pression constitue un autre paramètre essentiel, modulant le nombre de molécules au sein de la chambre de gravure. Une modulation de la pression permet de contrôler le libre parcours moyen des électrons, contrôlant ainsi leur énergie cinétique et le taux des

collisions inélastique avec d'autres espèces présentes dans le réacteur, ce qui contrôle à son tour les réactions d'ionisation et de dissociation.

- Le flux gazeux, représentant la quantité de gaz introduite dans la chambre, est un paramètre crucial qui influence directement la densité des espèces réactives permettant ainsi contrôle le cinétique, la sélectivité et l'anisotropie de gravure.
- Finalement, la température du substrat et du chambre de réacteur joue un rôle non négligeable dans la modulation de la cinétique réactionnelle de la gravure, influençant la sélectivité et l'anisotropie pendant la gravure.

1.4. Protocole de gravure

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les échantillons (10 x 10 mm²). Tous les échantillons sont collés à l'aide d'une pâte thermique sans silicone (type 1977-DP) de Techspray[®] au centre d'un substrat (*carrier wafer*) en Si de 300 mm de diamètre garantissant une excellente conduction thermique, et maintenus en place grâce à des bandes de ruban Kapton[®] (cf. Figure II.4).

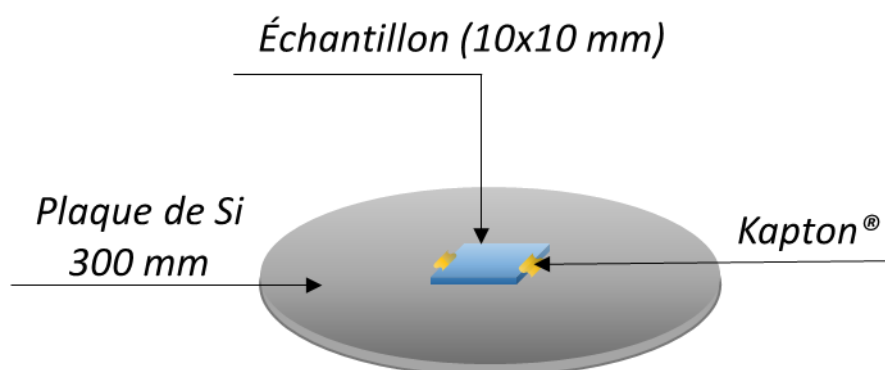


Figure II.4 : Schéma de la plaque de Si de 300 mm et d'un échantillon collé grâce à de la pâte thermique et du scotch Kapton[®] en son centre.

Pour certains cas spécifiques, des plaques de Si recouvertes par la résine photosensible sont utilisées à la place de plaques en Si. Ces exceptions seront précisées dans le texte.

Avant chaque expérience, les parois du réacteur ICP sont nettoyées par des procédés de nettoyage par plasma à base de Cl₂, O₂ et NF₃ afin d'obtenir des conditions reproductibles pour la gravure. Toutefois, en raison de la spécificité du réacteur prototype, aucun nettoyage n'est envisageable pour ce dernier.

Au cours de la gravure par plasma, la plaque est maintenue en place et connectée thermiquement sur un porte-substrat à l'aide d'une force électrostatique. Une fois la gravure terminée, la plaquette est retirée du porte substrat (*chuck*) en utilisant l'étape de *dechuck* par plasma Ar à faible énergie ionique ($0 W_{\text{bias}}/15 \text{ eV}$).

Au cours et après le procédé de gravure, diverses analyses sont menées pour étudier la composition, la distribution énergétique du plasma ainsi que l'impact de l'interaction entre le plasma et la surface de l'échantillon. Toutes ces méthodes seront détaillées dans les sections suivantes de ce chapitre.

2. Les techniques de caractérisation du plasma

Sur la plateforme de gravure CENTURA[®], plusieurs techniques pour la caractérisation du plasma ont été utilisées. La spectroscopie d'émission optique (OES) nous permet d'obtenir une information sur la composition de notre plasma. Un suivi en temps réel de la phase gazeuse du plasma par OES est également utilisé pour identifier la fin du procédé de gravure d'un matériau, garantissant un contrôle optimal du procédé. D'autres techniques ont été installées sur réacteur : une sonde capacitive pour évaluer le flux ionique ainsi qu'un analyseur d'énergie à retardateur de champ (RFEA) pour examiner la distribution énergétique des ions.

2.1. La spectroscopie d'émission optique (OES)

La spectroscopie d'émission optique (OES) est une technique de diagnostic utilisée pour analyser la lumière émise par la désexcitation des espèces du plasma [69], [70]. Lorsque cette méthode est employée pendant la gravure, elle permet de connaître les espèces présentes, leurs concentrations (dans le cas d'utilisation d'actinométrie [71]), ce qui permet d'optimiser et de contrôler les procédés de gravure.

2.1.1. Principe de la mesure

Pendant le procédé de gravure par plasma, un gaz est partiellement ionisé pour former un plasma composé d'ions, d'électrons, de particules neutres et de diverses espèces excitées. Ces espèces excitées peuvent être des produits du gaz initialement introduit (molécules ou produits de leur dissociation par exemple) ou des produits provenant du matériau à graver. Au sein du plasma, les collisions entre les électrons énergétiques et les particules neutres

peuvent conduire à l'excitation de espèces à des états d'énergie plus élevés (cf. [Figure II.5](#)). Étant donné que ces états excités (X^*) sont généralement instables, les particules ont tendance à retourner à leur état fondamental ou à un autre état d'énergie plus faible. Lors de ce retour, elles libèrent leur énergie excédentaire sous la forme d'un photon avec énergie $h\nu$ (h étant la constante de Planck et ν la fréquence du photon émis). Cette émission de photons se fait à des longueurs d'onde spécifiques, caractéristiques de la transition entre les différents états énergétiques de la particule excitée.

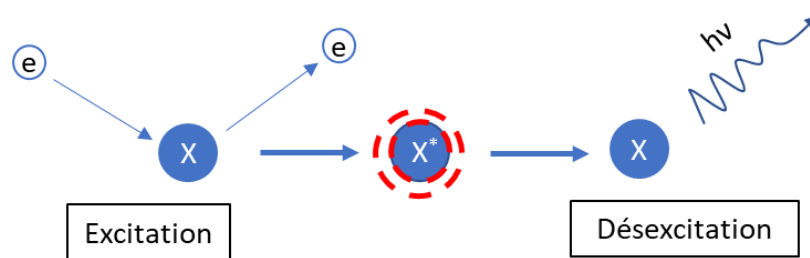


Figure II.5 : Exemple de réaction d'excitation et désexcitation.

Un spectromètre d'émission optique est ensuite utilisé pour capturer cette lumière émise et la disperser en fonction de sa longueur d'onde. Il en résulte un spectre où l'intensité est représentée en fonction de la longueur d'onde. Les pics de ce spectre représentent les longueurs d'onde de la lumière émises par les espèces présentes dans le plasma. L'analyse de ce spectre permet aux chercheurs de déterminer les espèces présentes dans le plasma et dans certaines conditions (actinométrie) leur concentration. En outre, l'observation des variations du signal OES dans le temps permet de mieux comprendre le processus de gravure, notamment la formation ou l'appauvrissement d'espèces réactives spécifiques.

Dans le contexte de la gravure plasma, l'OES remplit plusieurs fonctions :

- Elle peut être utilisée pour détecter le point final d'un procédé de gravure. La [Figure II.6](#) illustre l'exemple d'utilisation d'un OES pour la détection du point final de la gravure de la couche SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ pour détection.

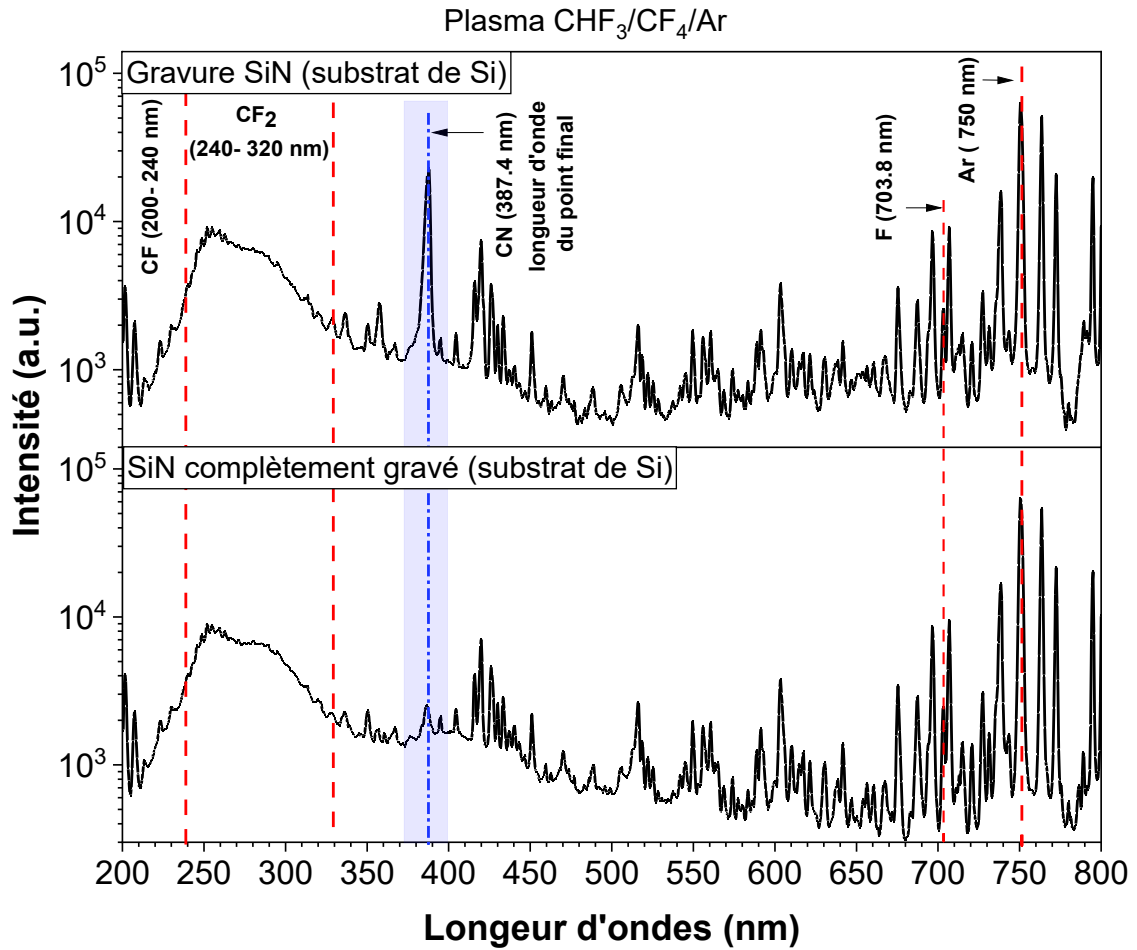


Figure II.6 : Exemple d'utilisation d'un spectromètre d'émission optique (OES) pour la détection du point final de la gravure de la couche SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$.

Lorsque le matériau à graver, en l'occurrence le SiN, est intégralement gravé, une modification est observée dans le spectre d'émission. Plus précisément, la ligne à 387,4 nm, attribuée à l'espèce CN, disparaît. Cela s'explique par le fait qu'il n'y a plus d'azote disponible pour se lier au C présent dans le plasma, et donc il n'y a plus de formation de CN car couche de SiN a été intégralement gravée.

- En surveillant l'émission des différentes espèces en temps réel, nous pouvons suivre en continu l'état opérationnel de la machine de gravure plasma. Cela nous permet par exemple, de détecter des contaminations présentes dans la chambre ou d'identifier des fuites potentielles.

2.1.2. Système EyeD™

Au cours de cette thèse, le spectroscope d'émission optique qui est couple avec un interféromètre (*EyeD™* de *Verity Instruments*) a été régulièrement utilisé lors de la gravure par plasma. Il couvre une plage spectrale de 200 nm à 800 nm avec résolution de 1,7 nm, avec un intervalle de données de 500 ms et un temps d'intégration de la caméra (*Charge Coupled Device* - CCD) de 50 ms, avec une moyenne sur 5 mesures.

Comme illustre sur la [Figure II.7](#), le dispositif *EyeD™* est connecté avec le réacteur de gravure à travers le hublot de MgF_2 par les deux fibres optiques : l'une dédiée à la transmission du signal d'émission optique et l'autre au signal interférométrique (non utilisé dans cette thèse). Ces fibres convergent vers un spectromètre unique. Ce spectromètre est conçu avec deux canaux, ce qui lui permet de capter simultanément les signaux d'émission et d'interférométrie.

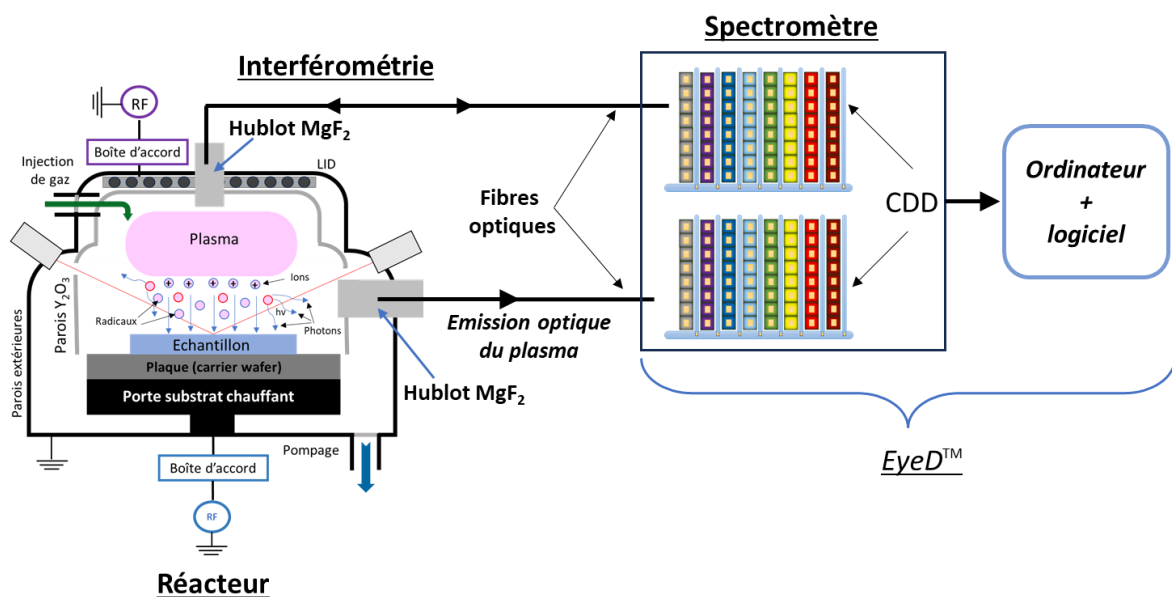


Figure II.7 : Schéma de connexion et fonctionnement du spectromètre/interféromètre *EyeD™* utilisé avec le réacteur de gravure.

Chacun de ces signaux, en passant par son canal respectif, traverse un réseau de diffraction. Ce réseau disperse les signaux lumineux en fonction de leurs longueurs d'onde distinctes. Ces longueurs d'onde dispersées sont ensuite captées par une caméra CCD (cf. [Figure II.8](#)) dotée d'une résolution de 1024×64 pixels.

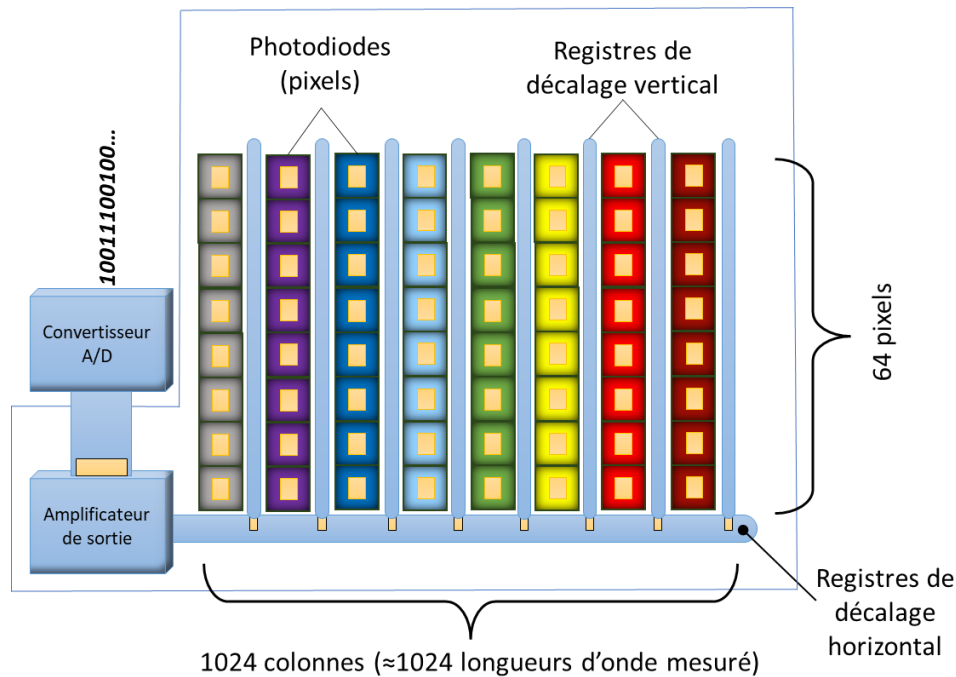


Figure II.8 : Schéma de caméra CCD utilisée dans le spectromètre.

Dans cette configuration, les 1024 colonnes de la caméra CCD sont dédiées à différentes longueurs d'onde. Chaque colonne capture l'intensité lumineuse pour une longueur d'onde spécifique, répartie sur les 64 pixels associés à cette colonne. Cela permet au spectromètre de détecter, en une seule prise, une gamme de longueurs d'onde s'étendant de 200 nm à 800 nm.

2.2. Analyses d'énergie ionique

Dans le cadre de cette thèse, un analyseur d'énergie à champ retardé (*Retarding Field Energy Analyzer* - RFEA) de type SEMION (de Impedans Ltd.) est utilisé pour mesurer la distribution d'énergie des ions. Le principe de fonctionnement est simple : il ralentit les ions entrants à l'aide d'un champ électrique, ce qui permet uniquement aux particules dont l'énergie est supérieure à un certain seuil d'atteindre le détecteur. En faisant varier ce seuil, il est possible d'obtenir une distribution d'énergie des ions [72], [73].

La Figure II.9 présente le schéma de la structure de l'analyseur RFEA. L'orifice d'entrée fait face au plasma et permet à une partie des ions arrivant par la gaine d'entrer dans le RFEA pour analyse.

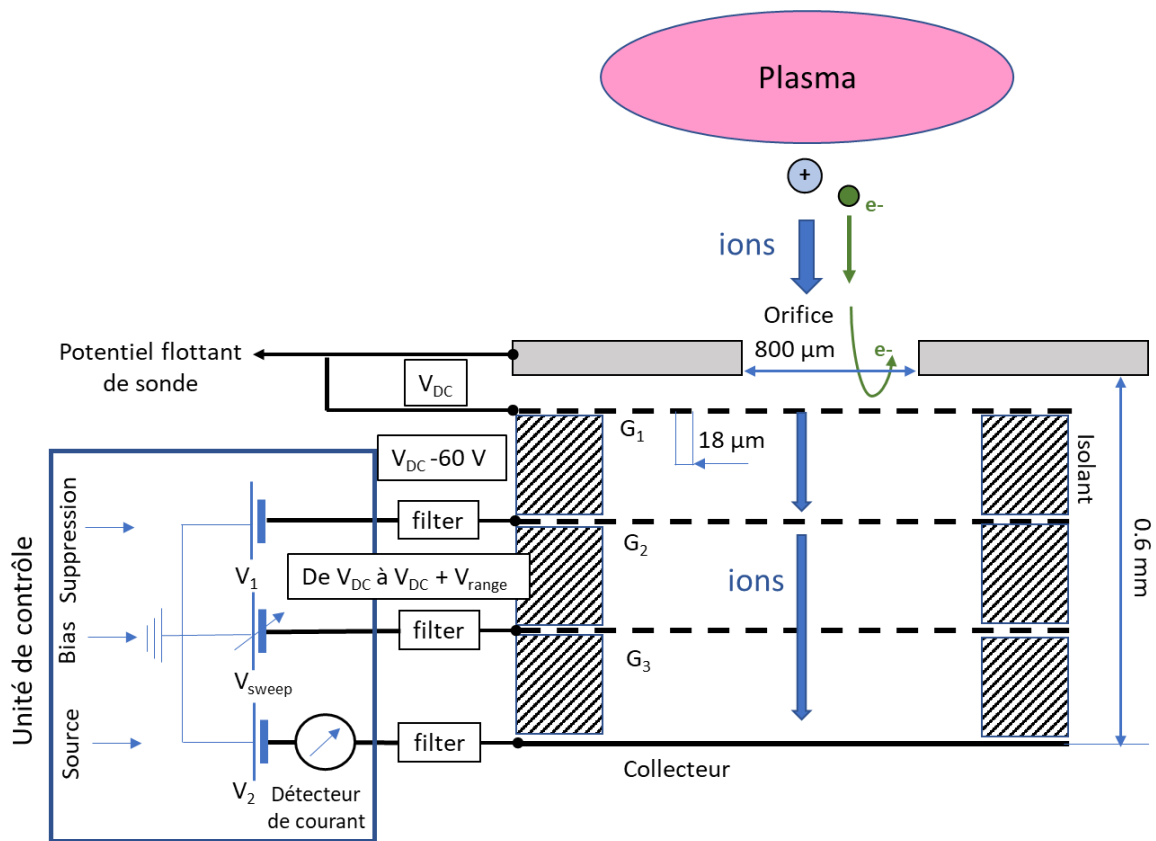


Figure II.9 : Schéma de la structure de l'analyseur d'énergie à champ retardé (RFEA).

La structure interne typique d'un analyseur RFEA comprend généralement quatre grilles distinctes, chacune joue un rôle spécifique :

1. Grille d'écran (G_1) : La grille-écran est la première grille connectée électriquement à la face arrière des orifices qui font face au plasma (V_{DC}). Son objectif est de limiter la zone d'échantillonnage accessible au plasma et de minimiser les perturbations du champ électrique générées par la gaine. Cette grille agit comme une barrière entre le plasma et les grilles internes de la RFEA. En évitant tout contact direct entre le plasma et les grilles de retard ou de collecte, la grille-écran diminue la probabilité de décharge électrique et protège les grilles internes contre d'éventuels dommages. Ainsi, elle contribue à la fiabilité et à la durabilité de l'ensemble du dispositif RFEA.
2. Grille de répulsion (G_2) : également nommée seconde grille, est polarisée de la même manière que la grille-écran, mais avec un potentiel inférieur ($V_{DC} - 60V$). Son rôle est double : elle repousse les électrons pour empêcher leur entrée dans l'analyseur tout en accélérant les ions à faible énergie pour les attirer vers celui-ci.

3. Grille de retardement (G_3) : La troisième grille est le lieu où se déroule le filtrage énergétique des ions. En y appliquant un potentiel retardateur modulable (de V_{DC} à $V_{DC} + V_{range}$), on peut sélectionner uniquement les ions ayant une énergie suffisante pour franchir cette grille. Cette capacité de sélection permet d'analyser spécifiquement les ions en fonction de leur énergie.
4. Grille de collecte (Collecteur) : La dernière grille constitue le point de destination pour les ions qui ont réussi à traverser la grille de retardement. Il est légèrement polarisé à une tension négative d'environ -20 V afin d'attirer les ions passant par grille de retardement (G_3), sans toutefois les accélérer excessivement, ce qui évite une émission d'électrons secondaires. Ces ions atteignent le collecteur, où le courant qu'ils génèrent est mesuré. Ce courant est en relation directe avec le nombre d'ions possédant l'énergie nécessaire pour traverser la grille de retardement (G_3).

En traçant le courant collecté par le collecteur (cf. [Figure II.10 \(a\)](#)) en fonction du potentiel appliqué, il est possible de déduire la distribution en vitesse des ions présents dans le plasma. Cette distribution est obtenue en prenant la dérivée $\frac{dI}{dV}$ de ce courant (cf. [Figure II.10 \(b\)](#)).

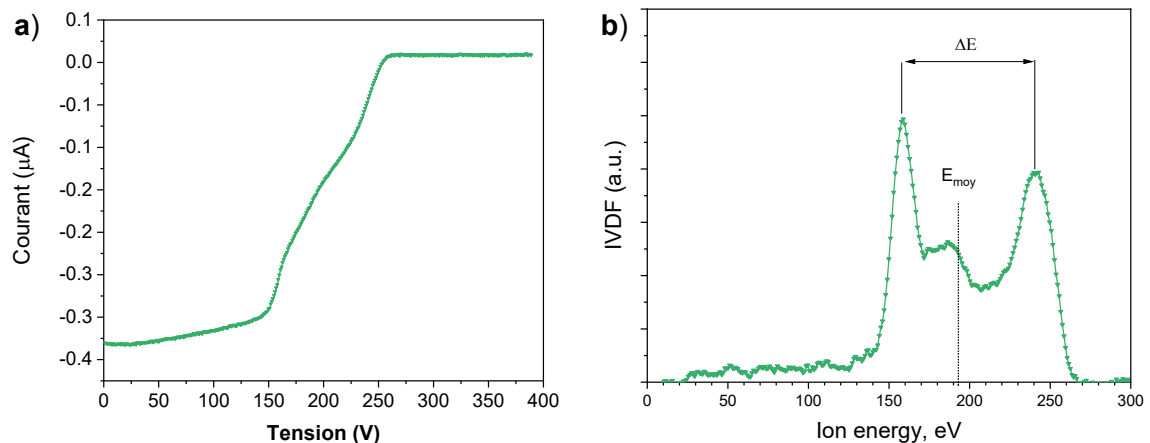


Figure II.10 : L'exemple de résultat d'analyse RFEA de plasma $CHF_3/CF_4/Ar$ à $60 W_{bias}$: (a) Courbe (I-V) de courant collecté par le collecteur en fonction de tension de polarisation de grille de retardement (G_3) (b) Fonction de distribution de la vitesse des ions (IVDF) extraite à partir de dérivée $\frac{dI}{dV}$ de la courbe (I-V).

2.3. Analyses du flux ionique

Le flux d'ions est un paramètre déterminant dans les processus de gravure. Pour estimer le flux d'ions, des mesures sont effectuées à l'aide d'une sonde capacitive planaire [74]. La Figure II.11 illustre le schéma de base du dispositif. Cette sonde est en réalité un disque plat d'une surface de 1 cm^2 , placé en parallèle aux parois du réacteur plasma et est relié à un générateur pulsé via une capacité de polarisation. Le générateur fonctionne à une fréquence de 10 MHz. Pour contrecarrer les potentiels effets marginaux de bords, un anneau de garde, ayant la même surface, entoure la sonde et est polarisé de façon identique à la sonde.

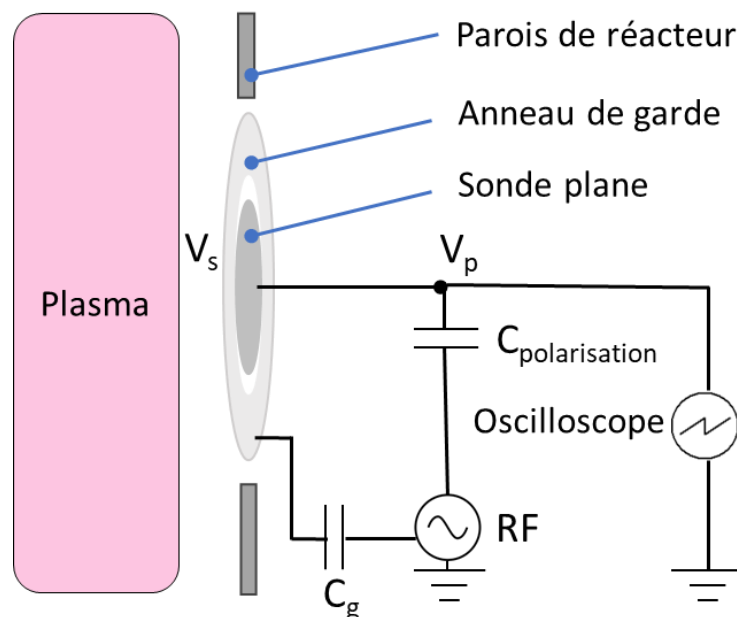


Figure II.11 : Schéma de la sonde plate pour la mesure du flux ionique.

Lors d'une mesure, la charge résultant du flux d'électrons et d'ions porte la surface de la sonde à un potentiel négatif V_{bias} , comparativement au potentiel flottant intrinsèque $V_{flottant}$. Ce phénomène est analogue à l'effet d'auto-polarisation observé dans un CCP. Quand la tension RF est désactivée, la charge côté plasma du condensateur est conservée. Si V_{bias} est nettement négatif par rapport au potentiel plasma (de l'ordre de dizaines de V), le flux électronique Γ_e devient minime en comparaison du flux ionique Γ_i sur la sonde. Dans cette situation, le potentiel de la sonde s'accroît proportionnellement au flux ionique. Lorsque la différence de potentiel entre la sonde et le plasma diminue, le flux électronique augmente en

importance, rapprochant V_{bias} de $V_{flottant}$. Au cours de la décharge du condensateur $C_{polarisation}$ (16,8 nF), la fluctuation de potentiel se décrit principalement par une formule spécifique.

$$\frac{dV_{bias}}{dt} = \frac{eA[\Gamma_i - \Gamma_e]}{C_{polarisation}} \quad (II-1)$$

Où e représente la charge élémentaire et A la surface de la sonde ($0,95 \text{ cm}^2$). Afin de prévenir toute interférence due à la gaine sur la sonde, il est primordial que l'anneau de garde soit soumis au même régime de décharge que la sonde. Pour cela, il est essentiel de choisir avec soin le condensateur (C_g) isolant de l'anneau de garde.

3. Simulation SRIM

SRIM est l'acronyme de "*Stopping and Range of Ions in Matter*", qui se traduit par "arrêt et portée des ions dans la matière". C'est un logiciel élaboré par Ziegler et ses collaborateurs [75], largement reconnu dans les secteurs de l'analyse des faisceaux d'ions et de l'implantation ionique. SRIM a été créé pour modéliser l'interaction des ions avec différents matériaux, permettant notamment de calculer la perte énergétique, la distance de pénétration des ions et d'autres caractéristiques des ions traversant une substance.

Ce logiciel est basé sur la méthode MonteCarlo et tient compte de divers phénomènes physiques qui se produisent lorsque les ions entrent en collision avec les atomes d'un matériau. Voici quelques-unes des principales caractéristiques et capacités de SRIM :

1. Calcul de la perte d'énergie : SRIM peut calculer la perte d'énergie des ions lorsqu'ils traversent un matériau.
2. Analyse des dommages : SRIM peut estimer la quantité de déplacements atomiques et de dommages causés par le bombardement ionique. Cette information est particulièrement importante dans les procédés d'implantation ionique utilisés dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs.
3. Profils d'implantation ionique : SRIM peut générer des profils d'implantation ionique, qui décrivent la concentration d'ions en fonction de la profondeur dans un matériau. Ces informations sont cruciales pour comprendre et contrôler le dopage des semi-conducteurs.

Au cours de cette thèse, des simulations ont été réalisées sur des matériaux implantés tels que le SiN de densité 2.8 g/cm^3 et l' $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ de densité 6 g/cm^3 . Ces derniers étaient implantés avec 20 000 ions de H, O, F, C, Ar à des énergies variant de 15 à 300 eV. Ces simulations ont permis de déterminer les profils d'implantation des ions dans le matériau cible. Les données recueillies ont été exploitées pour approfondir notre compréhension des modifications subies par les couches de SiN et AlGaN lors des différentes étapes de gravure (Cf. [Chapitre III](#) et [IV](#)).

4. Les empilements de matériaux utilisés

Dans cette thèse, trois types d'empilement sont utilisés (cf. [Figure II.12](#)). Le premier (cf. [Figure II.12 \(a\)](#)) est une hétérostructure HEMT commerciale (fournie par EpiGaN) faite par dépôt chimique en phase vapeur métallo-organique (MOCVD) sur un substrat Si (111). La structure épitaxiale se compose d'une couche tampon de $5,5 \mu\text{m}$, d'une couche de canal GaN non dopée de 150 nm, d'une fine couche barrière $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ de 6 nm et de la couche de cap SiN de 50 nm d'épaisseur.

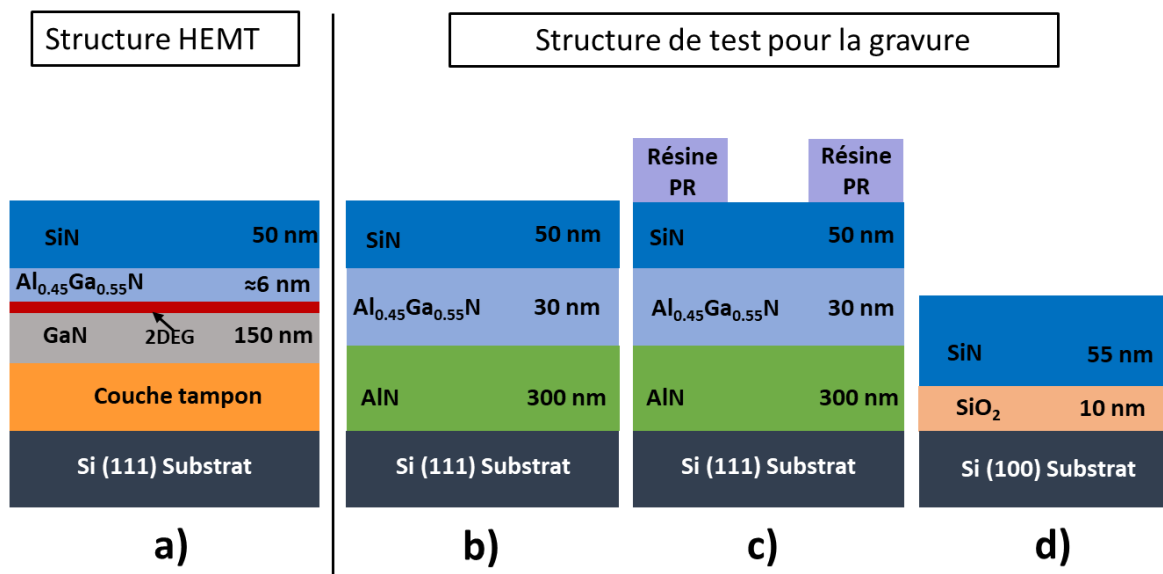


Figure II.12 : Schéma des empilements d'échantillons étudiés dans cette thèse : a) structure HEMT, b) structure utilisée pour étudier l'évaluation de l'épaisseur par ellipsométrie, c) structure utilisée pour étudier le profil par MEB, d) structure utilisée pour étudier l'étape d'implant H_2 .

Nous avons utilisé l'échantillon de la [Figure II.12 \(a\)](#) pour évaluer l'impact du procédé d'ouverture du SiN sur la surface AlGaN par AR-XPS, AFM et analyse TEM. Cependant, cet empilement est trop complexe pour permettre la détermination des épaisseurs

SiN et AlGaN par ellipsométrie. Par conséquent, nous avons utilisé un empilement plus simple uniquement pour les mesures ellipsométriques (cf. [Figure II.12 \(b\)](#)) afin d'estimer les vitesses de gravure de SiN et AlGaN au cours du procédé de gravure plasma. Cet empilement plus simple consiste en un substrat Si (111) avec une couche de nucléation AlN de 300 nm, une couche $\text{Al}_{0,45}\text{Ga}_{0,55}\text{N}$ de 30 nm qui sont déposés par MOCVD et une couche de cap de SiN de 50 nm déposé par LPCVD. La [Figure II.12 \(c\)](#) représente le même empilement de couches que la [Figure II.12 \(b\)](#), mais avec une couche de résine photosensible positive développée selon le procédé de photolithographie à 248 nm en utilisant le masque présenté sur la [Figure II.13](#). Cette structure est utilisée pour effectuer les mesures MEB afin d'examiner le procédé de gravure (notamment le profil après gravure). Toutes les couches III-N de la [Figure II.12 \(a\) \(b\) et \(c\)](#) sont épitaxiées sous la forme d'une surface polaire (0001) du plan c de la face Ga. La [Figure II.12 \(d\)](#) illustre une structure simple composée de 55 nm de SiN déposé par LPCVD sur une couche de 10 nm de SiO_2 sur un substrat de Si (100). Cette structure est utilisée pour la calibration du procédé de gravure SiN.

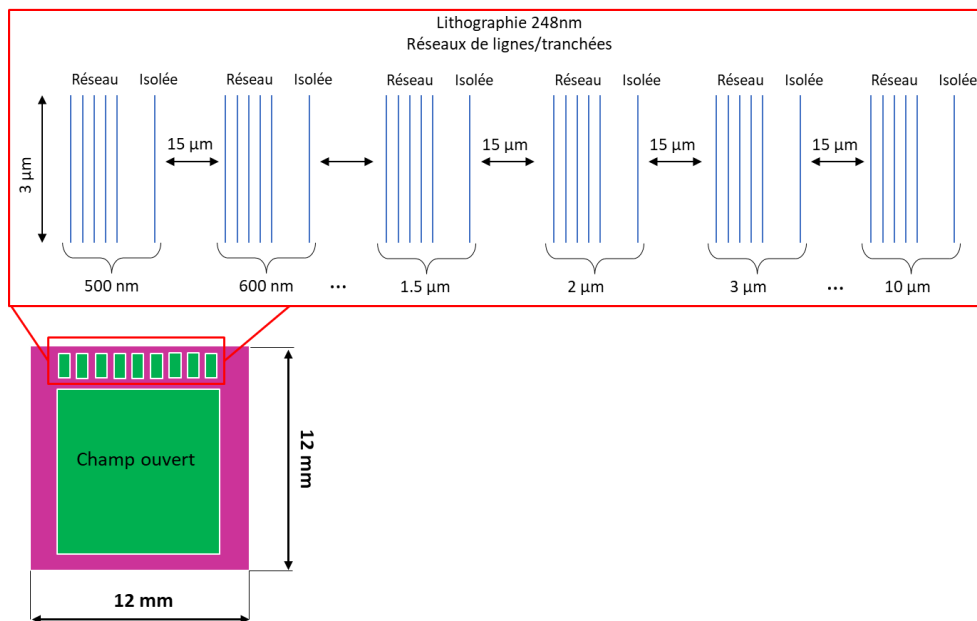


Figure II.13 : Description du masque lithographique utilisé pour évaluation de la gravure.

Tout au long de ce manuscrit, l'échantillon de référence se réfère à celui illustré à la [Figure II.12 \(a\)](#) qui a été immergé dans un bain de BOE pendant 24 heures pour graver intégralement la couche cap de SiN et révéler une surface de la couche AlGaN « sans dommages » (on estime que la gravure par BOE présente un moindre risque d'endommagement comparativement à une gravure plasma).

5. Techniques de caractérisation des propriétés physico-chimiques et morphologiques des surfaces

Plusieurs techniques telles que la spectroscopie de photoélectrons X à résolution angulaire (AR-XPS), le microscope à force atomique (AFM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'ellipsométrie *in situ* cinétique et spectrométrique sont utilisées pour évaluer les dommages induits par le plasma (PID) sur la surface de la couche barrière AlGaN, y compris le changement de la stœchiométrie, la consommation et la modification de la rugosité et de la morphologie de la surface.

5.1. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation non destructive utilisée pour déterminer l'épaisseur et les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) des films minces.

5.1.1. Principe de la mesure

L'ellipsométrie fonctionne en mesurant le changement de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface d'échantillon comme illustrée dans la [Figure II.14](#). Elle se concentre particulièrement sur les changements entre la lumière polarisée p (parallèle au plan d'incidence) et s (perpendiculaire au plan d'incidence). Lorsque la lumière polarisée se réfléchit sur la surface de l'échantillon, la phase et l'amplitude des polarisations p et s changent généralement de différentes manières. L'ellipsométrie mesure ces différences pour extraire des détails sur les propriétés de l'échantillon. La modification induite lors de sa réflexion à la surface de l'échantillon peut être caractérisée par deux coefficients complexes, r_p et r_s :

$$r_p = |r_p|e^{i\delta_p} = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} \qquad r_s = |r_s|e^{i\delta_s} = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} \qquad \text{(II-2)}$$

Où $E_{r,p}$, $E_{i,s}$, $E_{r,p}$ et $E_{r,s}$ représentent les composantes complexes du champ incident et réfléchi. Les principales quantités déterminées lors d'une mesure ellipsométrique sont deux

angles : Ψ (Psi) et Δ (Delta). Ψ représente le rapport d'amplitude de la lumière réfléchie polarisée p et s, tandis que Δ ($\Delta = \delta_p - \delta_s$) donne la différence de phase entre ces deux polarisations. La relation est souvent représentée comme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{II-3})$$

Les coefficients de réflexion sont déterminés par les équations de Fresnel, qui découlent de la condition de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface air/échantillon :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (\text{II-4})$$

L'ellipsométrie est en réalité une technique de mesure indirecte, ce qui signifie que les paramètres observés, Ψ et Δ , ne fournissent pas une traduction immédiate des propriétés intrinsèques du matériau comme l'épaisseur, l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption. Afin de décrypter ces caractéristiques, une analyse modélisée est essentielle. Cette analyse repose généralement sur la création d'un modèle multicouche de l'échantillon, en ajustant et en identifiant les paramètres qui se rapprochent le plus des valeurs expérimentales obtenues. Lorsque Ψ et Δ sont mesurés, que ce soit en fonction de la longueur d'onde (comme en ellipsométrie spectroscopique) ou en fonction du temps (comme en ellipsométrie en cinétique), ces données sont mises en relation avec un modèle prédéfini, et les paramètres du modèle sont optimisés pour correspondre au plus proche aux mesures expérimentales de Ψ et Δ .

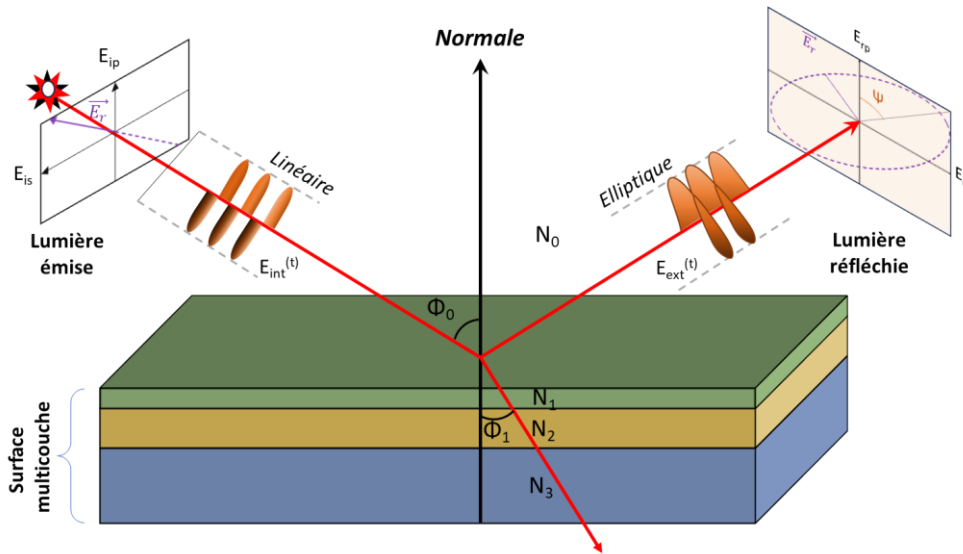


Figure II.14 : Schéma de principe de l'ellipsométrie.

5.1.2. Ellipsomètre utilisé

Dans le cadre de cette thèse, pour évaluer les vitesses de gravure de SiN et de AlGaN exposés à des procédés plasma et traitement post-gravure, des mesures d'ellipsométrie *in-situ* et *ex-situ* utilisant un ellipsomètre UVISEL de Jobin Yvon sont effectuées. Les acquisitions spectroscopiques sont effectuées dans la gamme 1,5-5 eV avec un pas de 0,05 eV à un angle d'analyse de 60° (*in-situ*) et 70° (*ex-situ*). L'ellipsométrie *in-situ* est connecté au réacteur de gravure et est capable de fonctionner selon deux modes d'acquisition, adaptés aux différents objectifs d'étude.

Le premier est le mode spectroscopique, généralement employé avant et après la gravure afin de calculer l'évolution de l'épaisseur durant le procédé. Dans cette approche, l'analyse ellipsométrique couvre l'ensemble du spectre d'énergie, allant de 1,5 eV à 5,0 eV.

Le second mode est celui de la mesure ellipsométrique cinétique. Il vise à observer l'évolution temporelle des angles ellipsométriques sur un spectre d'énergie spécifique (quelques valeurs de longueurs d'onde) ou complet (pour les équipements plus récents). Ce mode est idéal pour étudier un matériau en temps réel lors de l'étape de gravure ainsi que pour analyser la cinétique de gravure en fonction du temps. De plus, ce mode offre la possibilité de détecter la fin du procédé de gravure (*end point detection*), comme illustré à titre d'exemple sur la Figure II.15. Par conséquent cette méthode permet de minimiser la sur-gravure de la couche sous-jacente.

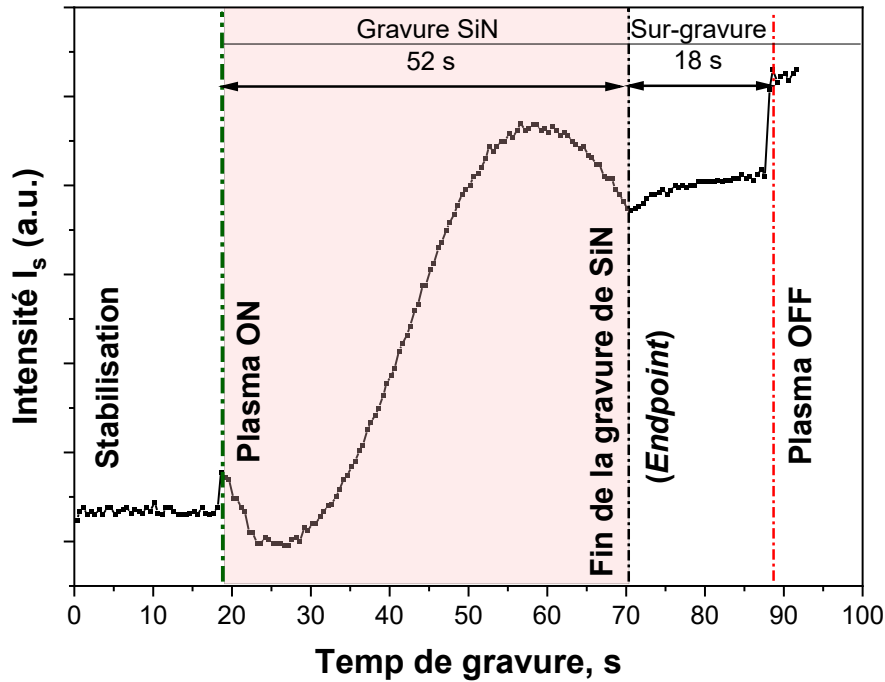


Figure II.15 : Exemple de détection de la fin de la gravure du SiN (end point detection) par ellipsométrie cinétique pendant la gravure de l'échantillon SiN/AlGaN par un procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$.

Les épaisseurs du matériau sont obtenues grâce au logiciel DeltaPsi II, développé par Horiba/Jobin Yvon. Le modèle ellipsométrique utilise un empilement SiN/AlGaN/AlN/Si. Les lois de dispersion utilisées pour SiN, AlGaN et AlN sont respectivement les modèles de dispersion "New amorphous" (dérivé sur la base de la formulation Forouhi-Bloomer), "Tauc Lorentz" et "Classical" proposés par le logiciel Delta-Psi [76], [77].

5.2. Analyse par Spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (AR-XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X résolue en angle (AR-XPS) est une technique non destructive largement utilisée pour analyser la composition chimique des surfaces. Avec l'AR-XPS, il est possible d'étudier la composition chimique des ~ 10 premiers nanomètres de la surface d'un matériau ainsi qu'extraire le profil de composition en fonction de la profondeur.

5.2.1. Principe d'effet photoélectrique

Cette technique repose sur l'effet photoélectrique qui se produit lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec les électrons de cœur des atomes du matériau étudié [78]. Si l'énergie du photon de rayons X ($h\nu$) est suffisamment élevée, il peut transférer son énergie à un

électron de cœur, provoquant son éjection de l'atome avec une énergie cinétique spécifique, $E_{Cinétique}$ (cf. Figure II.16).

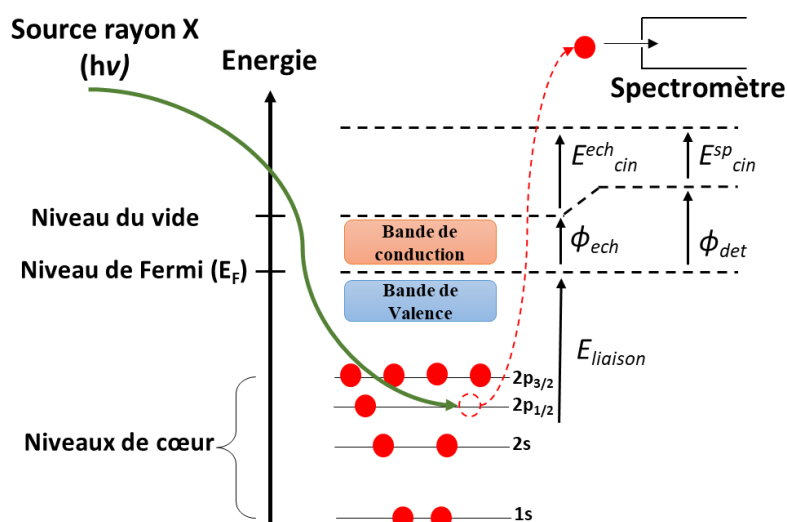


Figure II.16 : Principe d'une analyse XPS et de l'absorption d'un photon X par un électron de niveau de cœur.

L'énergie de liaison $E_{Liaison}$ nécessaire pour retirer l'électron de cœur de son orbite atomique est propre à chaque élément chimique. Par conséquent, la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron éjecté peut fournir des informations sur la composition chimique de la surface. Le détecteur XPS mesure l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la surface et, en utilisant le principe de conservation de l'énergie, l'énergie de liaison E_1 peut être calculée. Cette relation est donnée par équation suivante :

$$E_{Liaison} = hv - E_{Cinétique} + \phi_{det} \quad (II-5)$$

Où hv est l'énergie du photon de rayons X (déterminée par la source de rayons X), $E_{Liaison}$ est l'énergie de liaison par rapport au niveau de Fermi, $E_{Cinétique}$ est l'énergie cinétique du photoélectron émis et ϕ_{det} le travail de sortie du détecteur du spectromètre.

Grâce à l'XPS, nous pouvons réaliser :

1. Une identification qualitative et quantitative de tous les éléments de surface, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.
2. Un aperçu des environnements chimiques de chaque élément en examinant les décalages d'énergie de liaison par rapport aux valeurs de référence. Une variation de l'énergie de liaison, nommée "décalage chimique", qui survient en raison de

l'environnement chimique spécifique d'un élément, aide à identifier la nature de la modification.

5.2.2. Décalages chimiques

L'énergie de liaison d'un photoélectron peut varier en fonction de l'électronégativité des atomes environnants, reflétant ainsi son environnement chimique. Supposons que E_L représente l'énergie de liaison d'un photoélectron provenant d'un atome A dans un solide de référence (où A est lié à un autre atome A). Si cet atome A est maintenant lié à un atome B différent (formant une liaison A-B), l'énergie de liaison de ce photoélectron, notée E_L' , sera légèrement différente. La différence d'énergie, ΔE , est calculée comme $E_L' - E_L$.

Avec une connaissance préalable de l'électronégativité, l'interprétation des spectres XPS en fonction de ce déplacement chimique devient plus intuitive, suivant ces règles simples illustrées dans la [Figure II.17](#):

1. Le déplacement chimique, qui est souvent inférieur ou de l'ordre de quelques eV, est uniforme pour tous les niveaux électroniques d'un atome donné.
2. ΔE est positif lorsque B est plus électronégatif que A, résultant en un déplacement du pic vers des énergies de liaison plus élevées.
3. À l'inverse, ΔE est négatif lorsque B est moins électronégatif que A, ce qui conduit à un déplacement du pic vers des énergies de liaison plus faibles.
4. Les influences des différents atomes B voisins de l'atome A s'additionnent.

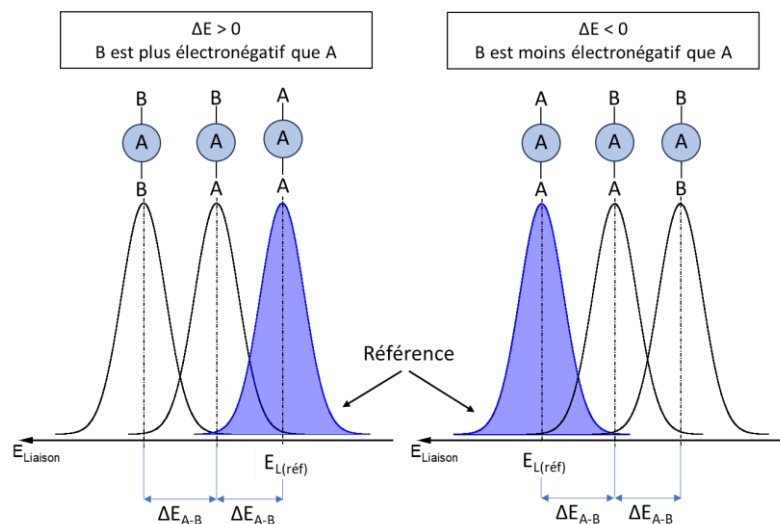


Figure II.17 : Illustration du déplacement chimique en relation avec l'électronégativité de l'atome voisin.

5.2.3. Quantification

La spectroscopie XPS offre la possibilité de déterminer la composition d'un échantillon, en se basant sur le fait que l'intensité d'un pic photoélectrique pour un élément donné A (I_A) est proportionnelle à sa densité n_A , ce qui est exprimé par la formule :

$$I_A \propto n_A S_A \quad (\text{II-6})$$

Dans cette formule, S_A représente le facteur de Scofield (facteur de sensibilité), un paramètre propre à chaque élément et chaque niveau électronique et de la source X utilisée [79]. Habituellement considéré comme une section efficace de photoémission, le facteur de Scofield est en fait le résultat de l'interaction entre des facteurs instrumentaux et physiques. Par définition, le facteur de Scofield pour le carbone C 1s est fixé à 1. Les facteurs de Scofield tiennent compte de probabilité des photoémissions par un élément chimique.

Pour quantifier la concentration d'un élément A, C_A , une formule est utilisée :

$$C_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (\text{II-7})$$

5.2.4. Profondeur d'analyse

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique largement utilisée pour l'analyse des surfaces de matériaux, principalement en raison de la courte distance que les électrons peuvent parcourir avant de s'échapper du matériau. En effet, la profondeur d'analyse est davantage déterminée par la trajectoire du photoélectron, qui subit de multiples interactions inélastiques, que par la profondeur de pénétration intrinsèque des rayons X dans le matériau, estimée à environ 10 μm . La fraction de photoélectrons émanant d'une profondeur z , et parvenant à la surface en conservant une énergie cinétique E_0 et un angle d'échappement θ , peut être formulée comme suit :

$$\frac{I_0}{I} = \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cos\theta}\right) \quad (\text{II-8})$$

La profondeur d'analyse (z) est déterminée par deux facteurs principaux : l'angle de collection (θ) et le libre parcours moyen de diffusion inélastique (λ) (*Inelastic Mean Free*

Path (IMFP)) de l'électron à travers le matériau étudié avant que sa trajectoire soit déviée ou son énergie cinétique modifiée par une collision ou par des interactions avec les couches électroniques des atomes environnants. Ce paramètre varie en fonction de l'énergie du photoélectron ainsi que de la nature du matériau étudié. D'après la [Formule II-8](#), on peut déterminer la profondeur analysée z à partir de ces deux variables, conformément à la relation suivante :

$$Z = 3\lambda \cos(\theta) \quad (\text{II-9})$$

Comme présenté sur la [Figure II.18](#), 95% du signal reçu provient d'un volume d'analyse compris dans une profondeur correspondant à trois fois le libre parcours moyen inélastique d'un photoélectron à une énergie cinétique spécifique.

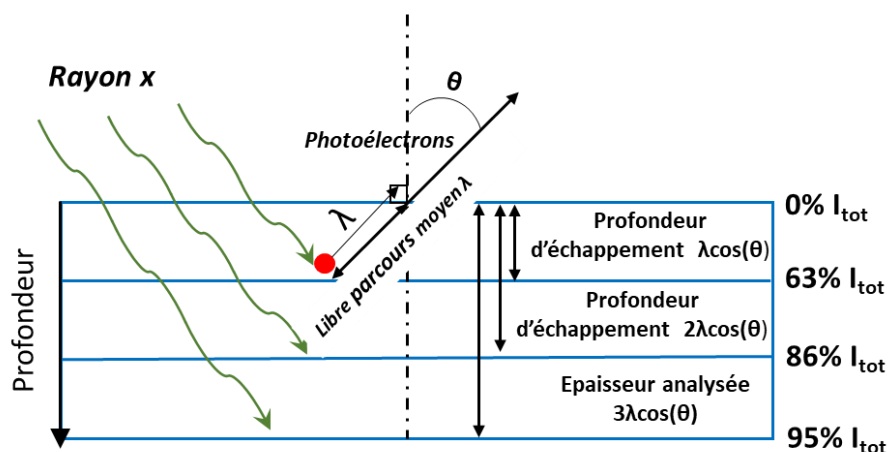


Figure II.18 : Intensité du photoélectron émis en fonction de la profondeur.

En se basant sur les données du NIST via le logiciel QUASE – IMFP – TPP2M pour évaluer le libre parcours moyen λ [80] et en utilisant la [Formule II-9](#), nous avons déterminé les profondeurs sondées dans la couche AlGa_N pour des photoélectrons émanant de différents niveaux de cœur (en utilisant Al K α comme source de rayons X avec une énergie de 1486,6 eV). Les niveaux principaux abordés dans cette thèse sont : Ga3d (avec une énergie cinétique \approx 1466 eV), Al2p (\approx 1416 eV), N1s (\approx 1088 eV), O1s (\approx 954 eV) et F1s (\approx 800 eV). Ces profondeurs sont illustrées dans la [Figure II.19](#). Cette figure met en évidence qu'à mesure que l'énergie cinétique du photoélectron diminue (comme dans le cas des énergies de liaison de O ou F), le photoélectron détecté provient d'une profondeur de plus en plus faible. En effet, le photoélectron de F1s émis à un angle de 23,75° provient d'une profondeur maximale de 5,1 nm, tandis que le photoélectron de Ga3d, en raison de sa plus

grande énergie cinétique, émane d'une profondeur maximale de 8,1 nm. Cela souligne l'importance de bien sélectionner les niveaux de cœur appropriés (lorsqu'un élément en possède plusieurs) pour réaliser une analyse à la profondeur souhaitée, en particulier pour des angles de collection faible.

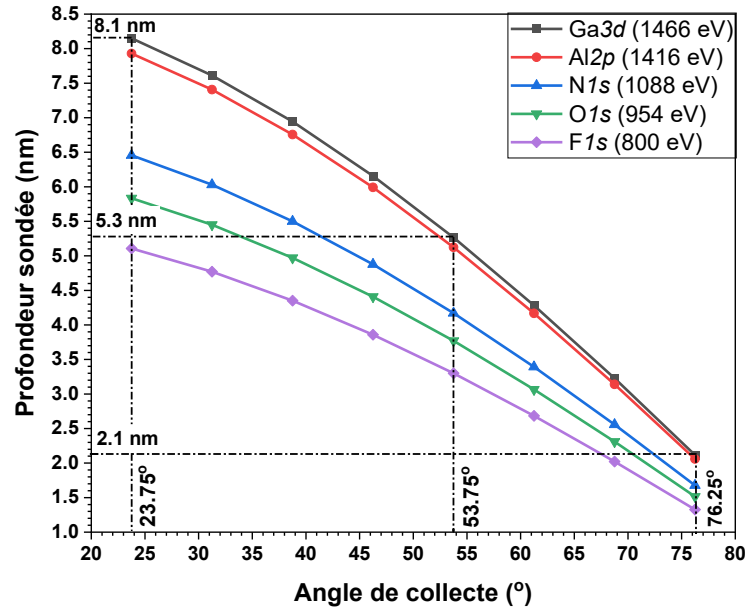


Figure II.19 : Profondeurs d'émission des photoélectrons des niveaux de cœur : Ga3d, Al2p, N1s, O1s, et F1s en fonction de l'angle de collecte.

5.2.5. Analyse AR-XPS

L'analyse AR-XPS (Spectroscopie de Photoélectrons à Rayons X en mode d'Angle Résolu) est une technique puissante qui tire parti de la dépendance angulaire de la profondeur d'échantillonnage. La Figure II.20 montre les schémas d'émission de photoélectrons à deux angles différents. Cette illustration souligne que, selon l'angle choisi, la profondeur sondée pendant les mesures XPS varie. En procédant à des acquisitions sous différents angles, il est possible de reconstituer un profil de concentration en fonction de la profondeur.

Considérons, à titre illustratif, l'analyse AR-XPS d'un spectre Al2p provenant de la surface de la couche AlGaN exposée à un plasma fluoré CHF₃/CF₄/Ar, comme le montre la Figure II.21. Cette analyse a été réalisée sous deux angles d'incidence différents : (a) 23,75° et (b) 76,25°. Il est largement reconnu dans la littérature que l'exposition de matériaux (III-V), tels que GaN, AlN et AlGaN, à un plasma contenant du fluor entraîne la transformation des premiers nanomètres de la sous-surface en une couche fluorée, souvent décrite comme une couche modifiée [40], [81].

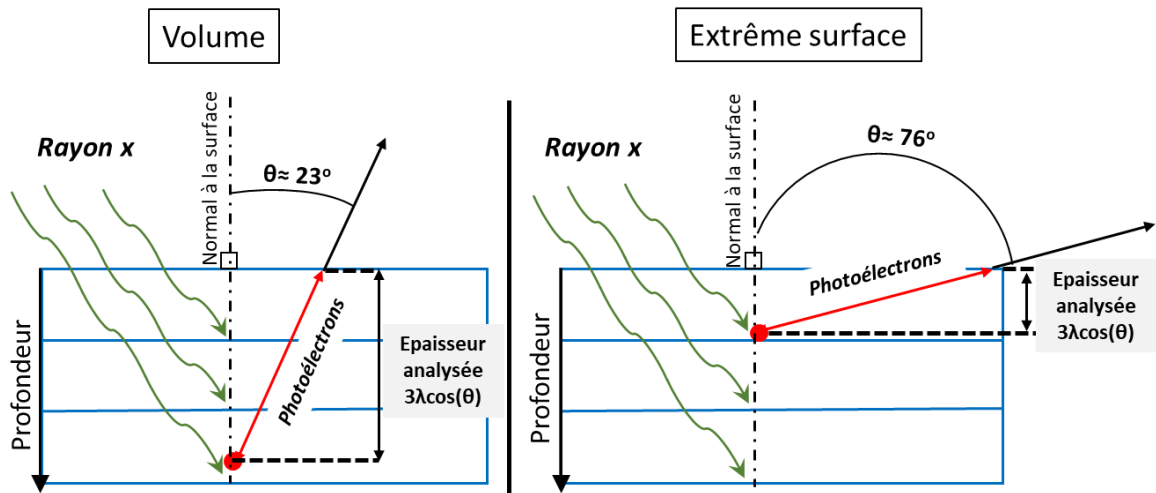


Figure II.20 : Schéma de principe de AR-XPS.

L'analyse montre une prédominance des liaisons Al-F_x et Al-F_3 dans la composition à un angle d'incidence de $76,25^\circ$ comparativement à $23,75^\circ$. En contraste, la contribution de la liaison Al-N diminue à $76,25^\circ$ par rapport à $23,75^\circ$. Ces observations confirment que la couche fluorée est plus présente en surface.

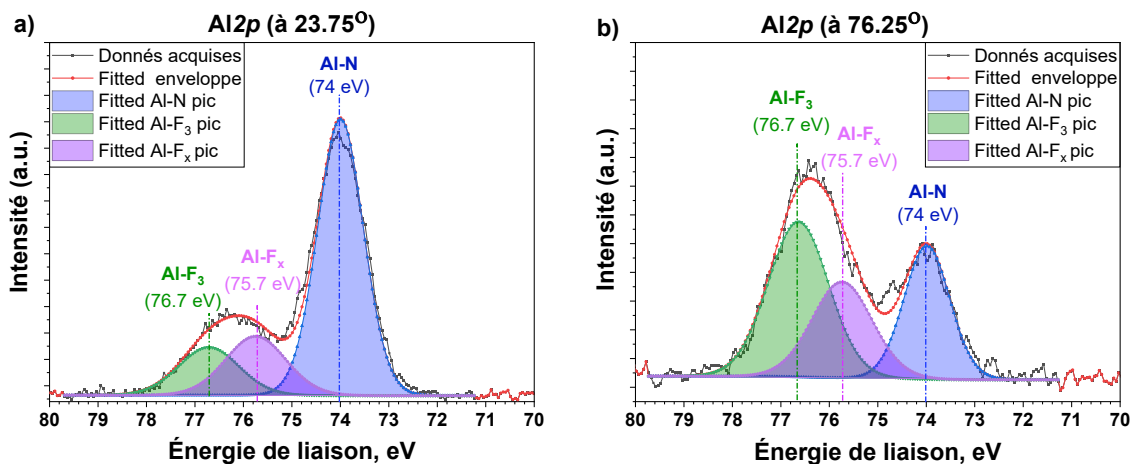


Figure II.21 : Exemples de spectres $\text{Al}2p$ mesurés en mode AR-XPS sur la surface AlGaN exposée au plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$, effectués à deux angles différents : (a) $23,75^\circ$, représentant le volume de la couche, et (b) $76,25^\circ$, représentant l'extrême surface de la couche.

5.2.6. Analyses de spectres

Les spectres XPS comprennent plusieurs composantes. Les pics des photoélectrons, intenses et généralement symétriques, correspondent aux photoélectrons émis par les niveaux de cœur. Il y a également les pics satellites, qui sont moins marqués que les pics principaux, générés par des photoélectrons stimulés par les satellites d'une source de rayons X non monochromatique ; toutefois, ces pics peuvent être corrigés numériquement. Les pics

Auger proviennent de l'émission d'électrons Auger lorsqu'un électron d'une couche supérieure remplace un électron de cœur éjecté, avec une énergie cinétique qui reste indépendante de l'énergie de la source. Certains matériaux présentent des pics de perte d'énergie où les photoélectrons interagissent avec des électrons de surface, créant une « bosse » distincte au-dessus du pic principal. Enfin, un fond continu est observé, résultant de collisions inélastiques de photoélectrons dans l'échantillon, influençant le signal de fond pour des énergies de liaison supérieures.

L'analyse des spectres XPS se déroule en deux étapes principales :

1. Détermination de la ligne de base : afin d'isoler le signal d'intérêt, on utilise fréquemment la méthode de Shirley pour soustraire le fond spectral, engendré par les photoélectrons subissant des chocs inélastiques.
2. Décomposition spectrale : cette étape cruciale de l'analyse spectrométrique cherche à extraire, d'un spectre multifactoriel, les signaux distinctifs associés aux photoélectrons émis par une orbitale spécifique, en lien avec un atome et un environnement chimique défini. Pour ce faire, une sélection judicieuse de divers paramètres tels que l'énergie de liaison, l'amplitude du pic et sa largeur à mi-hauteur est réalisée. La détermination de l'aire de chaque pic se fait en combinant une distribution lorentzienne, liée à la largeur propre du pic, avec une gaussienne, qui prend en compte l'effet de l'instrument.

5.2.7. Système AR-XPS utilisé

Dans le cadre de cette thèse, la composition chimique de la surface est examinée à l'aide d'un spectromètre de photoélectrons à rayons X résolue en angle (AR-XPS), Thermo Fisher Theta 300. Cet appareil réalise une analyse angulaire en une seule acquisition, sans le besoin d'incliner l'échantillon, grâce à une lentille spécifiquement conçue pour la résolution angulaire et à un détecteur bidimensionnel. La chambre d'analyse AR-XPS est directement reliée au réacteur via une chambre de transfert sous vide (cf. [Figure II.1](#)). Cette configuration nous offre l'avantage d'une caractérisation quasi-in situ de la surface directement après gravure sans remise à l'air.

La représentation schématique du spectromètre AR-XPS Theta 300 est illustrée à la [Figure II.22](#). Les photons de rayons X sont produits par une source monochromatique Al K α d'une énergie de 1486,6 eV. Ce spectromètre peut opérer en deux modes distincts : standard

et angulaire. Dans le contexte de cette thèse, en mode angulaire, huit angles (θ) sont utilisés, même si théoriquement il est possible d'en exploiter jusqu'à 96 différents. Ces angles (θ), régulièrement espacés entre $23,75^\circ$ et $76,25^\circ$, sont définis en relation avec la normale de la surface de l'échantillon (soit l'angle de collecte). Selon la [Figure II.19](#), les angles de $23,75^\circ$ et $76,25^\circ$ correspondent aux photoélectrons s'échappant de la couche AlGaN, venant respectivement d'épaisseurs d'environ 8 nm et 2 nm.

Pour toutes les analyses présentées dans cette thèse, une taille de faisceau de $400\ \mu\text{m}$ est utilisée qui détermine la zone analysée de la surface. Pour chaque échantillon analysé, deux modes (le mode standard, pour lequel le signal de tous les angles est sommé, et le mode angulaire) sont utilisés, avec l'énergie de passage fixée à 60 eV (pour deux modes) et le temps d'exposition par scan à 50 ms (pour mode standard) et 500 ms (pour la mode angulaire). Le nombre de scan est défini de manière à avoir un signal exploitable tout en conservant un temps de mesure raisonnable. Un canon à ions Ar et à électrons Thermo Fisher Scientific est utilisé pour compenser les effets de charge de la surface avec un minimum de dommages [82]. Une description plus détaillée de cette technique est donnée ailleurs [82], [83].

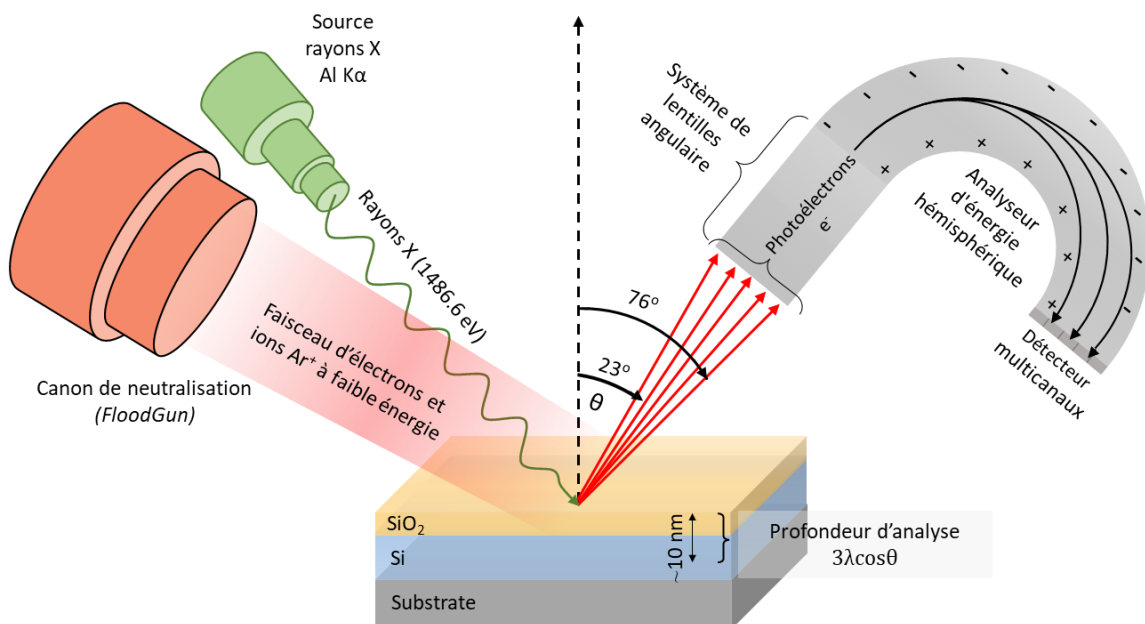


Figure II.22 : Schéma du dispositif expérimental AR-XPS Theta 300 utilisé.

5.2.8. Analyse des spectres d'échantillon de référence

Comme précédemment décrit, un échantillon AlGa_{0.2}N (celui de Figure II.12 (a), où la couche de cap SiN a été retirée par BOE) est utilisé comme référence tout au long de ce manuscrit. Ceci nous permet de comparer les modifications induites par l'étape de gravure ou post-gravure dans la barrière ultra-mince AlGa_{0.2}N. L'épaisseur de cette couche d'AlGa_{0.2}N est d'environ 4-6 nm. Selon nos calculs basés sur IMPF (cf. Figure II.19), un angle de 53,25° est jugé le plus adapté pour étudier l'intégralité de la couche d'AlGa_{0.2}N tout en minimisant le signal provenant de la couche GaN sous-jacente [84]. Afin d'étudier la composition de la couche réactive formée après l'exposition au plasma et le changement des propriétés de la surface AlGa_{0.2}N, l'angle de 76,25° est utilisé et les valeurs sont comparées aux valeurs de référence à 53,25°.

Un algorithme basé sur la méthode du maximum d'entropie (fournie par Thermo Fisher Scientific) est utilisé pour reconstruire les profils de profondeur de la composition atomique à partir des données AR-XPS résolues en angle [85]. Dans cette étude, nous avons utilisé les régions d'énergie du niveau central Ga3d, Al2p, N1s, O1s, C1s, F1s, S2s et Si2s qui donnent les énergies des niveaux pour extraire la concentration des atomes Ga, Al, N, O, C, F, S et Si, respectivement. Les pics sont décomposés et ajustés à l'aide d'une procédure d'ajustement numérique dans le logiciel *Avantage*TM. La fonction Shirley est utilisée pour la ligne de base. La concentration de chaque élément est obtenue en divisant l'aire de chaque pic par la section transversale Scofield [79] correspondante (Ga3d : 1,085, Al2p : 0,537, N1s : 1,8, O1s : 2,93, C1s : 1,0, F1s : 4,43, S2s : 1,43, Si2s : 0,95) et par la facteur de transmission d'équipement. Une description plus détaillée de la technique est donnée ailleurs [25], [86]. Tous les spectres XPS sont calibrés en énergie en positionnant le pic Al2p correspondant aux liaisons Al-N à 74,0 eV.

La Figure II.23 présente un spectre général (entre 0 et 1200 eV) obtenu à partir de l'échantillon AlGa_{0.2}N de référence (Figure II.12 (a)). Le spectre montre plusieurs pics résultats de l'effet photoélectrique correspondant aux éléments chimiques, comme le gallium, l'aluminium, l'azote, l'oxygène, le fluor et le carbone.

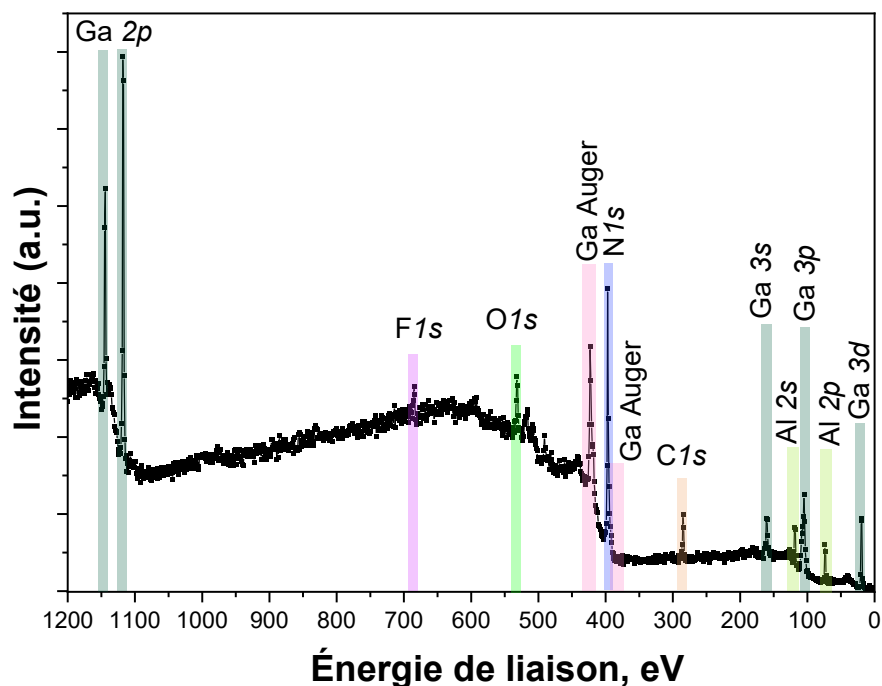


Figure II.23 : Exemple de spectre général de la surface AlGaN de référence obtenue par AR-XPS.

La Figure II.24 montre la décomposition des pics XPS pour les spectres (a) Ga3d, (b) Al2p et (c) N1s de la surface AlGaN de référence. Comme le montre la Figure II.24 (a), la région du Ga3d présente trois pics à 17,1 eV, 20,1 eV et 21,0 eV correspondant respectivement à un niveau central N2s, ainsi qu'à des liaisons Ga-N et Ga-O_x (oxyde natif). Le pic Al2p est ajusté avec deux pics à 74,0 eV et 75,0 eV attribués aux liaisons Al-N et Al-O_x (oxyde natif), respectivement (cf. Figure II.4 (b)). Le pic N1s se superpose aux lignes Auger LMM de Ga (cf. Figure II.24 (c)). Pour décomposer correctement le spectre N1s et éliminer la contribution Auger, nous avons utilisé la méthodologie proposée par Meyer et al. [84]. La méthodologie proposée nécessite d'acquérir à la fois les régions Ga L₂M_{4,5}M_{4,5} et Ga L₃M_{4,5}M_{4,5} (cf. Figure II.24 (c)). La région Ga L₃M_{4,5}M_{4,5} (430-415 eV) est d'abord décomposée à l'aide de multiples pics (P_x où x = 1,2,3,...) pour correspondre précisément à son enveloppe. Des paramètres tels que la différence d'énergie cinétique, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et la forme (ratio entre le profil Lorentzien et Gaussien) du pic de cette décomposition sont appliqués à la région Ga L₂M_{4,5}M_{4,5} (405-390 eV) sans contraindre l'énergie de liaison ou la surface totale de l'enveloppe. Le plasmon de volume (entre 415-425 eV) chevauchant de Ga L₂M_{4,5}M_{4,5} nécessite un rapport de surface de pic non contraint pour Ga L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5} Auger à haute énergie cinétique (pic P₁ et P₁' dans Figure II.24 (c)) [84].

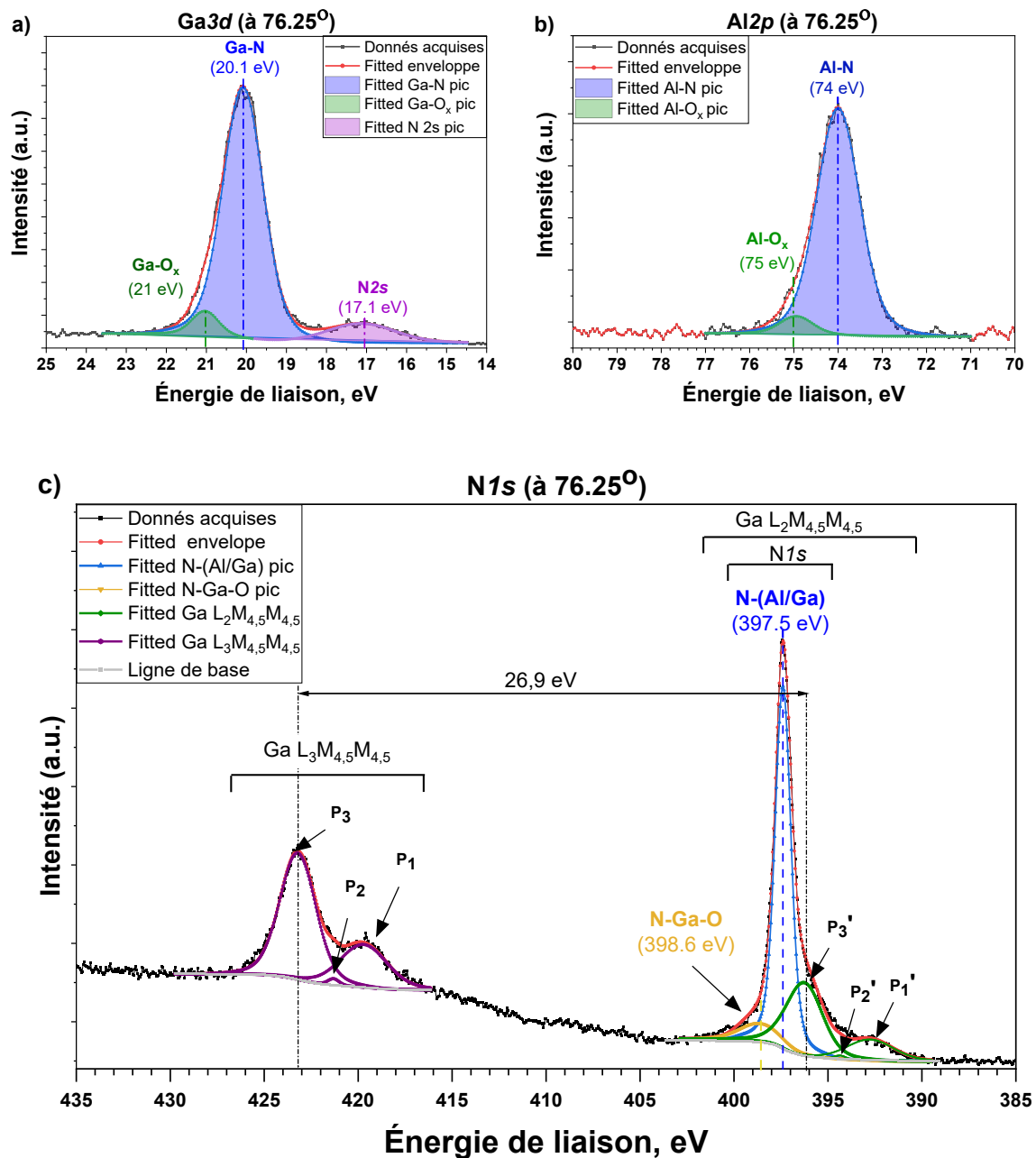


Figure II.24 : Déconvolution des spectres des niveaux de cœur (a) $Ga3d$, (b) $Al2p$ et (c) $N1s$ pour l'échantillon de référence mesurée par AR-XPS à l'angle $76,25^\circ$.

Les pics Auger $Ga L_2M_{4,5}M_{4,5}$ se positionnent constamment à $-26,9 \pm 0,1$ eV de $Ga L_3M_{4,5}M_{4,5}$. En transposant la décomposition de l'enveloppe du $Ga L_2M_{4,5}M_{4,5}$ à l'enveloppe $Ga L_3M_{4,5}M_{4,5}$ on peut ainsi mieux extraire les pics correspondant au $N1s$. Ce protocole s'avère essentiel pour les surfaces AlGaN modifiées, qu'elles soient oxygénées ou fluorées. L'émergence de contributions additionnelles, telles que les liaisons Ga-Ox ou Ga-Fx, engendre des incertitudes dans la région $N1s$. En conséquence, les lignes $Ga L_{2,3}M_{4,5}M_{4,5}$ requièrent un ajustement spécifique pour chaque échantillon, les paramètres de calibrage

variant selon l'état de surface de la couche AlGa_N. Cette procédure d'ajustement permet de décomposer le spectre *N1s* avec deux contributions situées à 397,4 eV et 398,6 eV. Ces contributions correspondent respectivement aux liaisons N-(Al/Ga) et aux liaisons N-Ga-O.

Le pic *O1s* est décomposé en deux composantes à 531,3 eV attribuées aux liaisons chimiques O_x-(Ga/Al)-N et à 532,5 eV attribuées aux liaisons O_x-C. La présence de ces liaisons chimiques est due à l'oxydation naturelle de l'Al et du Ga et à l'adsorption de C-O_x sur la surface AlGa_N dans l'air. Après le traitement BOE, des contaminations F, Si et C sont également détectées. Les spectres *Si2s* présentent un pic à 153,4 eV (décalage chimique de +2,4 eV par rapport aux liaisons Si-Si). Nous pensons qu'il correspond à des liaisons Si-N-(Al ou Ga) greffées à la surface AlGa_N qui ne peuvent pas être éliminées par le BOE. Les spectres *C1s* sont ajustés avec trois pics situés à 284,6 eV (liaisons C-C), 286,0 eV (liaison C-O) et 289,2 eV (liaison C=O). La présence de pics de carbone est due à l'exposition à l'air. Le fluor est également détecté sur la surface AlGa_N (pics à 684 et 686 eV). Cette contamination n'est pas attribuée à des liaisons chimiques et est certainement due à des résidus de Fluor provenant du bain BOE ou de la contamination lors du transfert du réacteur à plasma à la chambre XPS. Toutes les positions des pics ajustés sont en accord avec les valeurs de la littérature scientifique [87], [88].

Le [Tableau II-1](#) résume les résultats XPS obtenus sur la référence AlGa_N en termes d'éléments chimiques détectés sur la surface et leur environnement chimique ainsi que leur concentration atomique relative pour la surface de la couche AlGa_N.

La stœchiométrie de référence de la surface de la couche barrière AlGa_N est estimée en calculant les rapports Ga/Al et (Al+Ga)/N obtenus à partir des spectres XPS de l'échantillon AlGa_N après BOE collectés à un angle de 53,25°. Les rapports Ga/Al et (Al+Ga)/N tiennent compte de toutes les contributions *Ga3d* (Ga_N + GaO_x), *Al2p* (Al_N + AlO_x) et *N1s* (N-(Ga/Al) + N-Ga-O). Ainsi, les rapports de référence des films AlGa_N sont de 1,1 pour Ga/Al et de 1,2 pour (Al+Ga)/N. Pour évaluer le changement de stœchiométrie de la surface d'AlGa_N après l'exposition au plasma, les rapports sont calculés à partir des spectres XPS recueillis à 76,25° et comparés aux rapports de référence.

Tableau II-1 : L'élément et le niveau de noyau correspondant, la liaison chimique et les énergies de liaison (BE) correspondantes, la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) et le pourcentage atomique de la couche d'AlGaN de référence mesurée par AR-XPS à l'angle 53,25° (surface) et à 76,25° (extrême surface).

| Élément | Niveau de cœur | Liaison chimique | BE, eV | FWHM eV | Atomique % | |
|---------|----------------|---------------------------|-------------|---------|----------------|----------------------|
| | | | | | Surface 53,25° | Extr. Surface 76,25° |
| Ga | 3d | Ga-N | 20,1 ± 0,1 | 1,2 | 24 | 14 |
| | | Ga-O _x | 21,0 ± 0,1 | 0,8 | 0 | <1 |
| Al | 2s | Al-N | 74,0 ± 0,1 | 1,2 | 22 | 16 |
| | | Al-O _x | 74,9 ± 0,1 | 0,9 | 0 | <1 |
| N | 1s | N-(Al/Ga) | 397,4 ± 0,1 | 1,0 | 37 | 23 |
| | | N-Ga-O | 398,6 ± 0,1 | 2,5 | 1 | 4 |
| C | 1s | C-C | 284,7 ± 0,1 | 1,6 | 5 | 14 |
| | | C-O | 286,1 ± 0,1 | 2,3 | <1 | 3 |
| | | C=O | 289,3 ± 0,1 | 2,4 | 0 | 2 |
| O | 1s | O _x -(Al/Ga)-N | 531,2 ± 0,1 | 1,8 | 5 | 6 |
| | | OH ⁻ | 532,6 ± 0,1 | 1,9 | 2 | 7 |
| Si | 2s | Si-(N/Al/Ga) | 153,4 ± 0,1 | 3,0 | <1 | 3 |
| F | 1s | Non attribué | 684,9 ± 0,1 | 1,5 | 3 | 4 |
| | | Non attribué | 686,6 ± 0,1 | 2,1 | <1 | 2 |

La Figure II.25 présente les profils des concentrations atomiques en fonction de la profondeur extrait des mesures AR-XPS sur la surface AlGaN de référence.

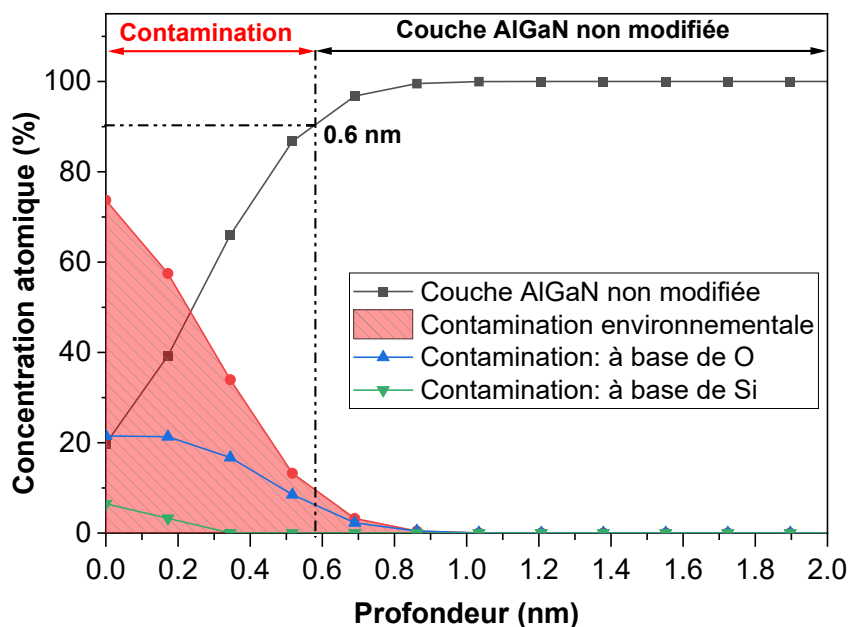


Figure II.25 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS sur la surface de la couche AlGaN après la gravure de la couche de SiN par BOE (échantillon de référence).

Sur cette figure, la concentration AlGaN englobe les contributions des pics Al-N, Ga-N et N-(Ga/Al), identifiées comme provenant de la couche AlGaN non altérée. D'autre part, la couche dénommée "contamination environnementale" est constituée de AlO, GaO et NO, ainsi que de divers contaminants (C, O, et Si). Ceci est dû à l'exposition de la surface AlGaN à l'air (à l'exception du Si, qui est un résidu post-gravure BOE). Nous avons déterminé de manière arbitraire que l'épaisseur de la couche modifiée correspondait à l'épaisseur pour laquelle la contribution du substrat AlGaN (non-modifié) représentait 90% de la quantification totale. Les analyses montrent donc une oxydation native d'environ 0,6 nm de la surface AlGaN après gravure par BOE et rinçage par eau déionisée et remise à l'air.

Le spectre XPS dans la région énergétique de 0 à 15 eV correspond au spectre de la bande de valence de la surface AlGaN. Ce spectre peut être utilisé pour évaluer l'énergie maximale de la bande de valence (E_{VBM}) de la couche AlGaN [89], [90]. Le pic de la bande de valence (E_{VBM}) est identifié en extrapolant la partie linéaire ascendante de la photoémission de la bande de valence jusqu'à la ligne de base, comme illustré dans la [Figure II.26](#).

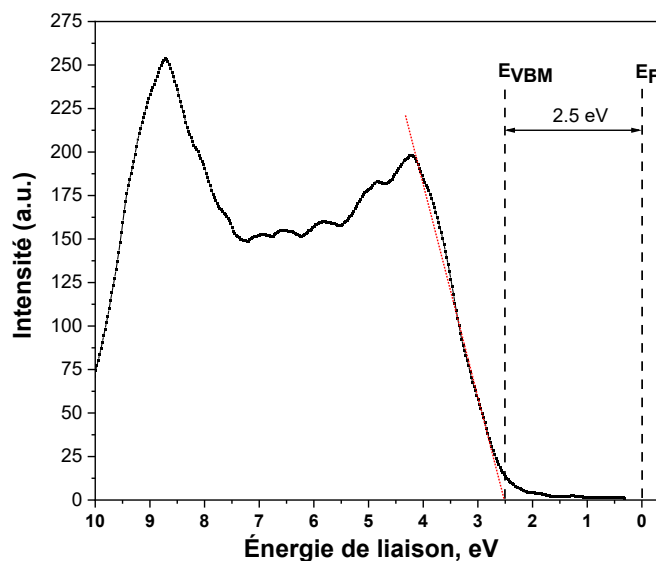


Figure II.26 : Spectre de la bande de valence pour une surface AlGaN de référence.

En supposant que la position 0 eV est le niveau de Fermi (E_F), nous pouvons estimer l'évolution du niveau de Fermi de la surface de la couche barrière AlGaN, qui révèle la modification de la subsurface [90]. Pour l'échantillon de référence (après BOE), $E_F - E_{VBM}$ est de 2,5 eV.

Tout au long de ce manuscrit, les mesures AR-XPS sont effectuées en utilisant la même méthodologie. Les mesures en mode angulaire seront également analysées de la même manière, mais avec une étape supplémentaire de déconvolution des pics pour chacun des huit angles de mesure.

5.3. Microscopie d'électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un microscope qui crée des images d'un échantillon en le balayant avec un faisceau d'électrons focalisé. Ces électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie de la surface, la composition et d'autres propriétés de l'échantillon (cf. Figure II.27).

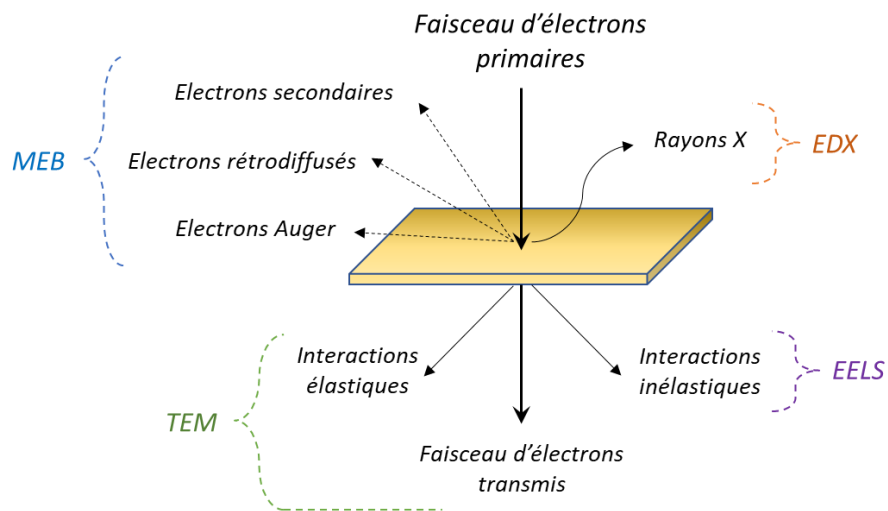


Figure II.27 : Représentation schématique des interactions entre les électrons et la matière, accompagnée des techniques de caractérisation correspondantes.

Dans le contexte de cette thèse, nous avons utilisé un MEB HITACHI S5000 pour étudier l'évolution de profils et de la morphologie de la surface de la couche AlGa_N après l'étape de gravure de la couche de protection Si₃N₄.

5.4. Microscopie électronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) se distingue des autres techniques de microscopie électronique. Contrairement au microscope électronique à balayage (MEB), qui analyse principalement les électrons rétrodiffusés ou les électrons secondaires émis depuis la surface de l'échantillon pour obtenir des images de surface, le TEM opère sur un principe différent.

Dans le TEM, un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon ultra-mince et les interactions entre les électrons transmis et le matériau sont détectées. En raison de cette transmission, le TEM est capable de fournir des images à résolution atomique de la structure interne de l'échantillon. La densité, l'orientation cristalline et d'autres caractéristiques structurales peuvent modifier la manière dont les électrons traversent l'échantillon, fournissant ainsi des informations détaillées sur la microstructure, les défauts, les nanocristaux et les interfaces à une échelle nanométrique.

Dans le contexte de cette thèse, nous avons utilisé le TEM pour étudier l'évolution de l'épaisseur et de la cristallinité de la couche barrière AlGa_N pendant l'étape de gravure de la couche de protection Si₃N₄. Les observations sont effectuées dans un TEM FEI TECNAI fourni par *Thermo Fisher Scientific* avec une énergie de faisceau incident de 200 keV. Un microscope électronique à balayage à double faisceau d'ions focalisé (FIB-TEM) FEI Helios 450S fourni par *Thermo Fisher Scientific* est utilisé pour préparer la lamelle de 100 nm d'épaisseur pour les caractérisations TEM.

5.5. Microscopie par force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est particulièrement utile pour analyser la morphologie et la rugosité des surfaces. L'AFM fonctionne grâce à l'interaction des forces atomiques entre une sonde minuscule et la surface de l'échantillon étudié.

La nature de ces interactions dépend de la distance entre la sonde et la surface. Quand ils sont éloignés de quelques dizaines de nanomètres, les forces attractives de Van der Waals prédominent, attirant le cantilever (la structure qui porte la sonde) vers la surface. Cependant, si la sonde se rapproche jusqu'à une distance comparable à celle d'une liaison chimique (soit quelques Angströms), les forces répulsives coulombiennes deviennent dominantes, repoussant le cantilever. Les mouvements du cantilever sont surveillés par un faisceau laser et capturés par un photodétecteur (cf. [Figure II.28](#)). Si le cantilever est dévié par l'interaction avec la surface, l'échantillon est ajusté dans la direction z (verticale) pour compenser. Pendant le processus de balayage, la sonde parcourt la surface de l'échantillon, et les ajustements de la direction z à chaque point sont utilisés pour construire une image de la surface à l'échelle nanométrique.

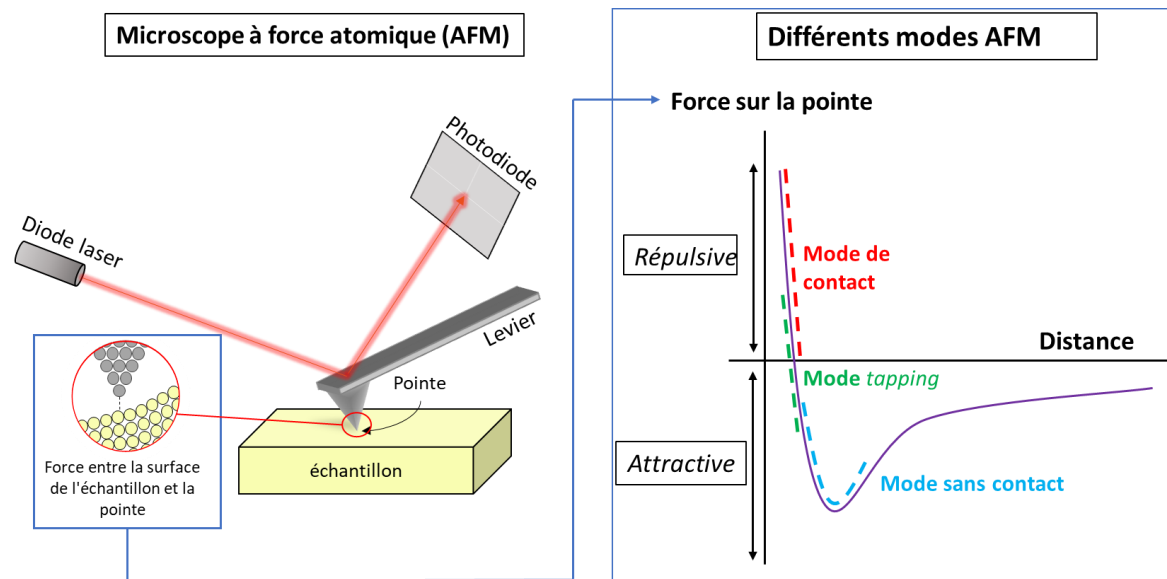


Figure II.28 : Principes de la méthode AFM.

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons le microscope à force atomique (AFM) *FastScan* de Bruker pour mesurer la rugosité de la surface de la couche AlGaIn après différents traitements de gravure et de post-gravure. Les mesures sont effectuées en mode *ScanAssist* (mode automatique *tapping*) dans les conditions normales de température et de la pression. Pour effectuer l'analyse, nous avons utilisé une pointe en silicium sur un cantilever en nitrure de silicium, de type *FASTSCAN-A* de Bruker. La zone de balayage a été fixée à $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, avec une force appliquée de 16,22 nN et une vitesse de balayage de 2 Hz pour une résolution de 512×512 pixels.

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

La spectrométrie de masse à ions secondaires à temps de vol, communément appelée ToF-SIMS (pour *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*), est une technique avancée de caractérisation de surface. Elle s'avère particulièrement adaptée pour l'analyse chimique des couches minces, s'étendant de 0.1 nm à environ 1000 nm. La haute sensibilité de la ToF-SIMS, atteignant environ 1 ppm par μm^3 , la rend particulièrement intéressante dans le domaine des semi-conducteurs pour détecter de très faibles concentrations de contaminants et d'impuretés. De plus, cette technique est l'une des plus efficaces pour la détection précise de la présence d'hydrogène dans les matériaux [91].

5.6.1. Principe de la mesure

Le mécanisme de ToF-SIMS repose sur un faisceau incident d'ions primaires qui bombarde la surface d'un échantillon avec une énergie fluctuant entre 0,1 et 30 keV. Lorsque ces ions entrent en collision avec la surface, une cascade de collisions est déclenchée, comme illustré dans la [Figure II.29](#). Dans ce procédé, des atomes et des agrégats d'atomes sont éjectés de la surface du film. Seuls quelques-uns de ces atomes ou agrégats sont ionisés lors de l'éjection. En raison de la faible dose d'ions primaires utilisée, généralement entre 10^{12} et 10^{13} ions.cm⁻², un nombre minime d'ions secondaires est généré lors du bombardement.

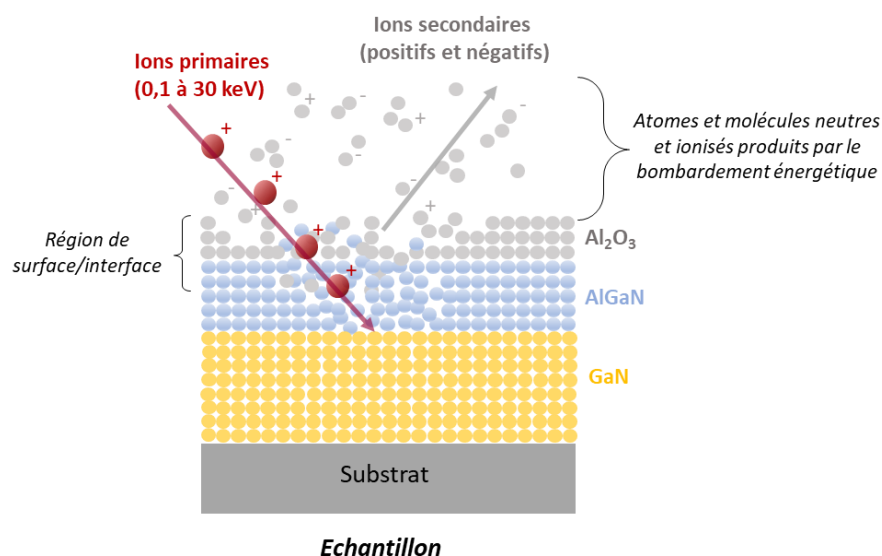


Figure II.29 : Schéma du fonctionnement du ToF-SIMS.

Les ions secondaires produits sont ensuite analysés par un spectromètre de masse à temps de vol. Les ions secondaires, après avoir été extraits, sont accélérés vers une chambre sous ultravide, via une électrode d'extraction de potentiel U . Dans cette chambre, la séparation des ions se fait en fonction de leur temps de vol. Vu que la chambre est sous ultravide, les collisions entre atomes sont quasi inexistantes. La [Formule II.10](#) décrit le temps de vol des ions en lien avec le rapport masse/charge.

$$\tau_{ToF} \approx L \sqrt{\frac{m}{2zE_0}} \quad (\text{II-10})$$

Avec z la charge de l'ion et m sa masse. Grâce à la détection parallèle de l'analyseur TOF, il est possible d'analyser tous les ions secondaires émis. L'analyseur offre aussi la possibilité de détecter un vaste spectre de pics de masse.

Pour déclencher une mesure du temps de vol, une impulsion d'ions primaires de courte durée est envoyée sur l'échantillon. Les données recueillies par le détecteur, représentant l'intensité des ions secondaires en fonction de leur temps de vol, sont converties en fonction du rapport masse/charge à l'aide de la [Formule II-10](#). La résolution en masse de la mesure dépend du temps de l'impulsion d'ions primaires : plus cette dernière est courte, meilleure sera la résolution.

5.6.2. TOF-SIMS (Ion-TOF)

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé un TOF-SIMS du modèle TOF-SIMS 1, fourni par la société Ion-TOF. Cette machine possède un mode « double faisceau » pour les analyses (cf. [Figure II.30](#)). Elle utilise en alternance deux faisceaux d'ions primaires : un faisceau d'abrasion et un faisceau d'analyse.

Pour le processus d'abrasion, les faisceaux d'ions Cs^+ d'une énergie variante entre 1 keV avec 40 nA. Ceci permet une analyse en profondeur allant de plusieurs nanomètres à des micromètres. La zone érodée est d'environ $300 \mu\text{m}^2$. Le faisceau d'analyse extrait les ions secondaires du substrat pour la spectrométrie de masse. Concernant le faisceau d'analyse, nous avons utilisé soit un faisceau de Bi_3^+ d'une énergie de 25 keV avec une dose d'ions 1×10^{14} ions/cm². La zone analysée est plus petite, approximativement $90 \mu\text{m}^2$, pour éviter des interférences avec la région érodée.

Le cycle d'analyse comprenait une alternance entre 4 pulses du faisceau d'analyse et des temps de vol successifs sur une durée totale de 140 μs , suivis d'une impulsion du faisceau d'abrasion d'une durée d'une seconde, avec un intervalle d'une demi seconde entre chaque cycle. Sur le plan de la détection, le TOF-SIMS est équipé pour identifier soit les ions secondaires positifs, soit les ions secondaires négatifs. Nous avons principalement utilisé le TOF-SIMS pour examiner la composition chimique pour l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ après l'étape de gravure.

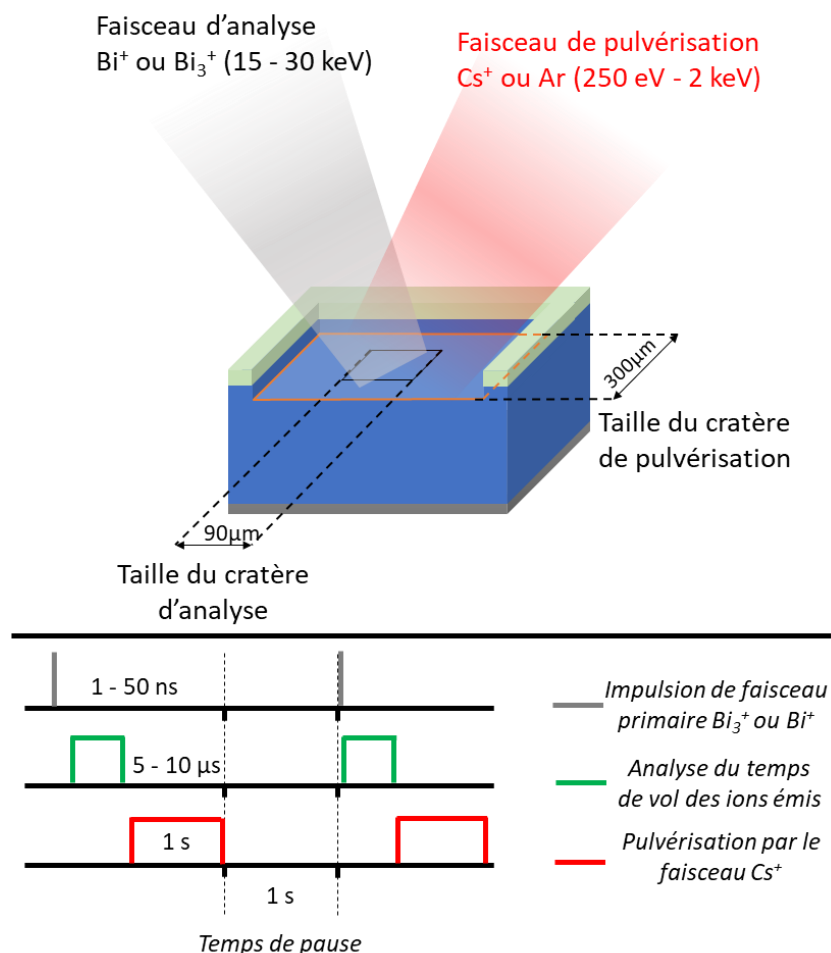


Figure II.30 : Schéma représentatif d'une mesure TOF-SIMS utilisant un mode d'analyse "double faisceau" et un mode d'acquisition séquentiel. Adapté de [34].

Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente en détail les outils de pointe utilisés au cours de cette thèse. L'utilisation de chambres de gravure sophistiquées, alliée aux techniques de caractérisation du plasma (RFEA, OES, etc.) et des surfaces (AR-XPS, AFM, ellipsométrie, MEB/TEM), nous a permis de mieux comprendre les interactions plasma-surface. Dans les chapitres ultérieurs, ces techniques seront spécifiquement utilisées pour étudier la gravure de la couche SiN avec un arrêt sur la couche barrière AlGaN ultra-mince. Cela offre la possibilité d'examiner en profondeur les interactions entre le plasma et la couche AlGaN, ainsi que le mécanisme de dégradation de cette dernière.

Chapitre III

Étude de l'impact de la gravure plasma conventionnelle de la couche de cap SiN sur les propriétés de la couche barrière AlGaN d'un HEMT GaN

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à apporter une compréhension plus fine de l'impact des procédés plasmas dédiés à la réalisation de la grille (à savoir le procédé de gravure de la couche cap SiN et le procédé de retrait de résine) sur les propriétés physicochimiques de la couche barrière AlGaN.

Dans la première partie, les procédés de gravure du SiN et de retrait de la résine photosensible choisis sont caractérisés par des mesures de flux d'ions et d'énergie, associées à l'émission optique. La deuxième partie se concentre sur la comparaison des dommages causés par deux types de procédés de gravure SiN disponibles dans le réacteur, ainsi que l'étape de *dechuck*. La troisième partie examine l'influence de l'énergie des ions utilisés dans les deux procédés de gravure SiN sur les dommages causés à la couche barrière AlGaN. La quatrième partie évalue l'impact de la surgravure sur les dommages subis par la couche barrière AlGaN. Enfin, la dernière partie de ce chapitre étudie l'impact de l'étape du retrait de la résine photosensible à l'aide d'un plasma O₂ sur la couche barrière AlGaN.

1. Description et analyse des procédés plasmas étudiés

Comme mentionné dans le [Chapitre I](#), la réalisation de la grille implique deux types de procédés susceptibles d'endommager la couche barrière AlGaN :

1. Le procédé de gravure SiN qui permet d'ouvrir la grille ;
2. Le procédé de retrait de la résine photosensible (PR).

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié et comparé deux procédés fluorés standard dédiés à la gravure de la couche de cap SiN, lesquels sont disponibles dans notre réacteur. Les plasmas à base de fluor sont couramment utilisés pour graver des masques durs et en particulier le diélectrique SiN dans notre cas. Ce chapitre se concentre sur la comparaison de deux chimies de plasma : une chimie fluorocarbonée à base de CHF₃/CF₄/Ar et une chimie sans carbone à base de SF₆/Ar. De plus, nous examinons également un procédé de retrait de la résine photosensible par plasma O₂ (*stripping* O₂). Chaque procédé de gravure se termine par un procédé de déclampage de plaque (*dechuck*) à base d'Argon, dont nous avons également évalué l'impact. Les conditions du plasma pour ces procédés sont présentées dans le [Tableau III-1](#).

Tableau III-1 : Conditions des procédés plasmas utilisés dans le présent chapitre.

| Procède | Paramètres | | | | |
|------------------------------|------------------|--------------|------------------|---|--|
| | Gaz | Débit (sccm) | Pression (mTorr) | Puissance de la source (W _{source}) | Puissance de polarisation (W _{bias}) |
| Procédé gravure SiN 1 plasma | SF ₆ | 20 | 7 | 600 | 155 |
| | Ar | 200 | | | |
| Procédé gravure SiN 2 plasma | CF ₄ | 100 | 7 | 200 | 60 |
| | CHF ₃ | 20 | | | |
| | Ar | 200 | | | |
| Procédé stripping | O ₂ | 90 | 10 | 800 | 0 |
| Procédé <i>dechuck</i> | Ar | 200 | 30 | 300 | 0 |

Avant d'étudier l'impact de la gravure par plasma sur la couche AlGaN, les plasmas ci-dessus ont été caractérisés. Les flux et énergies des ions ont été déterminés par une sonde

capacitive (sonde plane) et une sonde RFEA, respectivement. Les espèces neutres ont été identifiées par des mesures de spectroscopie d'émission optique (OES) (cf. Chapitre II).

1.1. Les procédés de gravure du SiN

L'énergie des ions lors d'un procédé plasma est un critère essentiel à prendre en compte. En effet, elle détermine non seulement le mécanisme de gravure, mais aussi la profondeur à laquelle le matériau peut être endommagé ou modifié [92]. Plus l'énergie est grande, plus les ions pénètrent dans le matériau et créent potentiellement des dommages. Une sonde RFEA (cf. Chapitre II) a été utilisée pour estimer la fonction de distribution de la vitesse des ions (IVDF) dans nos procédés de gravure SiN de référence, ainsi que pour estimer l'impact de la puissance de polarisation sur cette distribution (cf. Figure III.1). Dans les conditions standard des procédés existants sur le réacteur, la puissance de polarisation est de 155 W_{bias} pour le procédé SF_6/Ar et 60 W_{bias} pour le procédé $CHF_3/CF_4/Ar$. Dans ces conditions, l'IVDF présente une distribution bimodale (cf. Figure III.1) due à l'oscillation du potentiel de la gaine [72], [73]. Dans ce cas, la Figure III.1 montre que l'écart énergétique (ΔE) est 20 eV plus large avec le procédé SF_6/Ar . Ceci suggère que le plasma SF_6/Ar contient une population d'ions avec des masses moléculaires plus faibles. De plus, cette différence pourrait également être attribuée au fait que le flux ionique est quatre fois plus grand dans le cas du procédé SF_6/Ar . L'énergie moyenne des ions est plus faible dans le cas du procédé SF_6/Ar (157 eV vs 200 eV). Cependant, étant donné la large distribution en énergie des ions avec le procédé SF_6/Ar , l'énergie maximale que les ions peuvent atteindre dans les deux procédés sont identiques et est de 260 eV.

En réduisant la polarisation W_{bias} , l'énergie des ions et l'écart énergétique (ΔE) entre les deux pics diminuent pour les deux procédés. La Figure III.1 indique que pour les deux procédés plasma sans W_{bias} appliqué, les ions ont une répartition monoénergétique d'environ 15 eV, correspondant au potentiel plasma.

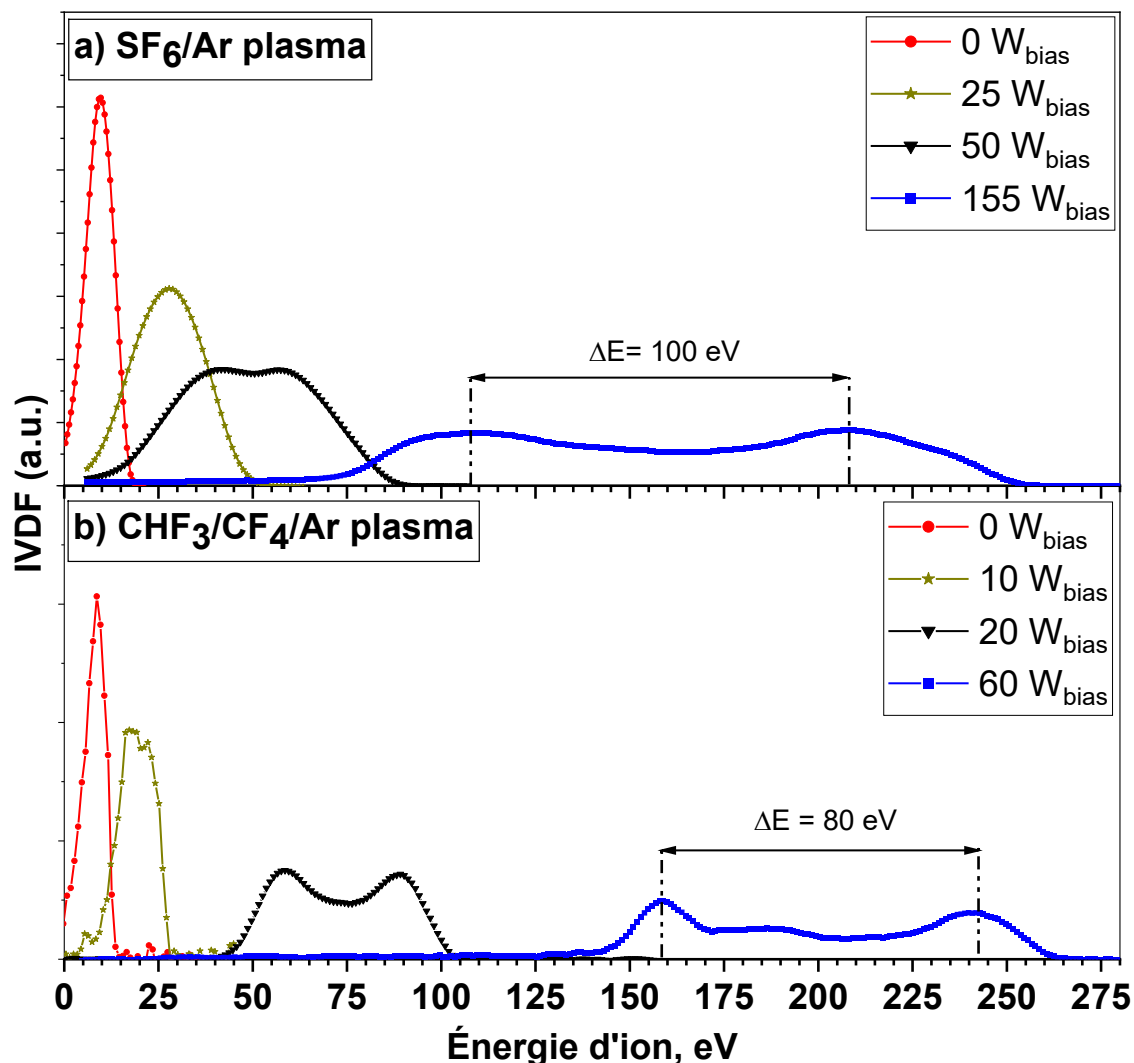


Figure III.1 : Fonction de distribution de la vitesse moyenne des ions (IVDF) mesurée pendant la gravure du SiN sur le substrat en Si par le plasma : (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar en fonction de puissance de polarisation (W_{bias}) appliquée.

La mesure du flux ionique est effectuée à l'aide d'une sonde capacitive planaire installée sur la paroi de la chambre du réacteur, comme décrit plus en détail dans le Chapitre II. Les mesures (cf. Figure III.2) ont montré que, pour toutes les puissances de polarisation (W_{bias}) appliquées, le flux ionique mesuré était identique, et que le procédé SF₆/Ar a un flux ionique 4 fois plus grand que le procédé CHF₃/CF₄/Ar (0,64 vs 0,16 mA/cm²). Dans les deux cas, le flux est inférieur à 1 mA/cm². Cette faible valeur de flux ionique indique une densité de plasma ionique relativement faible, inférieur à 10¹¹ cm⁻³.

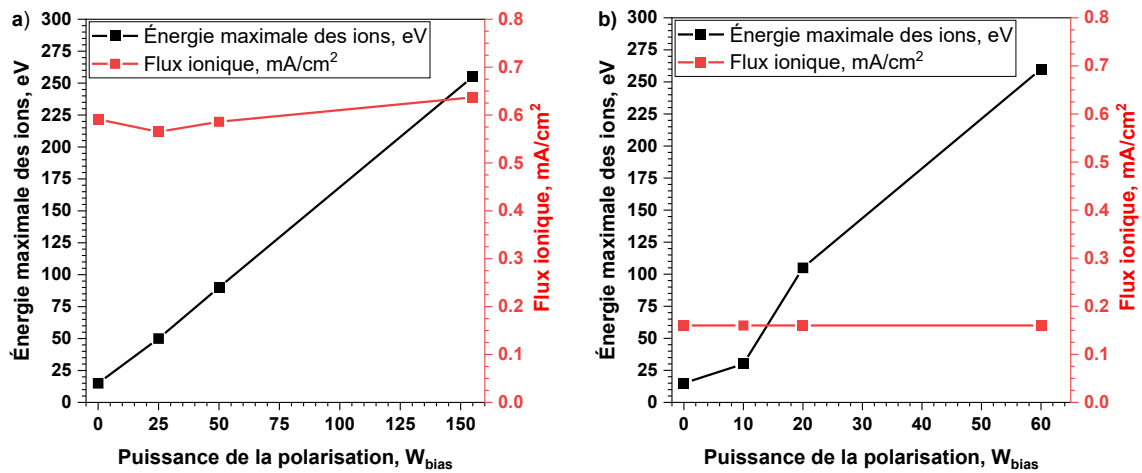


Figure III.2 : Évolution de l'énergie maximale des ions (RFEA) et du flux ionique (sonde capacitive) mesurés pendant la gravure de la couche SiN sur substrat Si au moyen du plasma (a) SF₆/Ar; et (b) CHF₃/CF₄/Ar, en fonction de la puissance de polarisation (W_{bias}) appliquée.

Concernant la composition du plasma, la spectroscopie d'émission optique (OES) est réalisée avec un système de détection de fin d'attaque, EyeD™ de Verity Instrument, pendant la gravure du SiN sur substrat Si (*carrier wafer*) quel que soit le plasma à haute énergie ionique utilisé (260 eV). Une description complète de l'EyeD™ utilisé dans cette partie se trouve dans le Chapitre II.2.1. Les spectres de OES présentés dans la Figure III.3 (a) montrent la présence d'espèces F mais aussi la présence d'espèces SiF_x qui résultent de la gravure de la plaquette de support Si pour le plasma SF₆/Ar à haute énergie ionique (260 eV / 155 W_{bias}). Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV / 60 W_{bias}), nous observons la présence de CF_x, Ar et F (cf. Figure III.3 (b)). Selon K. Takahashi et X. Huang, les CF_x, Ar, F et H sont les principaux produits de la décomposition du CHF₃/CF₄/Ar [93], [94]. Cependant, dans notre cas, on n'observe pas la présence des radicaux H par OES, ce qui peut s'expliquer par la recombinaison de radicaux F et H. Les spectres OES obtenus dans les différentes conditions de polarisation du substrat (W_{bias}) sont similaires et présentent les mêmes espèces. Il est important de noter que le détecteur est saturé pour le plasma SF₆/Ar, et donc que l'intensité des pics les plus intense (Ar 750 nm) est sous-estimée.

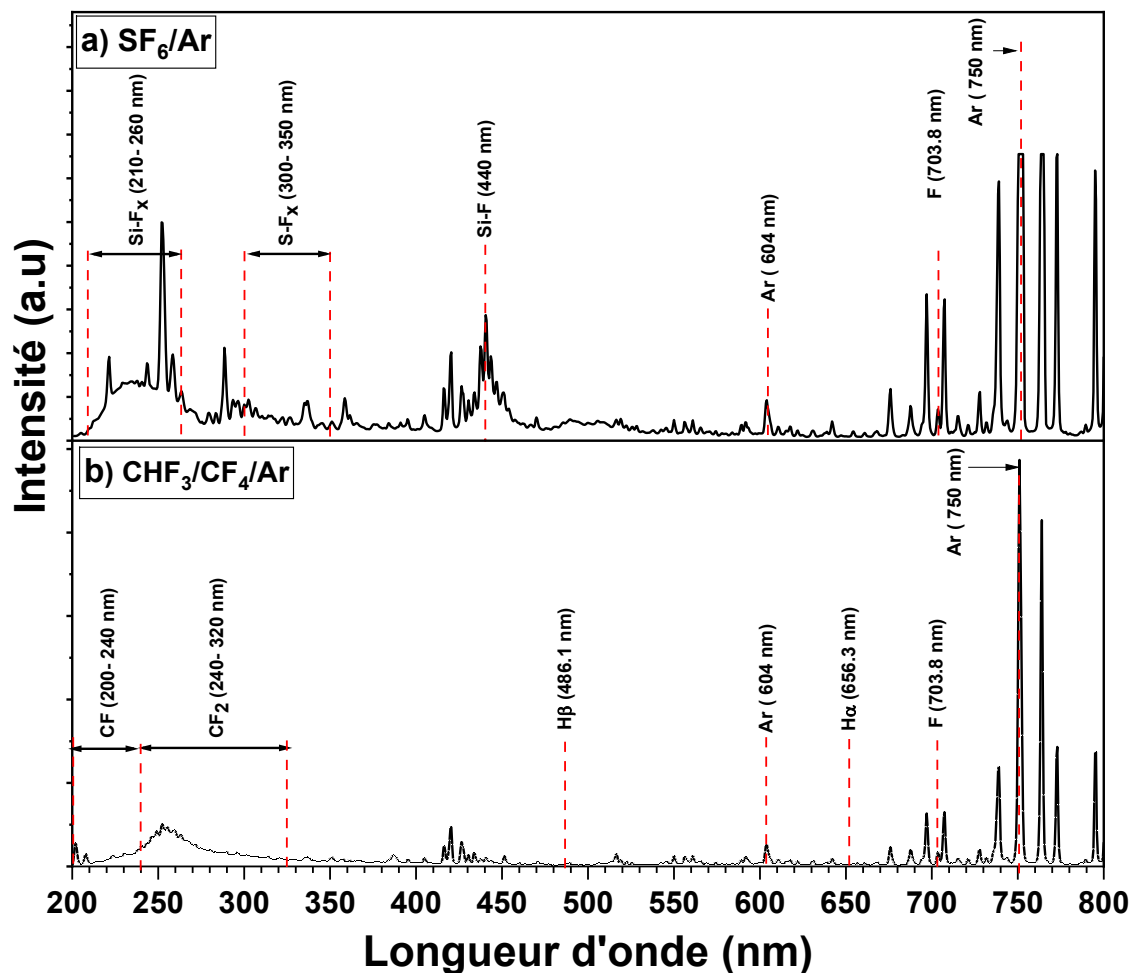


Figure III.3 : Spectres d'émission optique mesurés pendant la gravure du SiN sur le substrat en Si par le plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à haut énergie ionique (260 eV).

1.2. Procédé de retrait de la résine photosensible

Le procédé de retrait de la résine photosensible a également été caractérisé par les mêmes techniques que celles utilisées pour les procédés SiN décrits précédemment. La mesure de l'énergie des ions par la sonde RFEA indique une répartition des ions monomode avec un pic centré à 15 eV (potentiel plasma), associé à une mesure par la sonde capacitive d'un flux ionique de 0,54 mA/cm².

Pour déterminer la composition du plasma d'oxygène utilisé lors de l'étape de stripping, deux types de substrats ont été utilisés : un substrat de Si et un substrat de Si recouvert de résine photosensible (PR). L'utilisation d'un substrat recouvert de résine permet de se rapprocher des conditions d'intégration réelles en modélisant la présence d'une importante quantité de PR. La spectroscopie d'émission optique (OES) a été utilisée pour

analyser la composition du plasma. La [Figure III.4 \(a\)](#) montre que le plasma utilisé pendant l'étape de stripping sur le substrat Si contenait principalement des espèces d'oxygène (O) et d'hydroxyle (OH). En revanche, l'OES réalisée pendant l'étape de stripping sur le substrat de Si revêtu de résine photosensible a révélé la présence d'hydrogène (H), de monoxyde de carbone (CO), ainsi que d'espèces d'oxygène (O) et d'hydroxyle (OH), comme le montre la [Figure III.4 \(b\)](#). Cette différence de composition chimique du plasma selon le substrat utilisé vient de la gravure de la résine pendant le procédé de stripping. Ainsi cette expérience nous permet d'identifier le CO et le H comme provenant de la gravure de la résine lesquels sont rejetés dans le plasma [95], [96].

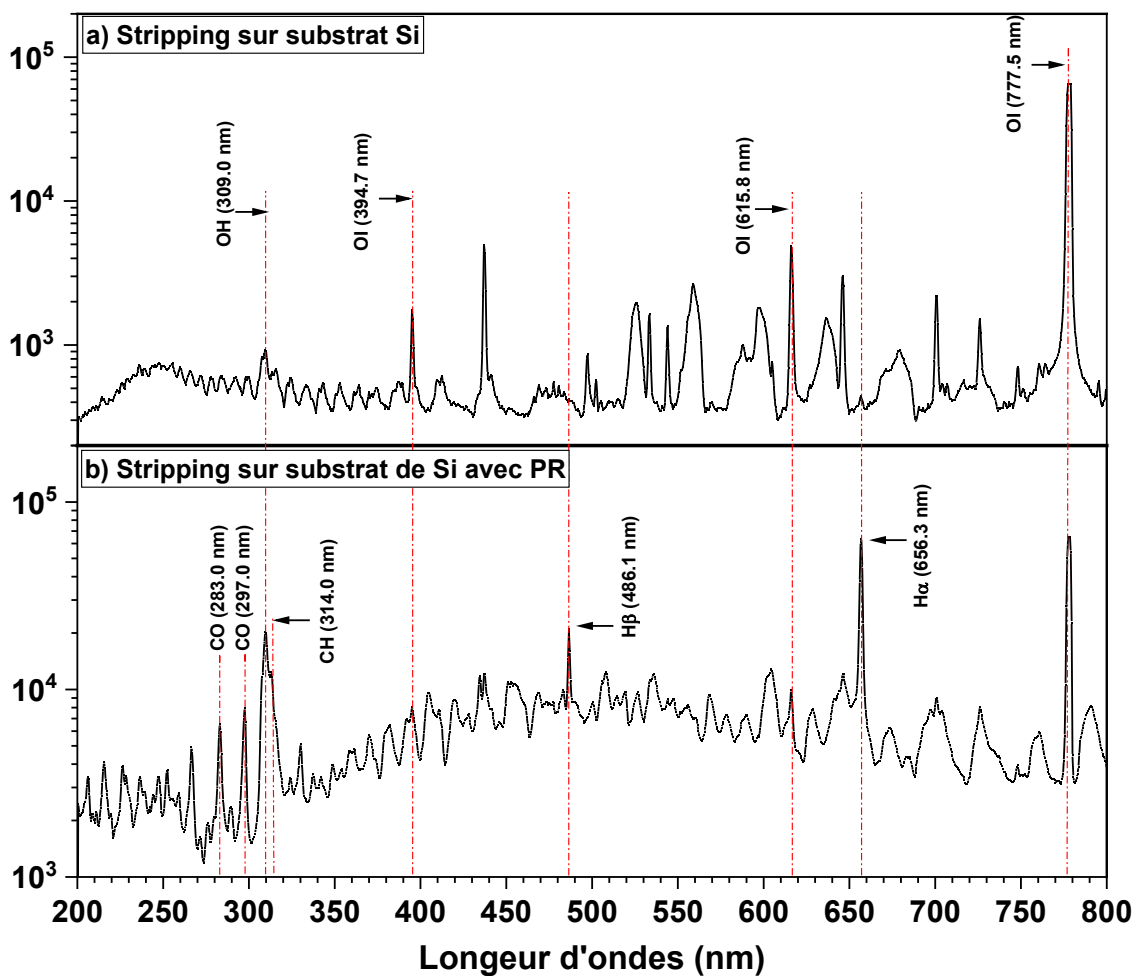


Figure III.4 : Spectres d'émission optique mesurés pendant l'étape du stripping par le plasma O₂ sur (a) le substrat de Si et (b) le substrat de Si recouvert par la résine photosensible (PR).

La présence d'hydrogène dans le plasma pendant l'étape de stripping peut avoir un impact significatif sur les propriétés électriques des dispositifs à base de AlGa_{0.3}N, comme

l'ont démontré plusieurs recherches [97]. L'hydrogène libéré peut être implanté profondément dans la couche barrière de AlGaN et diffusé vers le canal 2DEG, où il peut former des pièges et compenser/neutraliser les porteurs de charges (N_{ss}) [97]. Ces défauts liés à l'hydrogène peuvent dégrader considérablement les propriétés électriques du dispositif, telles que la densité, la mobilité et la durée de vie des porteurs [47], [97]–[99].

1.3. Résumé

Cette section nous a permis d'identifier les espèces présentes dans les plasmas de procédés de gravure SiN et de stripping, et également d'évaluer les flux et énergies des ions présents. Ces informations sont précieuses pour comprendre les mécanismes de gravure et d'endommagement de la couche de AlGaN qui vont être présentés dans les sections suivantes.

2. Impact des procédés standard de gravure de SiN sur la couche barrière AlGaN

Comme mentionné dans le [Chapitre I](#), le procédé SiN doit être sélectif pour éviter une consommation de AlGaN, aboutir à des profils droits de la couche cap SiN et minimiser l'endommagement de la couche barrière AlGaN. Dans cette section, nous avons évalué ces trois points. Les vitesses et sélectivités par ellipsométrie (cf. [Chapitre II](#)), les dommages physicochimiques par AR-XPS et AFM (cf. [Chapitre II](#)), ainsi que et les profils de gravure par MEB (cf. [Chapitre II](#)).

2.1. Cinétiques de gravure et sélectivité en plasmas fluorés

2.1.1. Description du protocole

Les cinétiques de gravure ne peuvent pas être directement estimées sur nos échantillons en raison de la complexité de l'empilement de l'HEMT. Pour estimer nos vitesses de gravure, nous avons utilisé l'échantillon présenté dans la [Figure III.5](#) (préalablement décrit dans le [Chapitre II](#)). L'estimation des vitesses de gravure est réalisée grâce à des mesures ellipsométriques cinétiques. Une mesure ellipsométrique cinétique est effectuée pendant la gravure de la couche de SiN et après 60 secondes d'exposition de la couche de AlGaN au plasma. Cela nous permet d'estimer la vitesse de gravure en temps réel

des couches SiN et AlGaN, ainsi que d'arrêter la gravure à l'*endpoint* (cf. [Chapitre II](#)) sans sur-gravure de la couche sous-jacente de AlGaN.

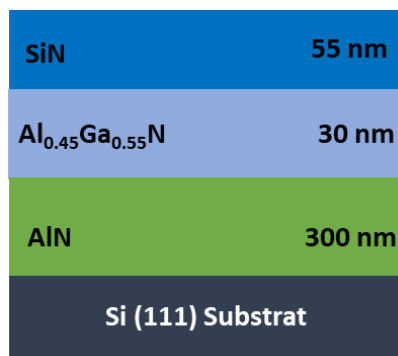


Figure III.5 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer la vitesse et la sélectivité de gravure.

2.1.2. Résultats

Les échantillons comme présentés sur la [Figure III.5](#) sont exposés aux procédés standard de gravure SiN décrits dans le [Tableau III-1](#). Les vitesses de gravure des couches de SiN et de AlGaN pendant les procédés SiN sont estimées par ellipsométrie cinétique en temps réel. Les résultats obtenus en termes de vitesse et de sélectivité de gravure SiN/AlGaN pour les deux procédés étudiés sont résumés dans le [Tableau III-2](#).

Tableau III-2 : Vitesses de gravure et sélectivités de gravure de SiN et AlGaN mesurées par ellipsométrie pendant des gravures à haute énergie ionique (260 eV) utilisant la chimie SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar.

| Chimie du plasma | Vitesse de gravure SiN (nm/s) | Vitesse de gravure AlGaN (nm/s) | SiN/AlGaN Sélectivité |
|---------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| SF ₆ /Ar | 1.5 | 0.4 | 4 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar | 0.8 | 0.1 | 6 |

Le procédé SF₆/Ar est un procédé de gravure qui offre des vitesses de gravure plus élevées pour le SiN et AlGaN que le procédé CHF₃/CF₄/Ar. Les vitesses de gravure sont respectivement 2 et 4 fois plus élevées avec le procédé SF₆/Ar. Cependant, cela entraîne une sélectivité de gravure SiN/AlGaN plus faible avec le procédé SF₆/Ar, ce qui signifie que la gravure des deux matériaux est plus difficile à contrôler avec précision qu'avec le procédé CHF₃/CF₄/Ar. Cette différence de vitesse de gravure peut être due en partie à un flux ionique plus élevé dans le procédé SF₆/Ar, bien que l'énergie des ions soit globalement plus faible avec le procédé SF₆/Ar.

2.2. Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS

2.2.1. Description du protocole

Pour analyser la composition chimique de l'échantillon avec l'empilement HEMT présenté sur la [Figure III.6](#) (cf. [Chapitre II](#)) sur le support en silicium (Si), nous avons procédé à la gravure de la couche cap SiN en utilisant le procédé de gravure SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV). Le plasma est arrêté à l'*endpoint* à la fin de la gravure du SiN (sans exposition supplémentaire au plasma), ce qui signifie que la surface de AlGaN interagit avec le plasma pendant une durée de 1 à 3 secondes. Il est également important de noter qu'à la fin du procédé de gravure du SiN, un "*dechuck*" est effectué en utilisant un plasma argon (Ar) à base énergie ionique (15 eV), dont les conditions sont présentées dans le [Tableau III-1](#). Une fois le procédé terminé, la plaque d'étude est transférée dans la chambre AR-XPS sans remise à l'air (quasi in-situ) afin d'analyser la composition de la surface de la couche barrière AlGaN.

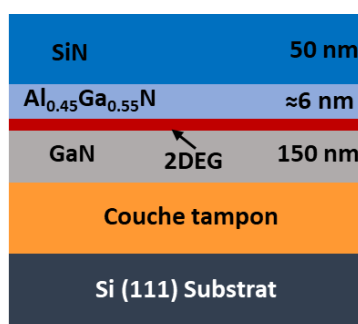


Figure III.6 : Schéma de l'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la surface de AlGaN après gravure.

2.2.2. Résultats AR-XPS

La composition chimique de la surface de AlGaN, exposée aux deux procédés standard de gravure SiN à haute énergie ionique (260 eV), est caractérisée par des analyses AR-XPS « quasi-in-situ ». La [Figure III.7 \(a\)](#) montre l'analyse XPS de la composition de la surface (à l'angle rasant de 76,75°) de AlGaN après gravure du SiN par les deux procédés fluorés. La [Figure III.7](#) met en évidence, qu'après ces deux procédés de la gravure, la composition chimique de la surface de AlGaN est modifiée. En effet, la contribution provenant de la couche de AlGaN non modifiée (liaisons Ga-N, Al-N et N-(Al/Ga)) ne constituent plus que 19% et 11% du signal total, respectivement dans le cas du procédé SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar. Dans les deux cas, une quantité significative de fluor d'environ 40%

(avec deux pics *F1s* situés à 685,2 et 686,9 eV) est détectée à la surface (cf. [Figure III.7 \(a\)](#)). De plus, les spectres XPS des niveaux de cœur *Ga3d*, *Al2p*, et *N1s* montrent l'apparition de nouveaux environnements chimiques (cf. [Figure III.7 \(b\)](#), [\(c\)](#), et [\(d\)](#)).

Pour le niveau de cœur *Ga3d* de la [Figure III.7 \(b\)](#), trois nouvelles contributions sont trouvées à 21,0 eV, 21,8 eV et 22,5 eV après un plasma CHF₃/CF₄/Ar et une nouvelle composante à 21,1 eV après une gravure au plasma SF₆/Ar. Les pics à 21,0, 21,8 et 22,5 eV sont attribués aux composés Ga-F, Ga-F₂ et Ga-F₃ [100]. Pour le niveau du cœur *Al2p* de la [Figure III.7 \(b\)](#), deux nouveaux pics à 75,8 et 76,7 eV sont détectés et attribués aux liaisons Al-F_x et Al-F₃, comme cela a été rapporté par plusieurs auteurs [101]. Ces pics Al-F_x et Al-F₃ constituent ensemble environ 8 % de la quantification atomique totale.

Le niveau de cœur *N1s* présente deux contributions positionnées à 397,5 et 399,15 eV pour les deux procédés plasma, attribuées aux liaisons N-(Ga/Al) et N-F_x respectivement. De plus, les différents pics situés à P₁' à 392,7 eV, P₂' à 394,3 eV, et P₃' à 396,2 eV dans la région du spectre *N1s* (cf. [Figure III.7 \(d\)](#)) sont attribués aux pics Auger du Ga (L₂M_{4,5}M_{4,5}) [84]. Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar, nous observons deux nouvelles contributions à 398,4 eV et à 400,5 eV étiquetées P₄' et P₅', respectivement. Ces contributions peuvent être attribuées aux pics Auger Ga (L₂M_{4,5}M_{4,5}) des liaisons Ga-F₂ et Ga-F₃ respectivement. Aucun pic Auger pour Ga-F n'est observé. Cela peut s'expliquer par la faible quantité de Ga-F et par conséquent le pic P₃' englobe les contributions de Ga-N et Ga-F (confirmé par l'augmentation de la largeur de bande du pic P₃' de 2,3 eV à 2,5 eV). En revanche, lorsque le plasma SF₆/Ar est utilisé, les pics P₄' et P₅' dus à la formation des liaisons Ga-F_x, ne sont pas visibles; ce qui est en accord avec le fait que GaF₂ et GaF₃ ne sont pas détectés sur le spectre *Ga3d* (cf. [Figure III.7 \(b\)](#)).

Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar, les pics *C1s* et *O1s* sont également détectés. Le spectre *C1s* montre 4 contributions à 285,2 eV, 286,8 eV, 288,1 eV, et 289,0 eV qui sont respectivement attribuées aux liaisons C-C (14 %), C-C-F (5 %), C-F (4 %), C-F₂ (3 %) [102]. Ceci confirme la formation d'une couche réactive fluorocarbonée plutôt riche en carbone sur la surface AlGaN. Le spectre *O1s* présente une contribution positionnée à 532,8 eV (environ 9 %) et attribuée à l'oxygène faiblement lié à la surface [103]. L'origine de l'oxygène détecté provient des parois du réacteur composées de Y₂O₃. Dans le cas du plasma SF₆/Ar, le carbone C (environ 4 %) et l'oxygène O (environ 11 %) sont également détectés et sont supposés être également dus à la contamination des parois du réacteur.

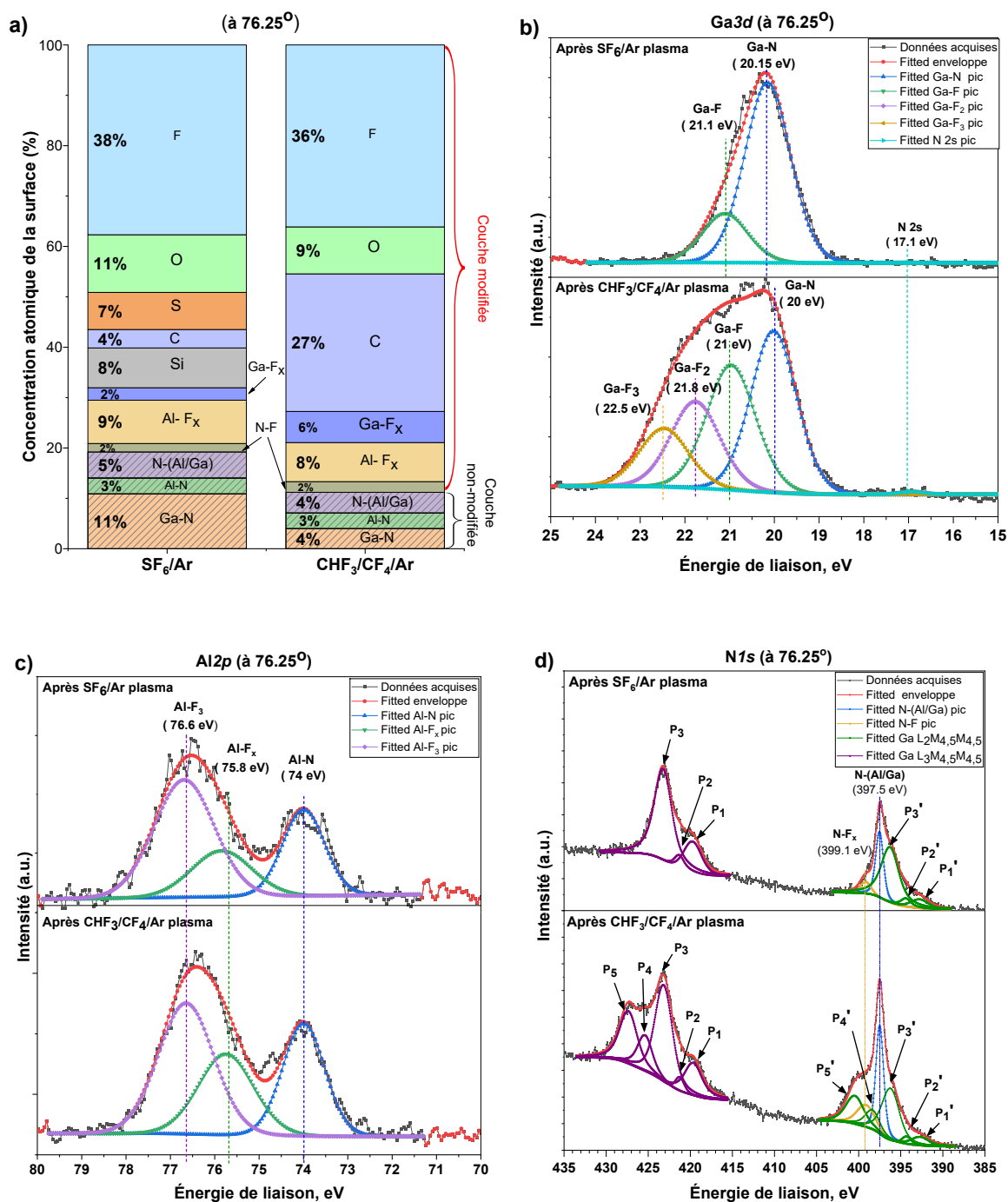


Figure III.7 : (a) Composition chimique de surface et (b) spectres des niveaux de cœur Ga3d, (c) Al2p, et (d) N1s de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV) mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

De plus, un pic de Si est détecté à 154 eV que nous attribuons aux liaisons Si-F_x ou Si-O-F_x. Effectivement, l'OES présenté dans la Figure III.7 (a) met en évidence la présence d'espèces Si-F_x dans le plasma provenant de la gravure du substrat Si dans un plasma SF₆/Ar.

Il est important de souligner que le porte substrat en Si est gravé de manière plus significative lors du procédé SF₆/Ar (3,4 nm/s) qu'avec le procédé CHF₃/CF₄/Ar (0,6 nm/s). Ces espèces SiF_x détectées dans le plasma peuvent directement interagir avec la couche AlGa_{0,5}N pendant la gravure SiN. Cependant, des analyses d'AR-XPS complémentaires réalisées sans l'étape de *dechuck* (cf. [Chapitre III.2.3](#)) ont révélé que ces espèces SiF_x étaient déposées sur le substrat de AlGa_{0,5}N lors de l'étape de *dechuck* et non pendant le procédé de gravure SiN. Notre explication est que ces espèces SiF_x se déposent sur les parois du réacteur pendant le procédé de gravure SiN et sont ensuite pulvérisées pendant l'étape de *dechuck* Ar et viennent ensuite se redéposer sur la surface AlGa_{0,5}N.

Grâce à la capacité de résolution angulaire de l'AR-XPS, les profils en profondeur (cf. [Figure III.8 \(a\) et \(b\)](#)) des concentrations en éléments atomiques de la surface de AlGa_{0,5}N exposée aux deux chimies de plasma peuvent être obtenus. Dans ce graphe, la concentration de AlGa_{0,5}N comprend les contributions des pics Al-N, Ga-N et N-(Ga/Al) identifiés comme provenant de la couche de AlGa_{0,5}N non modifiée, tandis que la couche réactive (modifiée) est constituée d'Al, Ga et N dans un autre environnement chimique ainsi que de contaminants. Ces contaminants peuvent être classés en deux catégories :

- 1) Les éléments formant des liaisons avec la matrice AlGa_{0,5}N initiale, c'est-à-dire provenant de la réaction d'AlGa_{0,5}N avec le fluor (dans la [Figure III.8](#) cela se réfère à tous les pics Al-F_x, Ga-F_x, N-F_x et F).
- 2) Les autres éléments détectés qui ne forment pas de liaisons avec l'AlGa_{0,5}N (C, O, Si et S).

De manière arbitraire, nous avons considéré que l'épaisseur de la couche modifiée correspondait à l'épaisseur pour laquelle la contribution du substrat de AlGa_{0,5}N atteignait 90% de la quantification totale.

Dans les deux cas, les contaminants autres que le fluor se trouvent dans le premier nanomètre à la surface, alors que le fluor est observé plus profondément dans une couche de AlGa_{0,5}NF_x riche en F. L'épaisseur de la couche réactive est légèrement plus élevée pour le procédé CHF₃/CF₄/Ar (1,5 nm pour SF₆/Ar et 1,7 nm pour CHF₃/CF₄/Ar). La profondeur de modification est principalement liée à l'énergie des ions [104] qui, en moyenne, est légèrement plus élevée dans le procédé CHF₃/CF₄/Ar (cf. [Figure III.8](#)).

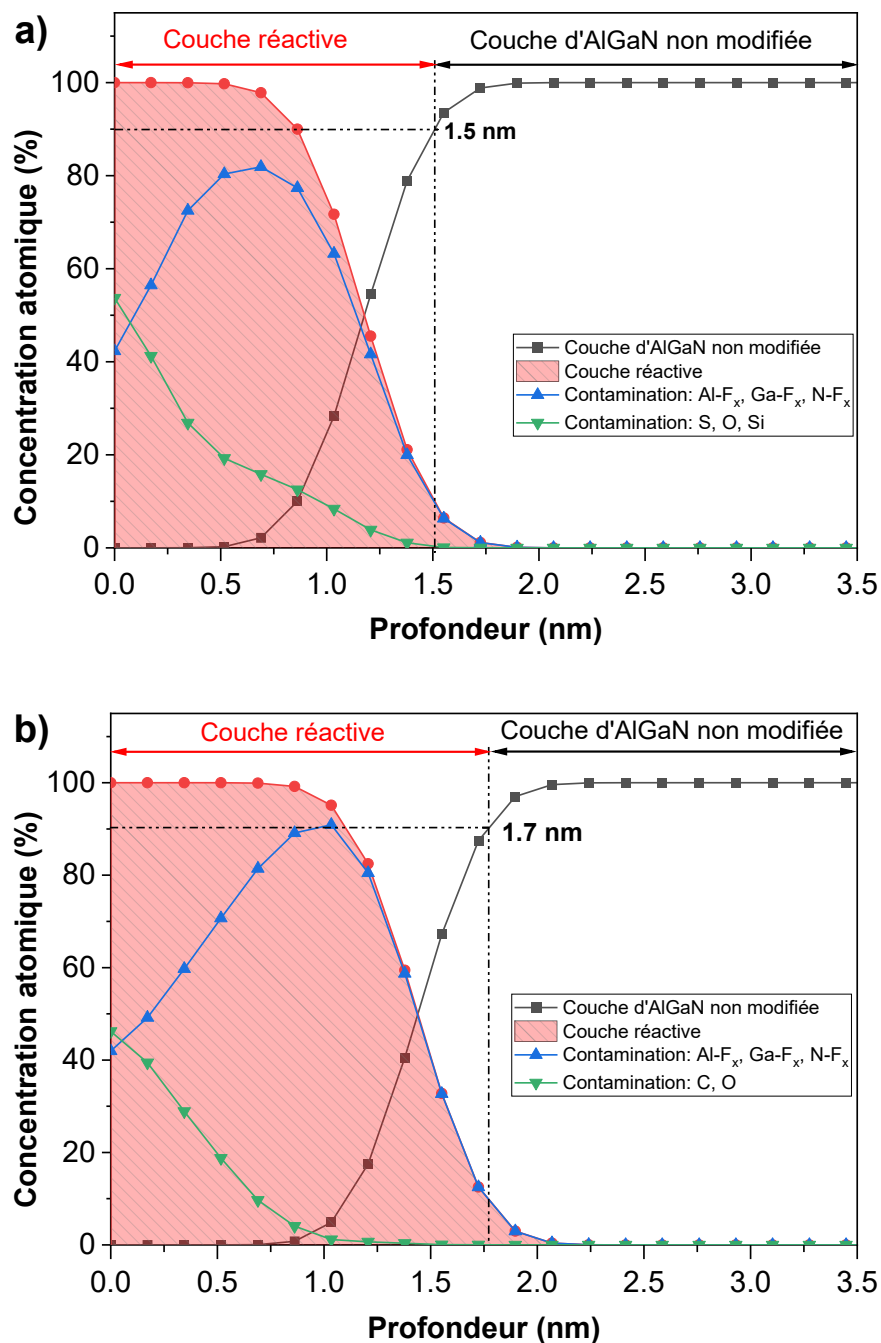


Figure III.8 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF₆/Ar, et (b) CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV).

La présence d'une couche réactive AlGaNF_x riche en fluor lorsque AlGaN est exposé à un plasma à base de fluor s'explique par la forte réactivité du F avec le Ga et l'Al pour former des composés Al-F_x et Ga-F_x très stables et peu volatils (point d'ébullition de Al-F₃ à la pression atmosphérique 1272°C, point d'ébullition de Ga-F₃ à la pression atmosphérique 1000°C) [28]. Cette formation de couche AlGaNF_x peu volatile explique pourquoi les

vitesse de gravure de AlGaN dans les plasmas à base de fluor sont si faibles par rapport au SiN avec lequel des produits volatils Si-F_x (point d'ébullition à la pression atmosphérique - 86 °C) et N-F₃ (point d'ébullition à la pression atmosphérique -128 °C) peuvent être formés [28]. Par conséquent, une grande sélectivité de gravure SiN/AlGaN peut être obtenue dans un plasma à base de fluor.

La gravure de AlGaN dans le plasma à base de fluor se fait par la pulvérisation de la couche de AlGaNF_x. La vitesse de pulvérisation dépend linéairement du flux d'ions et de la racine carrée de l'énergie des ions [105]. Par conséquent, même si l'énergie moyenne des ions dans le plasma SF₆/Ar est légèrement inférieure à celle du plasma CHF₃/CF₄/Ar, le flux d'ions y est quatre fois plus important, ce qui entraîne une vitesse de gravure environ trois fois supérieure.

Les ratios stœchiométriques (Ga/Al et (Al+Ga)/N) extraits des mesures AR-XPS pour l'angle de collection de 76,25° (cf. [Chapitre II](#)) de la surface de AlGaN de référence et celle exposée aux procédés fluorés sont comparés dans la [Figure III.9](#). Les deux procédés de plasma entraînent un appauvrissement en N mais il est plus prononcé avec le procédé SF₆/Ar. Cela n'est pas surprenant, étant donné que l'azote peut former des produits plus volatils avec le fluor tels que N-F₃, dont le point d'ébullition à la pression atmosphérique est de -129 °C, tandis que les éléments métalliques tels que Al et Ga forment des composés plus stables et non volatils tels que Al-F₃ et Ga-F₃ [28]. Par ailleurs, l'azote (N) peut être pulvérisé plus aisément que les éléments métalliques (Ga et Al), du fait de sa faible masse atomique.

De plus, le rapport Ga/Al est diminué après exposition au plasma CHF₃/CF₄/Ar, ce qui indique une élimination légèrement préférentielle du galium (Ga) par rapport à l'aluminium (Al) (cf. [Figure III.9](#)), alors que le rapport Ga/Al semble ne pas être affecté par le plasma SF₆/Ar. Le fait que ce rapport change avec la chimie CHF₃/CF₄/Ar et pas SF₆/Ar nous fait penser qu'une espèce chimique présente dans le plasma CHF₃/CF₄/Ar et pas dans le plasma SF₆/Ar crée cette différence. Certains travaux scientifiques montrent la présence d'ions HF⁺ dans le plasma CHF₃/CF₄/Ar [94]. Ces ions à base d'hydrogène pourraient contribuer à l'élimination du Ga par la formation de composés volatils Ga-H₃ (point d'ébullition à la pression atmosphérique 0 °C) expliquant pourquoi la surface de AlGaN est plus appauvrie en Ga avec le plasma CHF₃/CF₄/Ar.

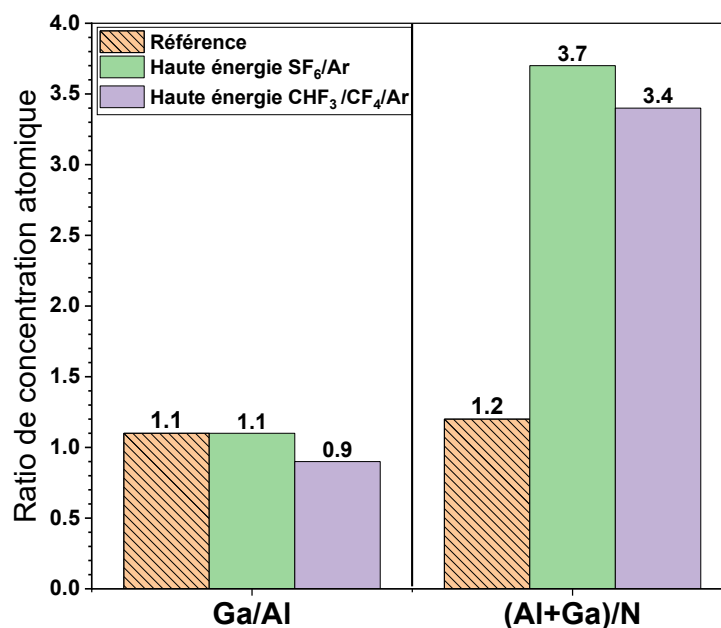


Figure III.9 : Les ratios stœchiométriques Ga/Al et (Al+Ga)/N en fonction du procédé SiN utilisé, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°.

En complément, les positions du niveau de Fermi (E_F-E_{VBM}) pour les échantillons gravés avec ces des deux procédés, sont déterminées (cf. Chapitre II) et comparées à celui déterminé sur l'échantillon de référence (cf. Tableau III-3).

Tableau III-3 : La position de niveau de Fermi (E_F-E_{VBM}) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure SiN en SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV/155 W_{bias}), extraite du spectre XPS en bande de valence.

| Échantillon | E_F-E_{VBM} (eV) |
|---|--------------------|
| Référence | 2,5 |
| SF ₆ /Ar à haute énergie ionique (260 eV/155 W _{bias}) | 1,7 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar à haute énergie ionique (260 eV/ 60 W _{bias}) | 2,3 |

La position de niveau de Fermi (E_F-E_{VBM}) est décalée vers la bande de valence après exposition aux deux types de plasma, mais le décalage est plus prononcé avec le plasma SF₆/Ar (environ 0,8 eV). Ce changement est dû à la formation de la couche AlGaNF_x riche en F suite à l'exposition au plasma fluoré. Une cause possible de ce changement est l'élimination des états de surface de type donneur comme la vacance de N ou la création d'états de surface de type accepteur comme la lacune de Ga ou Al (V_{metal}), ou l'implantation d'ions fluor [97]. Dans le cas du plasma SF₆/Ar à haute énergie, la déplétion significative en N pourrait expliquer le décalage plus prononcé du niveau de Fermi. Ce décalage du niveau

de fermi peut induire diverses instabilités de fonctionnement dans les HEMT AlGaIn/GaN, comme décrit dans plusieurs articles [97], [106].

2.3. Impact du *dechuck* par le plasma Ar sur la composition chimique de la surface

Le *dechuck* en plasma Ar est un procédé utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour déclamer la plaque du porte-substrat (dit *chuck*) après une gravure plasma. Le concept de base du *dechuck* au plasma Ar consiste à utiliser un gaz argon inerte pour créer un plasma qui aide à neutraliser les forces électrostatiques qui retiennent la plaquette sur la cathode (*chuck*). L'argon est choisi parce qu'il s'agit d'un gaz inerte et non réactif qui ne réagit pas avec les matériaux de la plaquette et n'introduit pas de contaminants. La plaque à déclampé nécessite une exposition au plasma Ar sans polarisation W_{bias} pendant 5-6 s. Cette étape obligatoire induit néanmoins un impact non négligeable sur la surface de la couche AlGaIn tel que :

1. Des dommages induits par le bombardement ionique : le plasma Ar peut induire des charges sur la surface de AlGaIn, ce qui affecte les propriétés électriques du dispositif.
2. Des contaminations : le plasma Ar peut introduire des contaminants ou des impuretés sur la surface de AlGaIn à partir des parois de réacteur. Ces contaminants peuvent provoquer des défauts ou altérer les propriétés électriques du dispositif.

2.3.1. Description du protocole

Pour analyser l'impact de l'étape de *dechuck* sur la composition chimique de la surface de AlGaIn, nous avons suivi le même protocole que celui décrit dans la partie précédente, y compris la gravure des échantillons présentés dans la [Figure III.6](#). Aussi, nous n'avons pas utilisé de clamping électrostatique. Une fois le procédé de gravure terminé, la plaque d'étude est retirée du *chuck* mécaniquement, sans utiliser l'étape de *dechuck*. Il est important de noter que l'utilisation du procédé de *dechuck* est vivement recommandée par le fabricant de l'équipement afin d'éviter le retrait mécanique de la plaque de tout risque de cassure. Après cette étape, la plaque avec l'échantillon est transférée dans la chambre AR-XPS sans être exposée à l'air (*quasi in-situ*), afin de réaliser l'analyse de la surface de la couche AlGaIn.

2.3.2. Résultats AR-XPS

La Figure III.10 (a) et (b) présente les niveaux de cœurs Ga3d et Al2p après la gravure à haut énergie ionique (260 eV) pour les deux chimies de plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar avec et sans l'utilisation d'étape de *dechuck*.

Sans *dechuck*, l'analyse du niveau de cœur Ga3d (cf. Figure III.10 (a)) révèle, après les deux procédés plasma, la présence de quatre contributions à 20,0±0,1 eV, 21,0 eV, 21,8 eV et 22,5 eV, lesquels sont attribuées respectivement aux composés Ga-N, Ga-F, Ga-F₂ et Ga-F₃ [100]. De même, l'analyse du niveau de cœur Al2p (cf. Figure III.10 (b)) met en évidence la présence de trois contributions à 74,0 eV, 75,8 eV et 76,7 eV, qui sont détectées et attribuées respectivement aux liaisons Al-N, Al-F_x et Al-F₃. La comparaison des spectres des niveaux de cœur Ga3d et Al2p, avec et sans *dechuck* (cf. Figure III.10), révèle un impact similaire du *dechuck* pour les deux compositions chimiques, avec un effet beaucoup plus prononcé dans le cas du mélange SF₆/Ar. Le plasma d'argon issu du *dechuck*, bien qu'ayant une faible énergie, contribue à l'élimination des pics Ga-F_x et Al-F_x. Il est crucial de mentionner que le *dechuck* est supposé avoir une énergie de bombardement de 15 eV et ne dure que 5 secondes. Toutefois, il est fort probable que durant les premières 1 à 2 secondes, le temps nécessaire à l'établissement du plasma, des énergies d'ions plus élevées soient atteintes. Cependant, en termes de proportion, ce sont les pics Ga-F₃ qui sont les plus affectés par rapport aux Ga-F₂ ou Ga-F. De la même manière, les Ga-F_x sont davantage pulvérisés que les Al-F_x. Cette différence s'explique par l'enthalpie de liaison plus élevée des liaisons Al-F par rapport aux liaisons Ga-F. En effet, l'enthalpie de liaison pour Al-F est de 664 kJ/mol, tandis que celle pour Ga-F est de 577 kJ/mol [107]. Cette élimination des Ga-F₃ est notamment plus prononcée dans le cas du SF₆/Ar. Nous pensons que la fine couche de carbone à l'extrême surface formée avec le procédé CHF₃/CF₄/Ar permet de limiter la pulvérisation des Ga-F_x et Al-F_x.

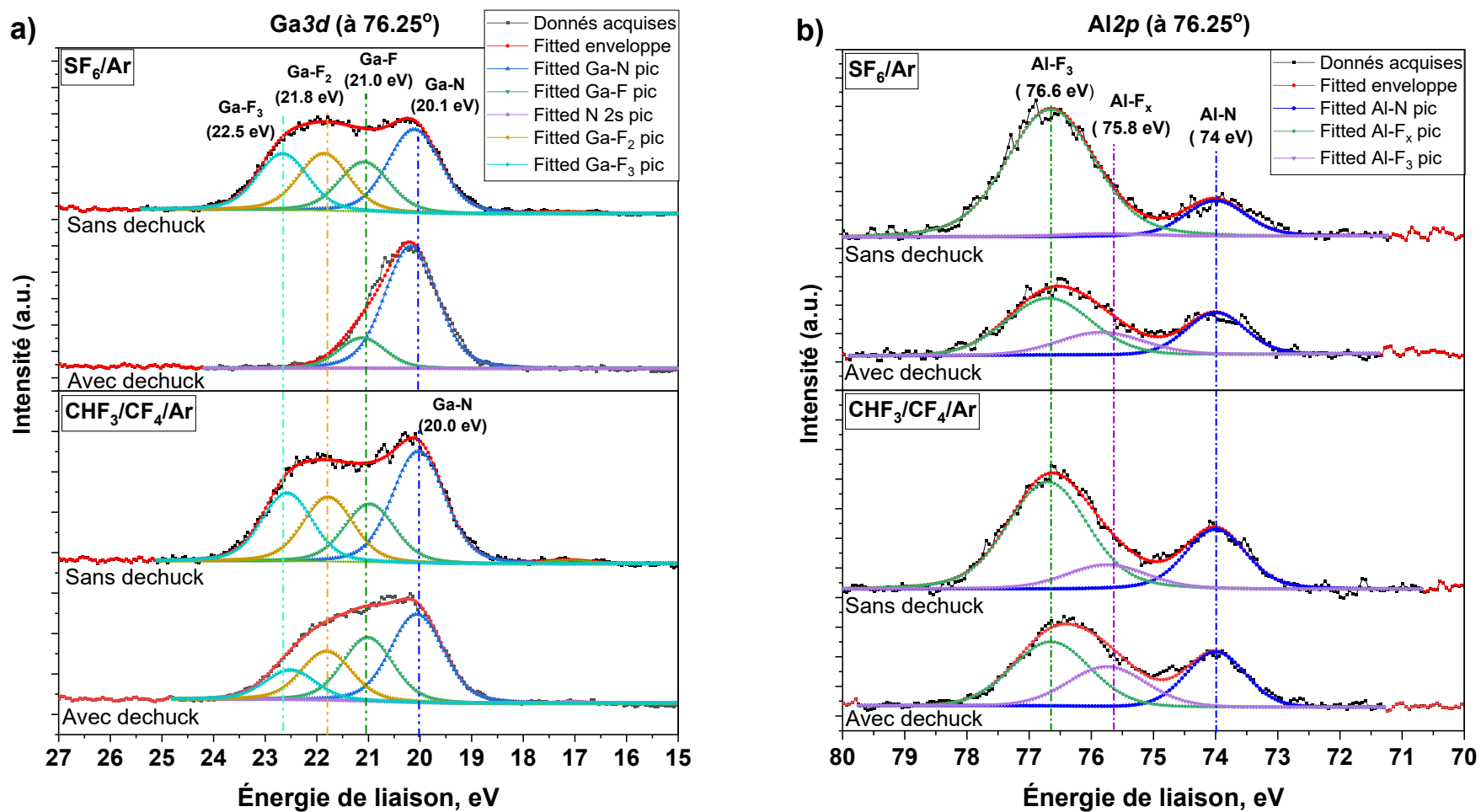


Figure III.10 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV) en fonction d'utilisation de dechuck, mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

La Figure III.11 présente l'analyse AR-XPS de la composition de surface (à l'angle rasant de 76,75°) de AlGaN après la gravure du SiN par les deux procédés fluorés, avec et sans *dechuck* appliqué. La Figure III.11 souligne que pour les deux chimies de plasma, l'étape de *dechuck* induit des changements dans la composition chimique de la surface de AlGaN.

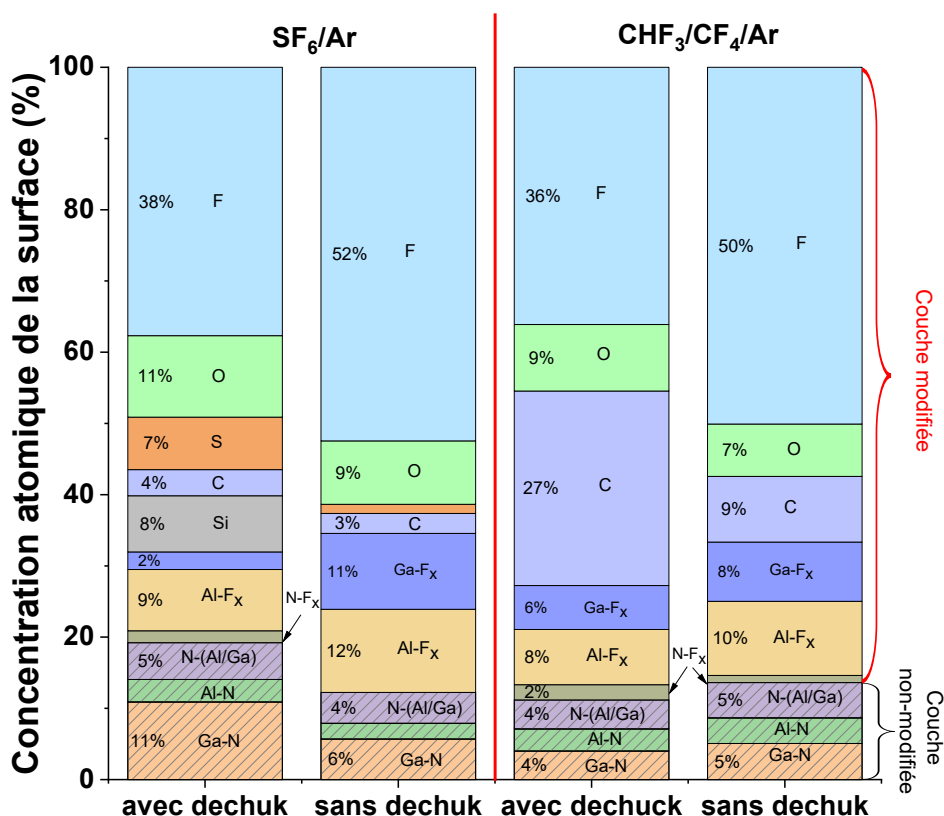


Figure III.11 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle de 76,75° (surface) après la gravure du SiN par le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique en fonction d'utilisation de *dechuck*.

Dans le cas du plasma SF₆/Ar, l'étape de *dechuck* réduit considérablement la présence de composés fluorés en surface, tels que Ga-F_x et Al-F_x. En effet, la contribution de la couche de AlGaN non modifiée (liaisons Ga-N, Al-N et N-(Al/Ga)) représente 19% du signal total, tandis qu'après la gravure sans *dechuck*, cette contribution est d'environ 11%. De plus, l'étape de *dechuck* entraîne l'apparition d'autres types de contamination à la surface, comme le Si, et augmente également la quantité de S. Ce phénomène est dû au bombardement ionique de Ar, qui pulvérise les espèces déposées sur les parois pendant l'étape de gravure. En outre, l'étape de *dechuck* provoque une diminution d'environ 14% de la concentration de fluor détectée à la surface.

Pour le plasma CHF₃/CF₄/Ar, l'étape de *dechuck* n'affecte pas de manière significative la présence de composés fluorés et la contribution de la couche de AlGa_xN non modifiée. Cependant, le *dechuck* réduit la quantité de fluor à 14%. De plus, le *dechuck* augmente la quantité de carbone sous ses différentes formes (liaison C—C, C-C-F, C-F, et C-F₂). Ceci s'explique par la pulvérisation de la contamination carbonée déposée sur les parois du réacteur pendant la gravure SiN lors de l'étape de *dechuck*.

L'évolution du rapport (Al+Ga)/N et Ga/Al, définie pour les deux chimies de plasma en fonction d'utilisation ou non du *dechuck*, est présentée sur la Figure III.12. Dans les deux cas, on peut constater que le rapport (Al+Ga)/N diminue si l'étape de *dechuck* est introduite.

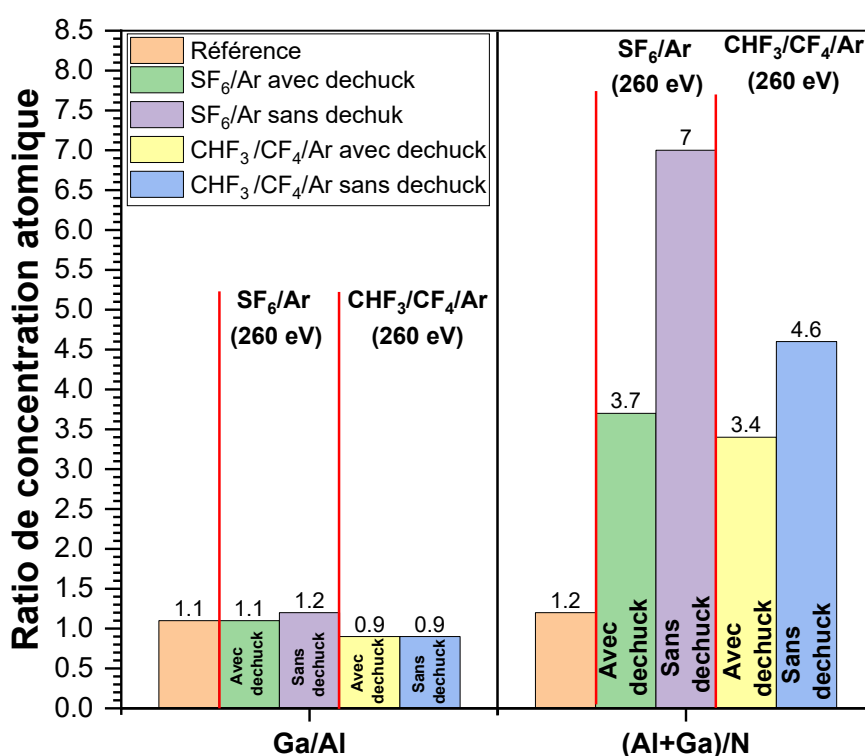
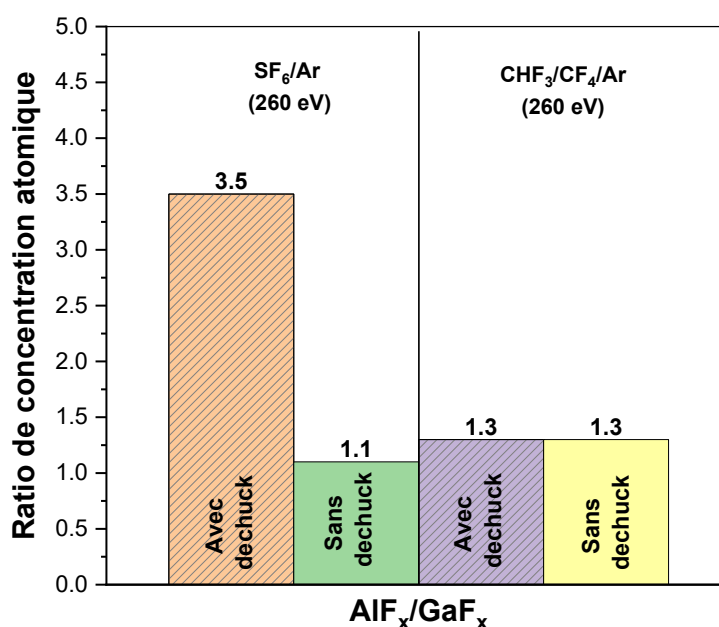


Figure III.12 : Évolution des ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N en fonction du procédé SiN utilisé avec ou sans *dechuck*, extraits des mesures du spectre AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

Ceci s'explique par le fait que pendant la gravure, la formation de composés volatils de type N-F_x entraîne une déplétion importante de la surface en N, tandis que les composés de type Ga-F_x et Al-F_x sont non volatils et restent à la surface (d'où des rapports (Al+Ga)/N très grands). Lors de l'étape de *dechuck*, les composés métalliques fortement fluorés sont pulvérisés et retirés de la surface, ce qui réduit le rapport (Al+Ga)/N. En ce qui concerne le rapport Ga/Al, l'énergie des ions ne semble pas avoir d'impact dans les deux chimies utilisées.

La [Figure III.13](#) montre le rapport $\text{Al-F}_x/\text{Ga-F}_x$ présent dans la couche réactive pour les deux chimies à haute énergie ionique (260 eV) en fonction de l'utilisation de l'étape de *dechuck*. Comme nous pouvons le constater, la fluorination de l'aluminium (Al) est favorisée par rapport à celle du gallium (Ga) quelles que soient les conditions. L'étape de *dechuck* n'exerce aucune influence sur le rapport $\text{Al-F}_x/\text{Ga-F}_x$ dans le cas du plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$. Cependant, dans le cas du plasma SF_6/Ar , l'étape de *dechuck* a une influence considérable. En effet, après l'étape de *dechuck*, il y a trois fois plus de Al-F_x que de Ga-F_x . Ceci est dû au fait que le plasma d'argon favorise la pulvérisation des espèces Ga-F_x (notamment Ga-F_3), comme cela a été démontré dans les sections précédentes.



*Figure III.13 : Évolution du rapport $\text{Al-F}_x/\text{Ga-F}_x$ en surface de AlGaIn après gravure au plasma SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à haute énergie ionique (260 eV), avec ou sans *dechuck*, extrait des mesures du spectre AR-XPS, sous un angle rasant de $76,25^\circ$.*

La [Figure III.14](#) présente l'évolution du niveau de Fermi ($E_F - E_{\text{VBM}}$) pour les deux chimies de plasma à haute énergie ionique (260 eV), en fonction de l'application ou non d'une étape de *dechuck*. Comme on peut le constater sur la [Figure III.14](#), l'exposition au plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ de la surface de AlGaIn avec l'étape de *dechuck* entraîne un décalage du niveau de Fermi ($E_F - E_{\text{VBM}}$) de 0,2 eV vers la bande de valence, tandis qu'il n'y a pas de décalage sans l'étape de *dechuck*. Ces observations suggèrent que le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ n'affecte pas le niveau de Fermi, qui est identique à la valeur de 2,5 eV pour l'échantillon de référence. En revanche, le plasma SF_6/Ar provoque un décalage de 0,6 eV vers la bande de

valence. Nous pouvons conclure, également, qu'indépendamment de la chimie de plasma utilisée, l'étape de *dechuck* par le plasma Ar, aussi court et faiblement énergétique fût-il, induit un décalage du niveau de Fermi de 0,2 eV vers la bande de valence.

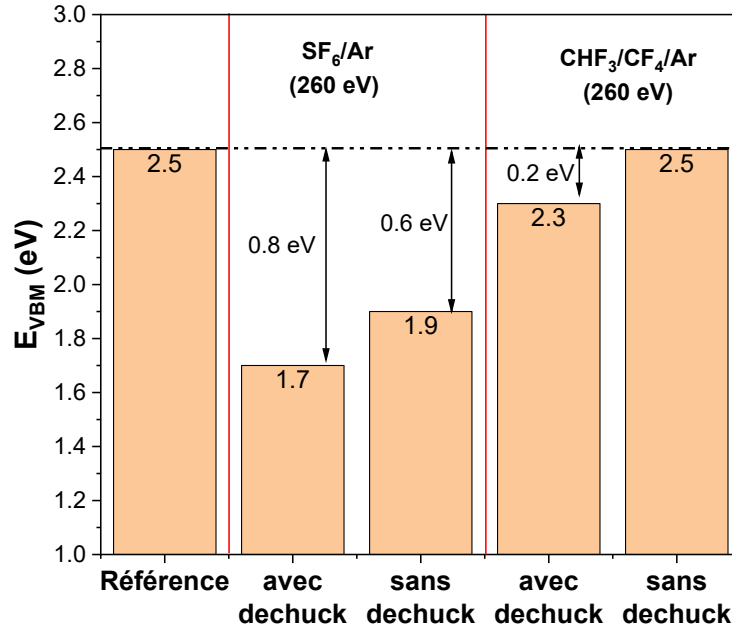


Figure III.14 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGaIn pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure plasma par SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à haute énergie ionique (260 eV) avec ou sans dechuck utilisé, extraits du spectre XPS en bande de valence.

Les profils de concentration atomique en profondeur extraits des données AR-XPS et présentées dans la Figure III.15, permettent de visualiser l'épaisseur des couches modifiées en surface de AlGaIn exposée au plasma (a) SF_6/Ar , et (b) $CHF_3/CF_4/Ar$ à haute énergie ionique (260 eV), sans utilisation de procédé du *dechuck* après gravure. Dans les deux cas, la couche modifiée est plus épaisse de 0,1 nm que celle formée par les procédés à haute énergie ionique (260 eV) avec *dechuck* (respectivement 1,5 et 1,7 nm). Il est important de souligner que sans utilisation de *dechuck*, la contamination à base de fluor (courbe bleue) représente plus de 80 % de la couche réactive, alors que pour les procédés avec *dechuck*, la couche modifiée ne représente que 40 % (cf. Figure III.8). Par conséquent, nous pouvons en déduire que l'épaisseur de la couche modifiée de 0,1 nm est éliminée par le bombardement d'ions Ar lors de l'étape de *dechuck*. Cette observation correspond bien aux données présentées dans la Figure III.10 et la Figure III.11, qui montrent une pulvérisation significative des espèces hautement fluorées à la surface extrême et la contamination à base de fluor est également plus importante dans les procédés sans *dechuck*.

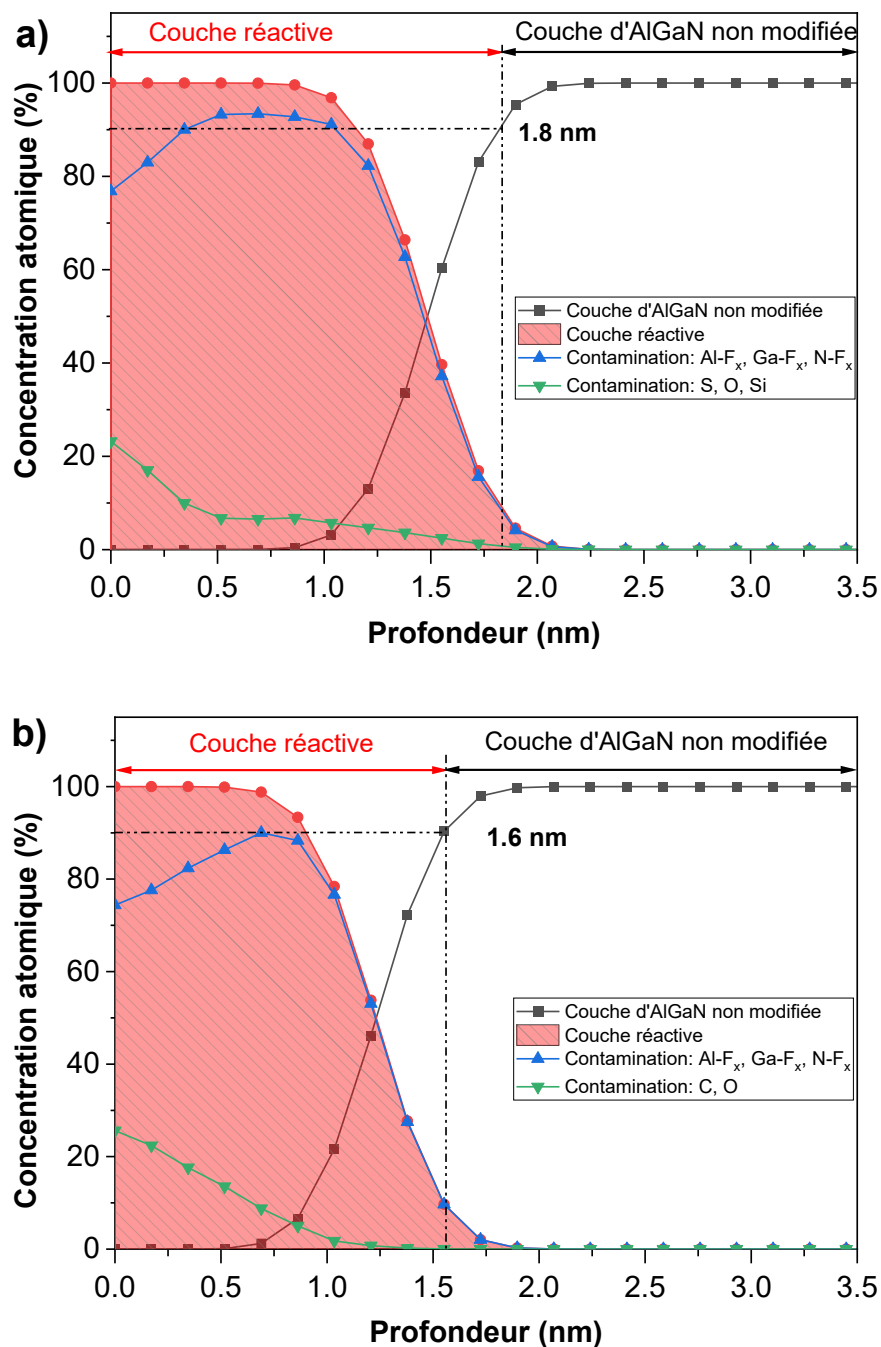


Figure III.15 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF₆/Ar, et (b) CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV) sans l'étape de dechuck.

Nous avons constaté tardivement au cours de la thèse que l'étape de *dechuck* avait un impact sur les surfaces AlGaN exposées. Dans les sections suivantes, les analyses ont été effectuées après l'étape de *dechuck*, en tenant compte de son influence. Cela pourrait potentiellement affecter les explications des mécanismes fondamentaux de gravure qui régissent les procédés SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar. Toutefois, il est important de noter que le

dechuck à l'argon (Ar) est une réalité industrielle, et les surfaces de AlGa_N analysées dans ce manuscrit sont celles qui sont intégrées dans les dispositifs HEMT. Ainsi, malgré cette limitation, les résultats et analyses présentés restent pertinents pour les applications industrielles.

2.4. Analyse de la rugosité de la surface de AlGa_N

La Figure III.16 présente les mesures AFM effectuées sur les échantillons présentés dans la Figure III.6, pour : (a) référence (gravure SiN effectuée par le BOE) et après les procédés de gravure SiN par plasma en utilisant respectivement (b) SF₆/Ar et (c) CHF₃/CF₄/Ar.

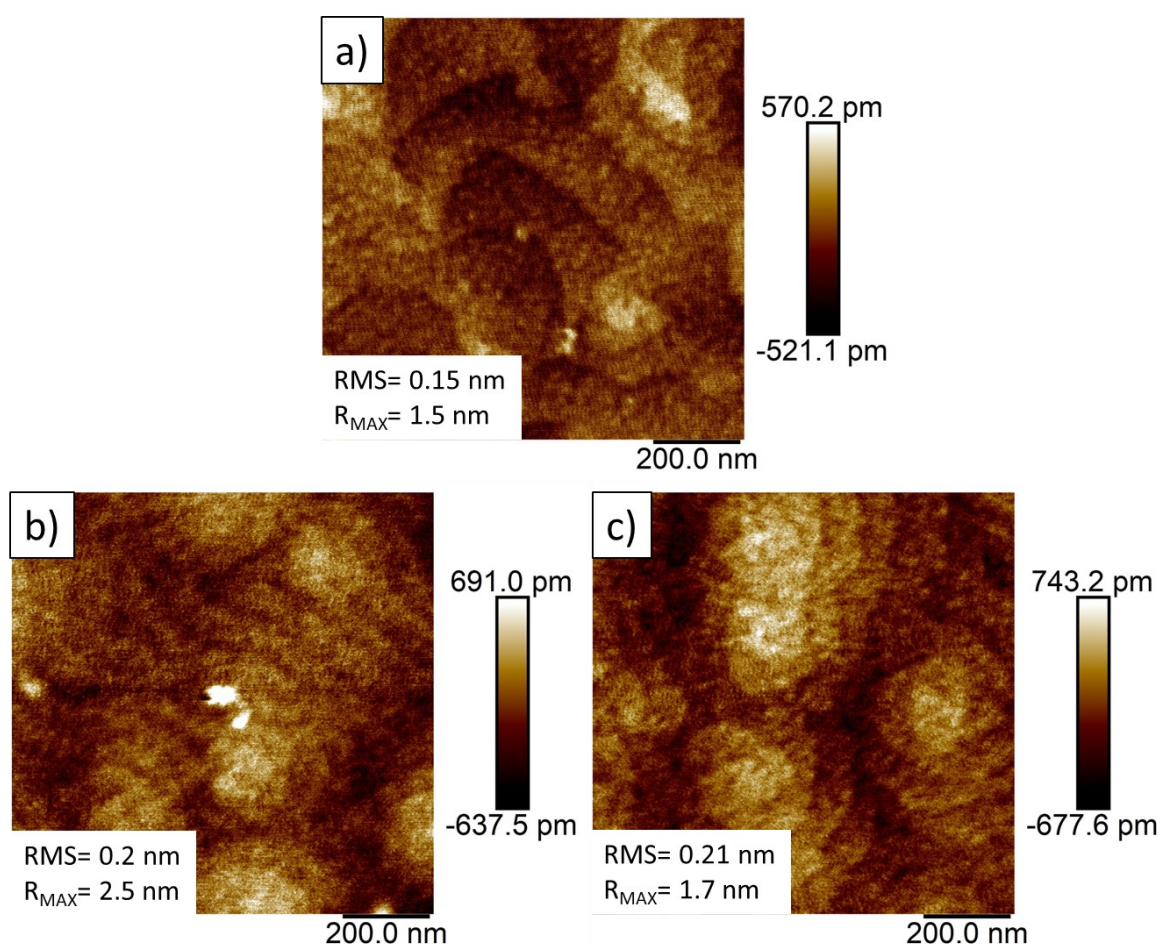


Figure III.16 : Mesures AFM de la surface de AlGa_N pour (a) l'échantillon de référence et pour l'échantillon après une gravure au plasma (b) SF₆/Ar et (c) CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV).

Les deux procédés de gravure donnent lieu à des morphologies de surface similaires de la couche de AlGa_N. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique (RMS) sont

comparables pour les deux procédés, mais il faut noter qu'il y a une légère augmentation de la RMS par rapport à l'échantillon de référence (0,15 nm à 0,2 nm). L'augmentation de la rugosité RMS peut avoir un impact sur les performances électriques du dispositif, car des valeurs RMS plus élevées entraîne une augmentation de états de surface qui dégradent de la mobilité des porteurs [108]. Les images montrent également la présence de marches atomiques, qui sont courantes pour les surfaces de type AlGaN en raison de sa nature hautement cristalline. Cependant, l'aspect flou de la surface suggère un certain niveau d'amorphisation dû au bombardement ionique, qui peut conduire à la formation de défauts et d'impuretés dans la couche de AlGaN. Ces défauts peuvent avoir un impact sur les propriétés électriques et optiques de la couche de AlGaN et réduire les performances du transistor [36], [108].

2.5. Profil de la couche cap SiN après gravure

Comme souligné au [Chapitre I](#), l'étape d'ouverture de la grille est cruciale dans le procédé de fabrication des transistor MOS-HEMT GaN de puissance. Cependant, la couche barrière ultrafine de AlGaN est extrêmement sensible et est susceptible d'être endommagé au cours de la gravure. Un profil vertical et anisotrope de la couche de cap SiN gravée est donc préférable pour minimiser tout endommagement de la région d'ouverture de la grille et ainsi préserver les performances électriques du dispositif. Pour évaluer les profils de gravure, nous avons utilisé les échantillons comme illustrés à la [Figure III.17](#) (cf. [Chapitre II](#)).

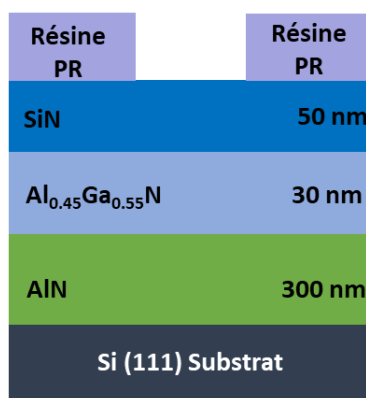


Figure III.17 : Schéma des empilements étudiés dans cette étude pour évaluer l'impact du processus de gravure SiN sur les profils.

La [Figure III.18](#) présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) en cross-section d'une région d'ouverture de grille après la gravure des

échantillons décrits à la [Figure III.17](#) par les procédés de gravure SiN à haute énergie ionique (260 eV) en (a) SF₆/Ar and (b) CHF₃/CF₄/Ar.

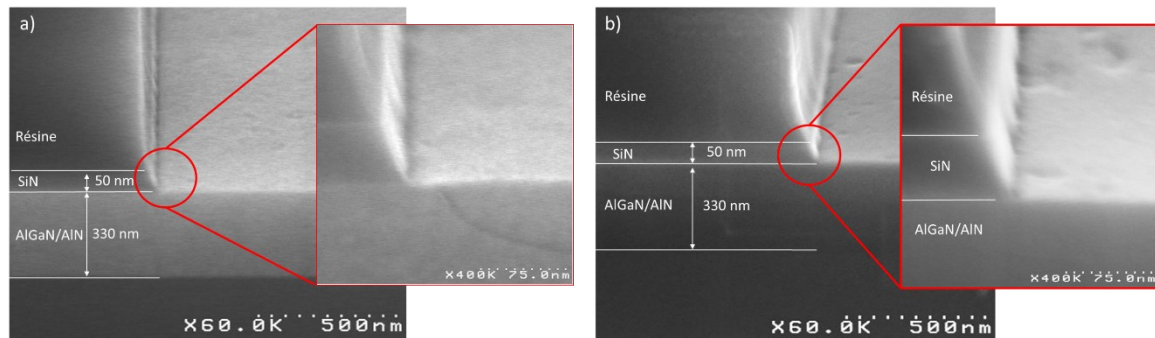


Figure III.18 : Image MEB des échantillons en cross-section après une gravure au plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV).

La [Figure III.18](#) met en évidence que les deux procédés de gravure conduisent à des profils relativement similaires : une pente respectivement de $\sim 70^\circ$ et $\sim 75^\circ$ degrés pour le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar, respectivement. De plus, aucun défaut morphologique n'est observé, tel que du *notching* ou *microtrenching*,¹ etc. D'après ces résultats, les deux procédés conduisent à des profils compatibles avec le procédé de fabrication des HEMT GaN.

2.6. Résumé

En conclusion, les deux procédés standard de gravure SiN ont été caractérisés. Le procédé SF₆/Ar à (260 eV / 155 W_{bias}) a une énergie moyenne des ions légèrement plus faible mais le flux ionique présent est 4 fois plus important que pour le procédé CHF₃/CF₄/Ar à (260 eV/60 W_{bias}). Par conséquent, cela induit des vitesses de gravure du SiN et AlGaIn plus élevées, notamment de AlGaIn, ce qui conduit à une plus faible sélectivité. Les analyses XPS montrent que les deux procédés de gravure SiN aboutissent à une fluorination de AlGaIn sous-jacent, avec la formation de liaisons Al-Fx et Ga-Fx accompagnée d'une déplétion en azote. L'épaisseur modifiée est légèrement plus importante dans le cas du procédé CHF₃/CF₄/Ar. La gravure de AlGaIn avec ces chimies se fait donc via la pulvérisation de cette couche AlGaInFx fluorée et est pilotée par l'énergie et le flux d'ions. La présence de complexes fluorés en surface, et la déplétion en azote génèrent un décalage de la position du niveau de fermi vers la bande de valence, notamment dans le cas du procédé

¹ Dans ce document, nous utilisons les termes anglais pour désigner les différents types de distorsion de profils. Ces termes sont couramment utilisés par les professionnels du domaine.

SF₆/Ar. L'exposition de la surface de AlGaN à ces plasmas entraîne la modification des états électroniques en surface et subsurface (dans les premières couches atomiques), ainsi que la modification des champs de polarisations piézoélectriques et spontanées de la couche barrière de AlGaN modulant ainsi la densité d'électrons dans le 2DEG [8], [36]. Cette modification peut se transformer en charges négatives en capturant des électrons dans la couche barrière AlGaN. De plus, plusieurs auteurs ont observé le même comportement du niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) pour des surfaces AlGaN exposées à un plasma de fluorocarbures [3]. Dû au fait que l'énergie de Fermi de surface du semi-conducteur dépend de la concentration des dopants locaux et interagit avec les états de surface (pincement ou *pinning* du niveau de Fermi de la surface de AlGaN) [4], [5]. Toutes les modifications mentionnées peuvent influencer directement le comportement du HEMT GaN (dégradation des propriétés de transport) [5], [36], [109].

De plus, il convient de souligner que l'étape de *dechuck* via un plasma d'argon, laquelle est une étape incontournable dans un procédé industriel, a un impact significatif sur la composition chimique de la surface de AlGaN. L'observation montre que le bombardement ionique faiblement énergétique de l'étape de *dechuck* a tendance à pulvériser les GaF_x, suivi de AlF_x, formés pendant l'étape de gravure SiN. Cependant, l'impact le plus préoccupant est la contamination de la surface de AlGaN par des éléments qui se sont déposés sur les parois du réacteur pendant le procédé de gravure SiN et qui sont pulvérisés pendant l'étape de *dechuck*, venant ainsi se redéposer sur la surface de AlGaN. Cela inclut notamment le silicium (Si) dans le cas de la gravure SF₆/Ar et le carbone ou les fluorocarbones dans le cas de la gravure CHF₃/CF₄/Ar. Ces contaminants peuvent avoir un impact significatif sur le fonctionnement électrique du MOS-HEMT [5].

Outre les modifications générées en surface de AlGaN comme mentionnées précédemment, nous sommes confrontés à un autre défi dans nos procédés de gravure SiN fluorés : le manque de sélectivité de gravure. Dans un schéma d'intégration industriel, la gravure de la couche cap SiN nécessite un temps de sur-gravure d'au moins 5 secondes (afin d'assurer l'homogénéité et la reproductibilité de la gravure) ce qui, selon les vitesses de gravure calculées dans le [Tableau III-2](#), entraînerait une consommation de la couche ultra-mince de AlGaN de 0,5 nm pour CHF₃/CF₄/Ar et 2 nm pour SF₆/Ar. Cette consommation est inacceptable pour une couche barrière ultra-mince. Il est bien connu que l'énergie des ions est un paramètre clé dans les endommagements causés lors de la gravure [104], [110].

Plus l'énergie est grande, plus les ions peuvent pénétrer en profondeur. Par conséquent, nous avons évalué l'impact de l'énergie des ions sur les modifications physico-chimiques de la couche barrière AlGaN dans la section suivante.

3. Impact de l'énergie des ions d'un plasma fluoré sur les modifications de la couche barrière AlGaN

L'énergie des ions qui bombardent la surface de AlGaN lors de la gravure par plasma, joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés de cette couche. Il est essentiel de contrôler cette énergie avec précision pour éviter de l'endommager et de créer des défauts susceptibles de nuire aux performances des transistors et à la fiabilité des dispositifs électroniques.

Afin d'étudier l'impact de l'énergie ionique sur le procédé de gravure, nous avons modifié la puissance de polarisation (W_{bias}) des deux chimies de gravure standard du SiN (cf. [Tableau III-1](#)). Le [Tableau III-4](#) présente les conditions de puissance de polarisation (W_{bias}) utilisées, ainsi que les énergies ioniques correspondantes pour chaque condition.

Dans le [Chapitre III.1](#), les [Figure III.1](#) et [Figure III.2](#) montrent la distribution des énergies ioniques ainsi que le flux des ions correspondant à différents W_{bias} appliqués.

Tableau III-4 : Conditions des puissances de polarisation (W_{bias}) et l'énergie d'ions utilisées dans la présente section.

| Procédé | Paramètres | | |
|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| | Puissance de polarisation (W_{bias}) | Energie d'ion maximale (eV) | Energie d'ion moyenne (eV) |
| Procédé gravure SiN 1 plasma SF ₆ /Ar | 155 | 260 | 160 |
| | 50 | 90 | 50 |
| | 25 | 50 | 30 |
| | 0 | 15 | 15 |
| Procédé gravure SiN 2 plasma CHF ₃ /CF ₄ /Ar | 60 | 260 | 210 |
| | 20 | 100 | 75 |
| | 10 | 30 | 20 |
| | 0 | 15 | 15 |

3.1. Simulation d'implantation des ions dans la couche barrière AlGaN en fonction de l'énergie des ions

Pour mieux comprendre l'impact des ions de différentes énergies sur la surface de la couche barrière AlGaN, nous avons effectué des simulations d'implantation d'ions à l'aide du logiciel SRIM. Ces simulations, détaillées au Chapitre II et illustrées à la Figure III.19, ont permis d'évaluer la profondeur d'implantation de ces ions dans la couche barrière AlGaN en fonction de leur énergie. Les éléments plus lourds, tels que l'argon (Ar), le soufre (S) et le silicium (Si), possèdent une masse et une taille atomique importantes, ce qui entraîne une interaction importante avec les atomes de la couche barrière AlGaN. Cette interaction empêche les ions de ces éléments de pénétrer profondément dans la couche barrière AlGaN.

Ces éléments ne peuvent donc pas pénétrer profondément, de 5 Å à un maximum de 10 Å. En revanche, les éléments plus légers, tels que le carbone (C), l'oxygène (O) et le fluor (F), ont une masse atomique moins importante, ce qui leur permet de pénétrer plus profondément dans la couche barrière AlGaN. Leur profondeur de pénétration varie de 5 Å à un maximum de 20 Å, en fonction de leur énergie.

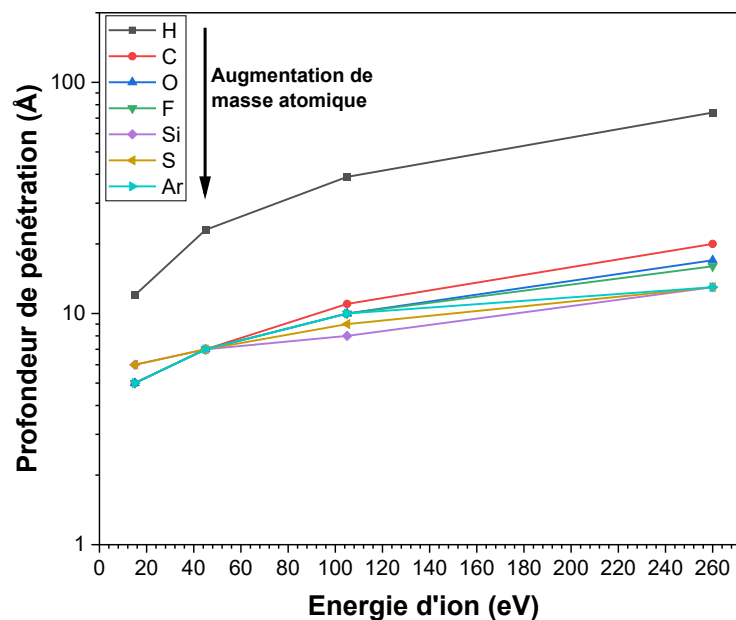


Figure III.19 : Simulation SRIM de la profondeur maximale de pénétration d'ions dans la couche barrière AlGaN en fonction de leur énergie et de leur masse atomique.

Cependant, l'hydrogène (H) en tant qu'élément le plus léger, peut pénétrer encore plus profondément dans la couche barrière AlGaN en raison de sa petite taille atomique, ce qui

lui permet de traverser complètement la couche barrière AlGaN plus facilement. Ainsi, la profondeur de pénétration de l'hydrogène peut varier de 10 Å à 75 Å, selon l'énergie ionique.

En considérant les atomes de F et Ar comme les ions prédominants (ce qui n'est pas déraisonnable au vu des spectres OES de la [Figure III.3](#)), un ion F de 260 eV peut pénétrer dans la couche barrière AlGaN à une profondeur de 12 Å qui est cohérente avec les valeurs de l'AR-XPS présente dans la [Figure III.8](#). La profondeur de pénétration d'ions Ar de 260 eV est moins profonde, et s'est trouvée à 10 Å. Si l'on se réfère à la simulation présentée à la [Figure III.19](#), on constate que la dégradation/modification d'environ 15 Å causée par des ions F et Ar à 260 eV pourrait être diminuée à 5 Å si les ions avaient une énergie de 15 eV.

3.2. Cinétiques de gravure et sélectivité

Des échantillons, dont la structure est décrite sur la [Figure III.5](#) sont exposés aux procédés de gravure du SiN comme décrits dans le [Tableau III-1](#) avec différentes énergies ioniques (puissances de polarisation W_{bias}) appliquées. Pour les deux procédés de gravure utilisés, nous avons utilisé 4 énergies ioniques maximale allant de 15 eV jusqu'à 260 eV. Le protocole de mesure de la vitesse de gravure et de sélectivité est similaire à celui décrit dans la [Chapitre III.2.1](#)

La [Figure III.20 \(a\)](#) et [\(b\)](#) montre les vitesses de gravure et la sélectivité pour les deux procédés en fonction de l'énergie des ions. Il apparait clairement qu'une diminution de l'énergie des ions aboutit à une diminution des vitesses de gravure du SiN et surtout de AlGaN. Notamment, à 0 W_{bias} , condition pour laquelle les ions ont une énergie de 15 eV, une vitesse de gravure de 0,15 nm/s et 0,1 nm/s est mesurée pour le SiN dans les plasmas SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar, respectivement, alors qu'aucune gravure ne peut être mesurée pour AlGaN. La conséquence est une augmentation des sélectivités de gravure avec la diminution de l'énergie des ions jusqu'à même atteindre une sélectivité infinie dans le cas où aucune polarisation est appliquée au substrat (15 eV / 0 W_{bias}).

Ces conditions de gravure peuvent donc être des conditions intéressantes pour limiter les dommages dans la couche barrière AlGaN à condition d'assurer un profil de gravure anisotrope dans la couche de cap SiN (cf. [Section III.1.1](#)).

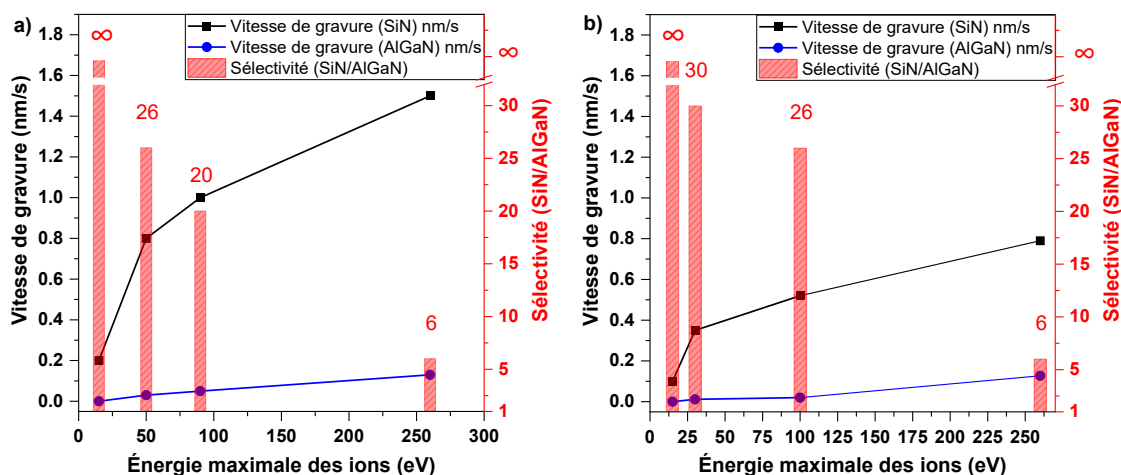


Figure III.20 : Vitesse de gravure de SiN, AlGaN et sélectivité en fonction de l'énergie maximale des ions du plasma utilisée pour la gravure pour : a) SF₆/Ar et b) CHF₃/CF₄/Ar.

3.3. Analyse de la composition chimique de la surface

Les échantillons de la Figure III.6 sont exposés aux procédés de gravure du SiN 1 et 2 décrits dans le Tableau III-1 avec différentes puissances de polarisation W_{bias} (énergies des ions) appliquées. Le protocole de mesures est similaire à celui utilisé dans le Chapitre III.2.2.

Les expériences AR-XPS sont réalisées après l'exposition au plasma pour les deux chimies de plasma (SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar) à différentes énergies d'ions. Pour toutes les expériences ci-dessous, il y a eu un *dechuck*. La déconvolution des pics XPS est identique à celle décrite dans la Chapitre III.3.2 avec les procédés standards SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV), respectivement (cf. Figure III.7 (b), (c), et (d)). Les mêmes éléments chimiques et les mêmes liaisons sont détectés quelle que soit l'énergie des ions. La Figure III.21 montre la même tendance pour les deux chimies de procédés à savoir : plus l'énergie des ions est faible, et plus le signal provenant du substrat AlGaN non modifié est grande, ce qui traduit un impact moins important de la surface de AlGaN avec diminution de l'énergie des ions. De manière similaire à ce qui a été observé dans la section précédente, nous constatons la formation d'une couche fluorée, AlGaNF_x, à la surface de AlGaN. La contribution de cette couche sur la quantification totale semble diminuer avec l'énergie des ions, dans les deux types de chimies de plasma. Finalement, concernant les contaminants autres que fluorés, leur quantité à la surface ne semble pas être impactée par l'énergie des ions dans le cas de la chimie SF₆/Ar. Dans le cas chimie CHF₃/CF₄/Ar, il semblerait que la quantité de carbone incorporée diminue avec l'énergie des ions.

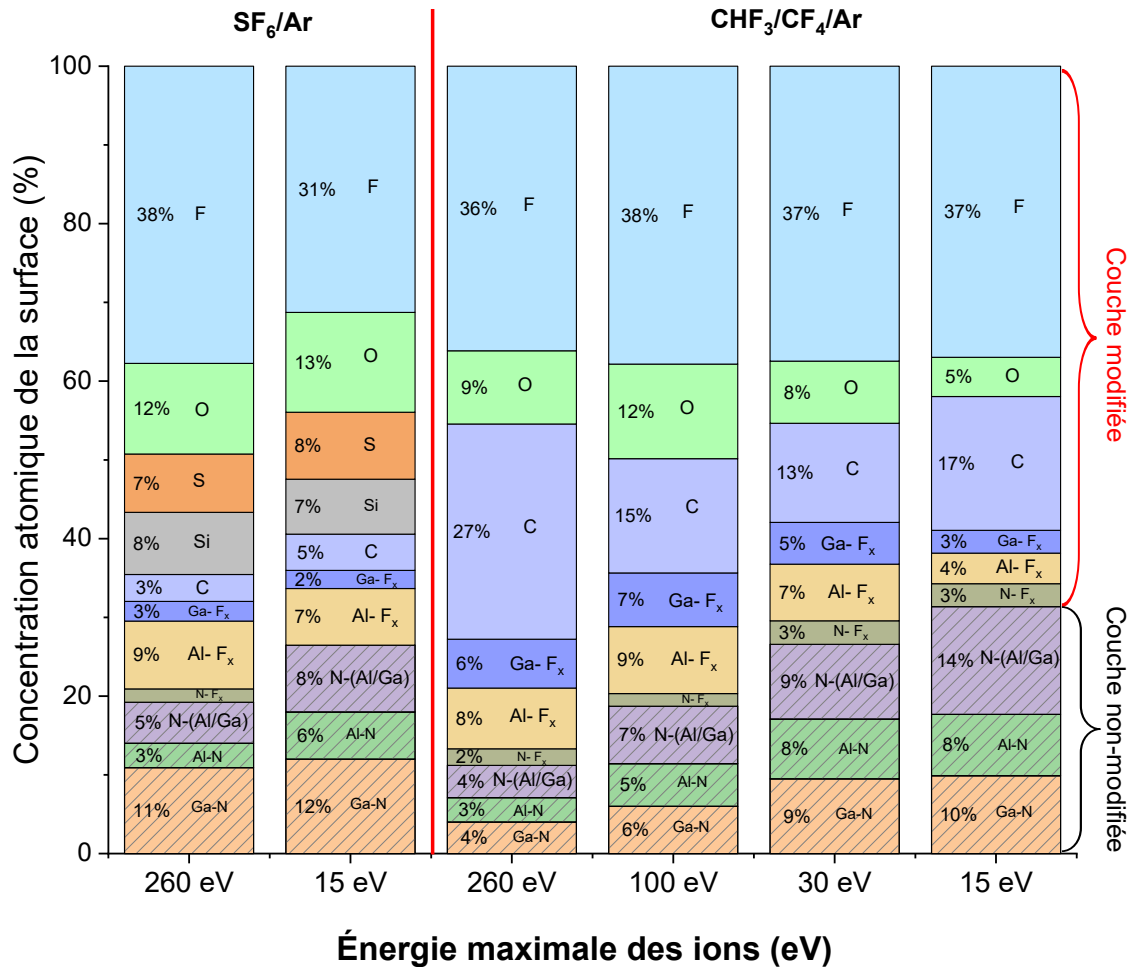


Figure III.21 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après la gravure du SiN par le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar en fonction de l'énergie maximale des ions.

Les profils de concentration atomique en profondeur extraits des données AR-XPS présentés dans la Figure III.22 (a) et (b) donnent un aperçu de l'épaisseur des couches modifiées en surface traité par le plasma (a) SF₆/Ar, et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV).

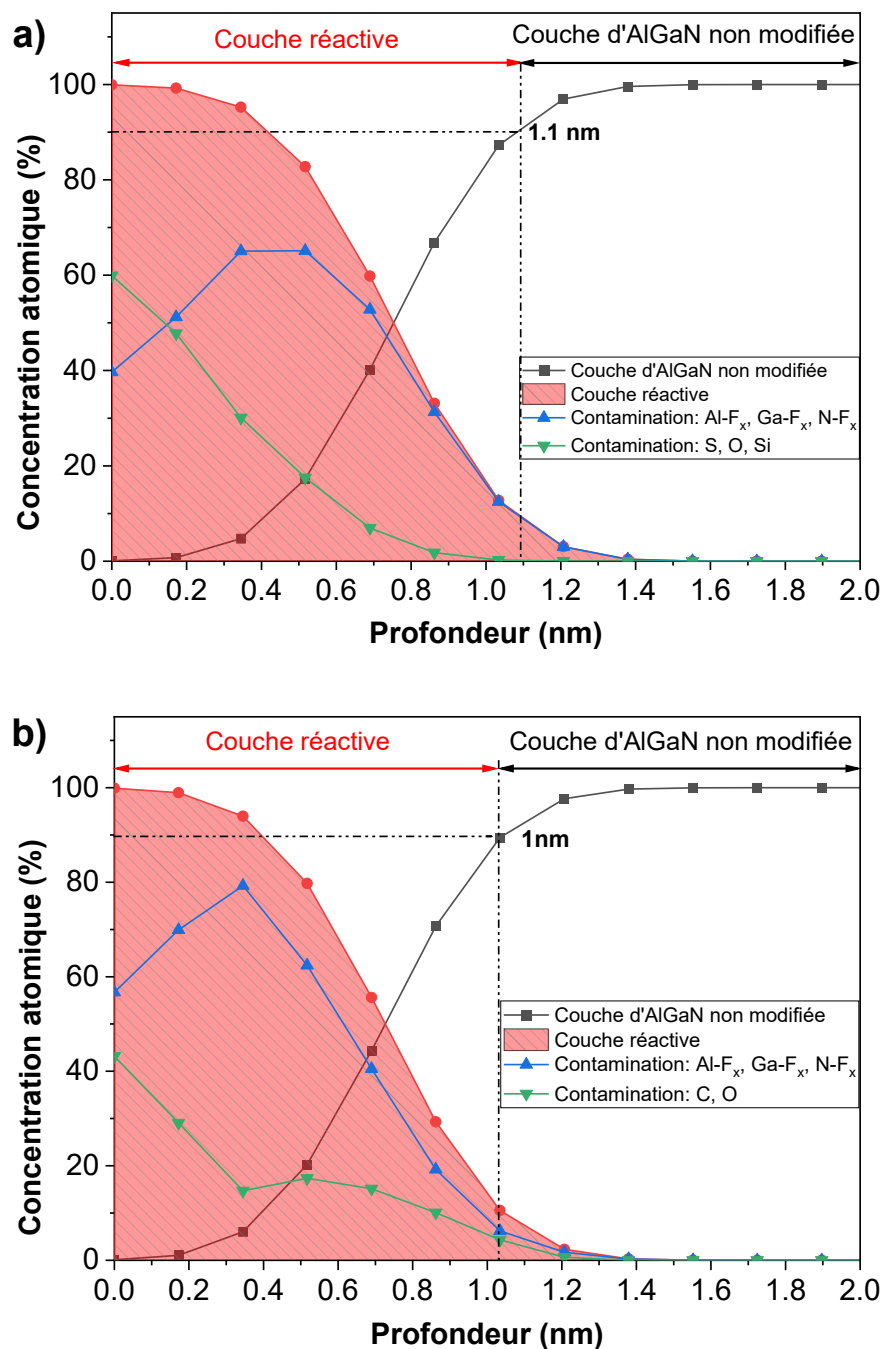


Figure III.22 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF₆/Ar, et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV).

Dans les deux cas, l'épaisseur de la couche modifiée est d'environ 1 nm, ce qui est moins épaisse que celle formée par les procédés à haute énergie ionique (260 eV) (respectivement 1,5 et 1,7 nm). Une couche réactive plus épaisse avec une énergie ionique plus élevée n'est pas surprenante et est cohérente avec d'autres travaux expérimentaux ou de modélisation [111]. Les simulations de SRIM présentée dans la [Chapitre III.3.1](#) prédisent

que les ions F et Ar à 15 eV peuvent pénétrer dans AlGa_N jusqu'à 0,5 nm. Cependant, nos résultats indiquent que les épaisseurs des couches réactive (couche modifiée) obtenues par les mesures AR-XPS sont supérieures aux valeurs estimées par la simulation SRIM, en particulier pour les procédés à 15 eV d'énergie d'ions. Cela suggère que le fluor est susceptible de diffuser plus profondément que la profondeur de pénétration des ions, formant ainsi des liaisons Al-F_x et Ga-F_x. En fait, plusieurs études scientifiques ont mises en évidence, que sous certaines conditions plasma (énergie ionique inférieure à 100 eV, flux ionique élevé et faible pression), la profondeur de pénétration des ions devient comparable à l'épaisseur de la couche chimiquement réactive (couche qui est formée par une réaction purement chimique due à diffusion des espèces réactive dans la couche barrière AlGa_N) [110]. Par conséquent, nous pouvons en déduire que l'épaisseur de la couche modifiée formée par les deux procédés de plasma à faible énergie ionique (15 eV) est contrôlée par la thermodynamique des réactions chimiques (incluant des facteurs tels que la température, la diffusion, etc.).

L'évolution du rapport (Al+Ga)/N avec les deux chimies de plasma à différentes énergies ioniques est montrée sur la [Figure III.23](#). On peut constater qu'en diminuant l'énergie ionique, on limite la déplétion en azote en surface/subsurface. Ce qui confirme que l'énergie des ions joue un rôle dans la pulvérisation préférentielle de l'azote (N) par rapport aux métaux. Cependant, on constate également que pour des énergies d'ions très faibles (~15 eV) où les mécanismes de pulvérisation sont minimisés, la surface de AlGa_N est tout de même déplétée en azote, notamment dans le cas du plasma SF₆/Ar. Cela indique que le mécanisme d'appauvrissement de l'azote est une réaction à basse énergie ou une réaction chimique spontanée avec le fluor atomique. Un flux F⁺/F plus élevé dans le plasma SF₆/Ar peut expliquer la plus grande déplétion en azote de la couche AlGa_N.

En ce qui concerne le rapport Ga/Al, l'énergie des ions n'a pas d'impact dans le cas SF₆/Ar et ce ratio reste similaire à la référence. Dans le cas CHF₃/CF₄/Ar, nous avons vu qu'à haute énergie, la surface de AlGa_N était déplétée en Ga par rapport à l'Al. En diminuant l'énergie des ions, la stœchiométrie Ga/Al de la référence est retrouvée et il n'y a plus de pulvérisation préférentielle. Ceci suggère qu'il existe un seuil d'énergie ionique pour la pulvérisation des composés Ga-H_x formés sur la surface de AlGa_N par les ions HF⁺.

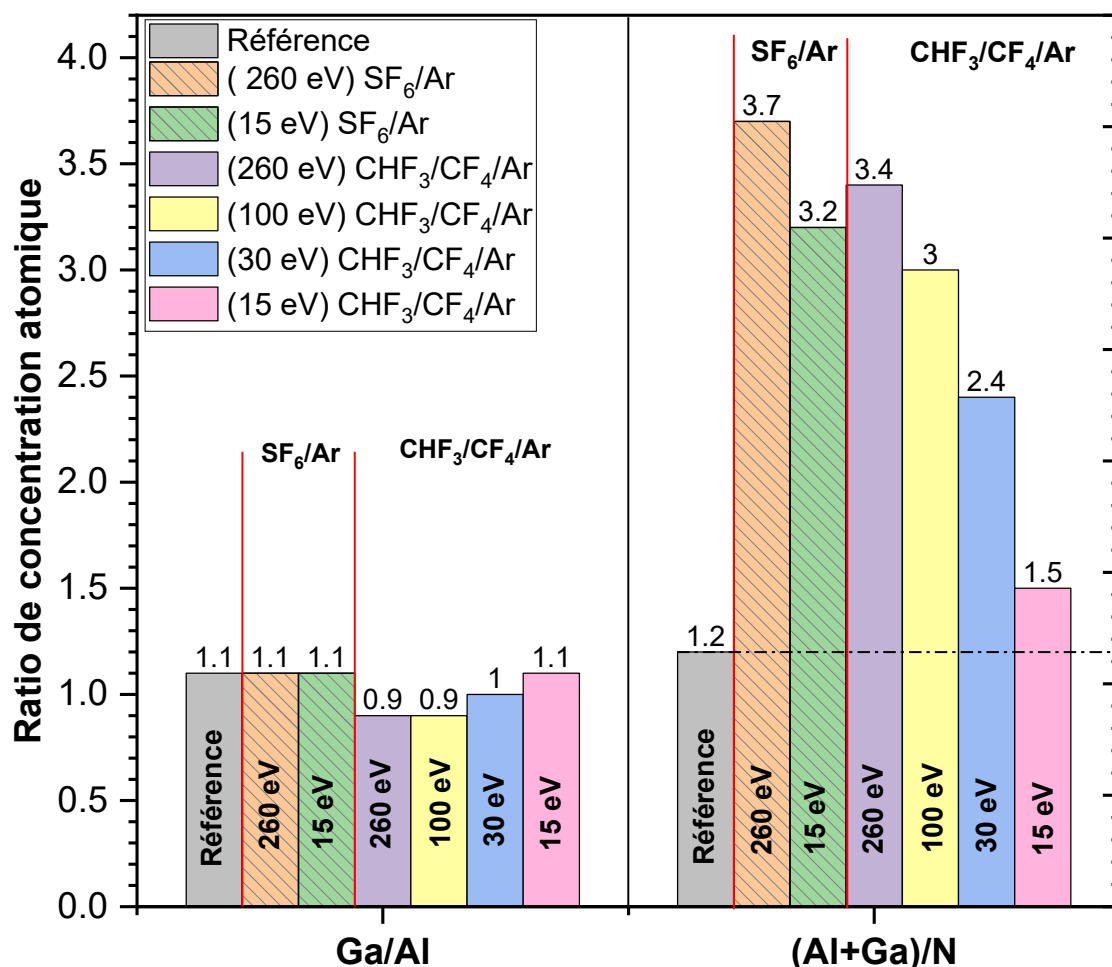


Figure III.23 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de AlGaN de référence et après l'étape de gravure au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à des énergies maximales des ions différentes, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°.

De plus, la Figure III.24 montre le rapport Al-F_x/Ga-F_x présent dans la couche réactive pour les deux chimies de plasma à différentes énergies ioniques. Pour toutes les conditions testées, la couche réactive est plus riche en liaisons Al-F_x que Ga-F_x. Notamment dans le cas de la chimie SF₆/Ar, où il y a trois fois plus de Al-F_x que de Ga-F_x. La fluorination d'aluminium (Al) est donc favorisée par rapport à celle de galium (Ga). De plus, l'énergie des ions n'affecte pas le ratio de manière significative.

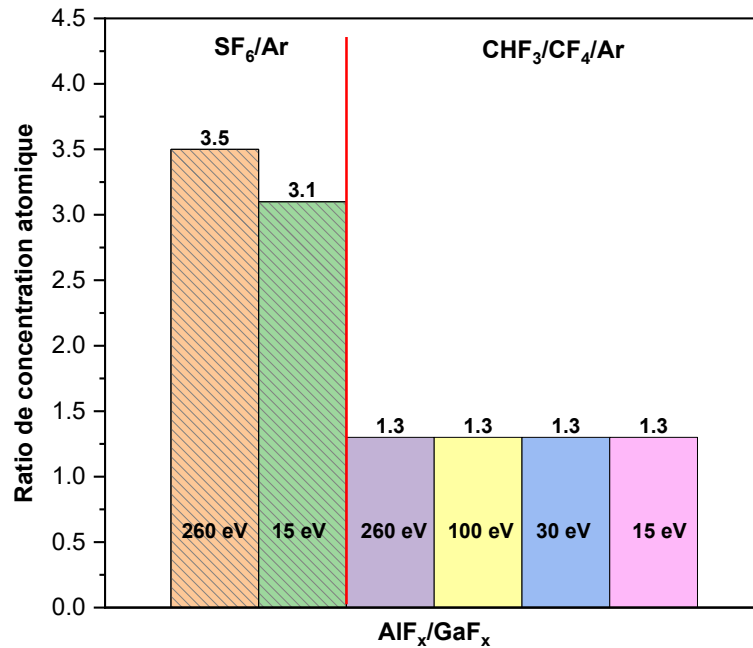


Figure III.24 : Le rapport Al-F_x/Ga-F_x de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à des énergies ioniques différentes, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°.

L'évolution du niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) est déterminée pour les deux chimies de plasma à différentes énergies ioniques et est présentée sur la Figure III.25.

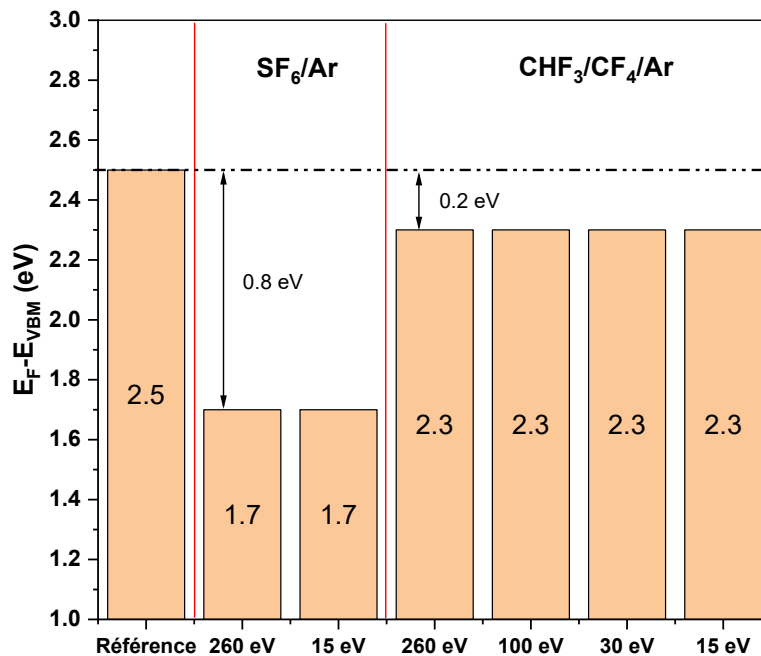


Figure III.25 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure au plasma par SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à des énergies ioniques différentes, extraits du spectre XPS en bande de valence.

Comme on peut voir sur la [Figure III.25](#), le changement d'énergie ionique n'a aucun effet sur la position du niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$). Seule la chimie de plasma semble jouer : SF₆/Ar entraîne un décalage de 0,8 eV alors que CHF₃/CF₄/Ar 0,2 eV. Le changement du niveau de Fermi pour le plasma à basse énergie ionique sont identique à ceux obtenus à haute énergie ionique: 0,8 eV et 0,2 eV pour SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar, respectivement. Ceci indique que l'énergie des ions ne semble pas jouer un rôle direct dans le changement du niveau de Fermi.

3.4. Analyse de rugosité de la surface de AlGaIn

La [Figure III.26](#) présente les mesures AFM effectuées sur les échantillons après une gravure au plasma à basse énergie ionique (15 eV/0 W_{bias}) (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar. Les deux procédés à basse énergie ionique présentent des rugosités RMS similaires à celles obtenues à haute énergie (cf. [Figure III.16](#)), de l'ordre de 0,2-0,25nm soit légèrement plus importantes qu'une référence (0,15nm). Les images AFM après gravure à faible énergie présentent également un aspect flou comparé à la référence qui pourrait traduire une amorphisation ou une interaction avec la pointe (notamment avec le carbone dans le cas du procédé CHF₃/CF₄/Ar).

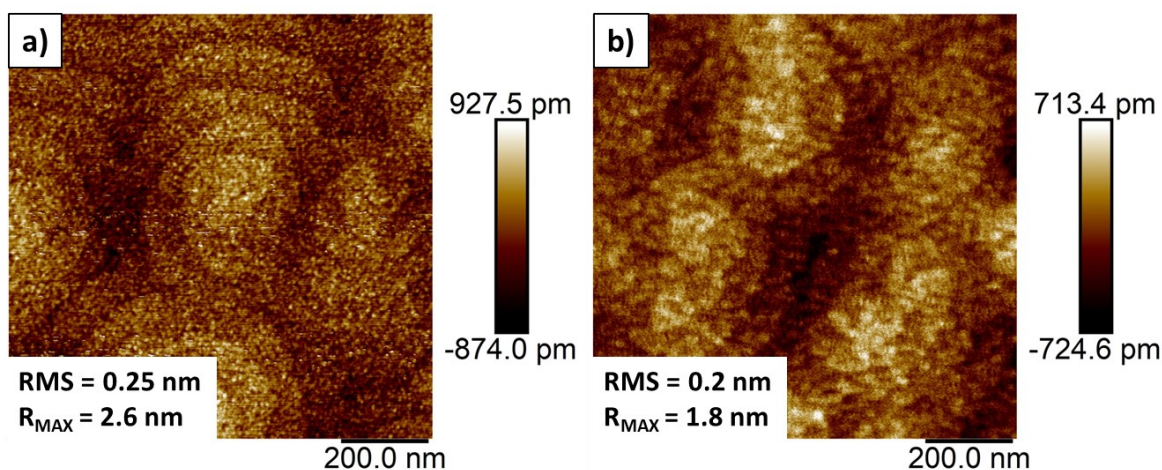


Figure III.26 : Mesures AFM 1*1 µm² de la surface de AlGaIn pour l'échantillon après la gravure au plasma par : (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV/0 W_{bias}).

3.5. Analyse du profil

La Figure III.27 présente les images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une région d'ouverture de grille après la gravure des échantillons décrits à la Figure III.17 par un plasma à basse énergie ionique ($15 \text{ eV}/0 \text{ W}_{\text{bias}}$) pour le : (a) SF_6/Ar et (b) $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$. La Figure III.27 montre que les deux procédés de gravure induisent la formation d'un pied de gravure (présente une pente importante) et un fond droit. Cette zone est caractérisée par une non-uniformité de la gravure, qui est plus prononcée dans le cas du plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$. Effectivement, la formation d'un pied de gravure est souvent liée à une variation de la vitesse de gravure, due à des différences locales du flux ionique et des radicaux. Les flux radicalaires sont généralement plus faibles en extrême pied de motif, en raison d'un phénomène d'ombrage. Notant également que la formation de pieds de gravure est purement contrôlée par la chimie du plasma à basse énergie. On recherche, en général, lors de la gravure, des profils abruptes et anisotropes. En effet, la présence d'un pied de gravure ou d'une isotropie peut, dans certains cas, impacter le fonctionnement du dispositif. Toutefois, il convient de souligner que, dans le cas du MOS-HEMT GaN, le profil acquis grâce à la gravure par plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à base énergie ionique (cf. Figure III.27 (b)) pourrait être exploité pour améliorer la fiabilité de la grille.

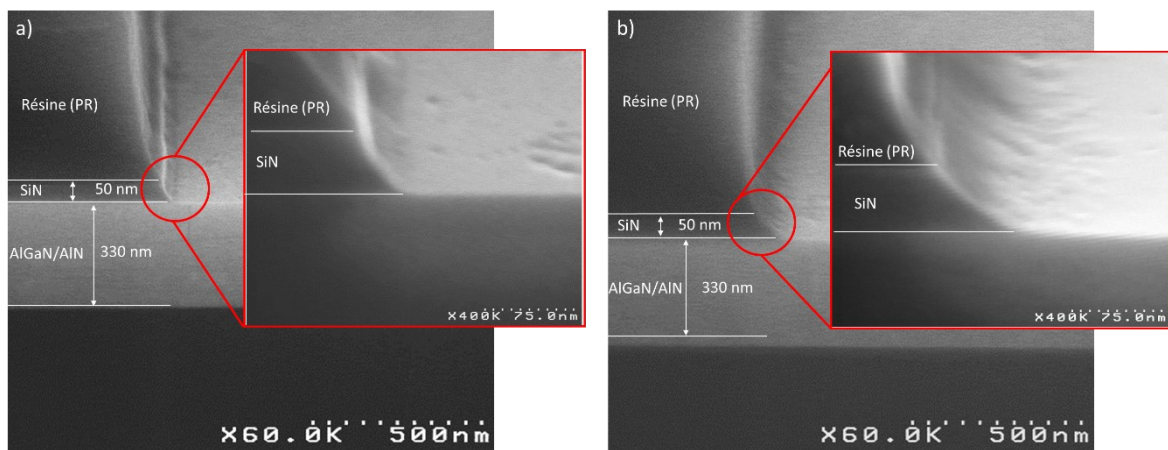


Figure III.27 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après la gravure au plasma (a) SF_6/Ar et (b) $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique ($15 \text{ eV}/0 \text{ W}_{\text{bias}}$).

Étant donné les faibles vitesses de gravure et les profils dégradés les deux procédés à basse énergie ionique ne sont pas optimaux pour la gravure de la couche de SiN de 50 nm d'épaisseur. Toutefois, ces procédés peuvent être utilisés comme une étape d'atterrissage en douceur (*soft landing*) ou de sur-gravure pour les 5 derniers nm de SiN, afin d'atterrir sur la

couche de AlGaN avec un minimum de dommages. Pour cette raison, nous avons mené des essais avec une approche (cf. [Figure III.28](#)) consistant à utiliser un procédé de gravure en deux étapes. Cette approche combine les avantages des procédés à haute et à basse énergie ionique pour améliorer la qualité de la gravure et minimiser les dommages à la surface de AlGaN. La première étape à haute énergie ionique permet une gravure plus anisotrope et plus rapide afin d'éliminer la plus grande partie de la couche SiN (environ 45 nm), tandis que la seconde étape à basse énergie ionique permet de terminer la gravure en douceur (environ 5 nm) avec un minimum de dommages et de modifications de la couche barrière AlGaN. Cela peut contribuer à améliorer la reproductibilité du procédé de gravure et la qualité de la surface, ce qui peut avoir un impact positif sur la qualité du dépôt de la couche diélectrique/isolant de grille et les performances globales du transistor.

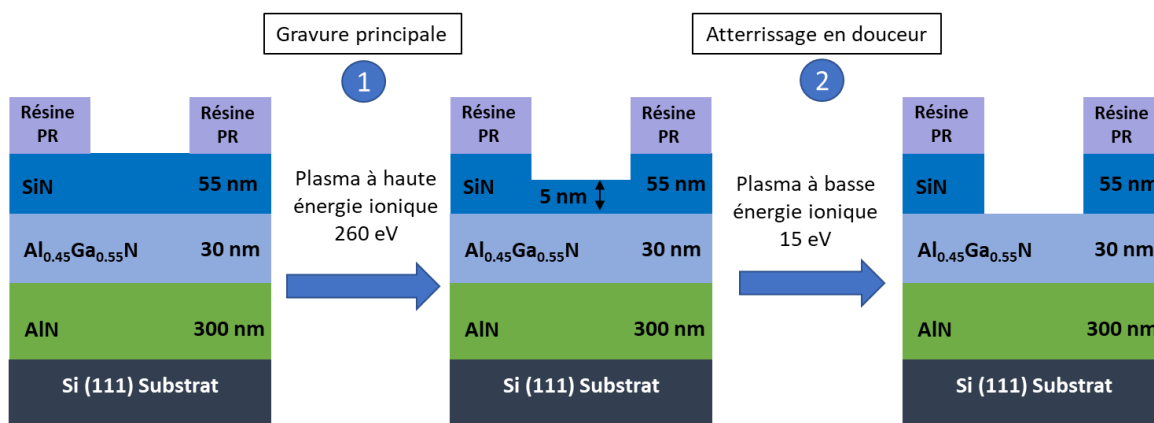


Figure III.28 : Schéma du procédé de gravure en deux étapes lors de la réalisation de la grille d'un transistor HEMT.

La [Figure III.29](#) présente des images MEB en cross-section d'un échantillon gravé en deux étapes : une première étape avec un plasma CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV), suivie d'une étape avec un plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV). La [Figure III.29](#) confirme que l'utilisation d'un procédé de gravure en deux étapes conduit à des profils relativement similaires à ceux obtenus avec une haute énergie : une pente d'environ 70° et un profil presque anisotrope sans défaut.

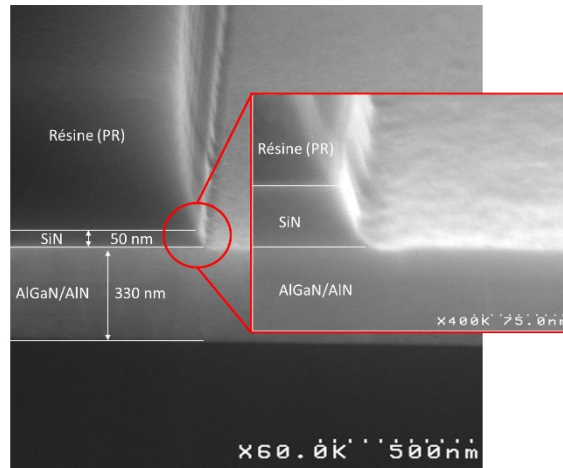


Figure III.29 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après une gravure principale de 45 nm de SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à haute énergie ionique (260 eV), suivie d'une gravure douce des 5 derniers nm par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique (15 eV).

3.6. Résumé

En résumé, la réduction de l'énergie ionique à 15 eV dans les procédés plasma à base de fluor conduit à une diminution de la vitesse de gravure de SiN et à la suppression de la gravure de la couche barrière AlGaIn, ce qui résulte en une sélectivité infinie. La diminution de l'énergie ionique conduit également à une moindre modification stœchiométrique de la surface, en particulier en termes de suppression de l'azote. Toutefois, l'utilisation de la chimie SF_6/Ar induit des changements plus significatifs à la surface que la chimie $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$, même en réduisant l'énergie ionique. En outre, même avec un procédé à basse énergie ionique, une couche réactive de AlGaInF_x riche en fluor, d'environ 1 nm d'épaisseur, se forme sur la surface de AlGaIn. Il est important de noter que l'épaisseur de cette couche réactive diminue légèrement avec la diminution de l'énergie ionique. Le mécanisme de formation de cette couche repose sur la suppression de l'azote, qui laisse derrière elle des liaisons pendantes de Ga et Al qui vont réagir avec le fluor pour former des composés non volatils Al-F_x et Ga-F_x. La suppression de l'azote peut être attribuée à plusieurs mécanismes qui se produisent en même temps, notamment la pulvérisation favorisée par une augmentation de l'énergie ionique et la réaction chimique avec F^+/F pour former des N-F_x volatils. Par conséquent, il est important de noter que, même si la réduction de l'énergie ionique permet de minimiser les endommagements induits par les ions, les radicaux fluorés peuvent toujours induire des modifications à la surface de AlGaIn, ce qui peut finalement conduire à une dégradation des performances électriques.

Pour résumer, l'utilisation d'un procédé fluoré avec une énergie minimale d'ions pour graver le SiN est recommandé pour atterrir sur la couche barrière AlGaN avec le minimum d'endommagement. Pour assurer des profils anisotropes de SiN, il est souhaitable de réaliser la gravure du SiN en 2 étapes : une étape de gravure principale utilisant le procédé à haute énergie pour graver les 45 premiers nm, suivie d'une seconde étape de gravure à faible énergie pour terminer la gravure du SiN et minimiser les dommages en surface/subsurface de la couche barrière AlGaN.

4. Étude de l'impact de la gravure plasma sur la couche barrière AlGaN en fonction du temps de sur-gravure

La sur-gravure (dit *over-etching*) est un facteur important pour le procédé de gravure de matériaux sensibles. Il s'agit du temps supplémentaire pendant lequel le plasma reste allumé après que le matériau a été gravé. Le but de la sur-gravure est de s'assurer que toute la matière à graver est enlevée de manière uniforme et laisse une surface bien définie et sans résidus. Pendant la sur-gravure, la couche d'arrêt (dans notre cas la couche de AlGaN) est directement exposée au plasma. La sur-gravure peut avoir des effets négatifs, en particulier sur les couches ultra-minces et sensibles comme AlGaN, car le plasma peut provoquer une pulvérisation, une modification de la stœchiométrie de la surface ainsi que des changements dans la morphologie de la surface. Ces effets peuvent entraîner une dégradation des propriétés physico-chimiques de la surface, ayant ainsi un impact sur les performances électriques du transistor. Par conséquent, il est crucial d'étudier l'impact du temps de sur-gravure afin de minimiser ces effets négatifs sur la qualité de la couche et garantir des performances optimales du transistor.

Pour évaluer l'impact de la sur-gravure, une couche de passivation SiN a été gravée à l'aide des deux procédés à basse énergie ionique (15 eV/0 W_{bias}) : SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar (condition cf. [Tableau III-1](#)) avec des temps de sur-gravure variant de 0% à 200%.

4.1. Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS

En utilisant la même méthode que pour les parties précédentes, la composition chimique de la surface de AlGaN a été analysée par AR-XPS sur l'échantillon (cf. [Figure III.6](#)) après exposition à deux chimies de plasma (SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar) à basse énergie

ionique (15 eV), avec des temps de sur-gravure variables. La décomposition des pics XPS est identique à celle décrite dans la [section III.3.2](#) (cf. [Figure III.7 \(b\), \(c\), et \(d\)](#)). Comme le montre la [Figure III.30](#), une sur-gravure avec la chimie SF₆/Ar conduit à une légère augmentation de la fluorination de AlGa₂N₃, notamment liée à une augmentation de liaisons AlF_x. Dans le cas de la chimie CHF₃/CF₄/Ar, l'augmentation de la fluorination est plus significative et se fait via l'augmentation de liaisons GaF_x et AlF_x. Il est probable que la sur-gravure en SF₆/Ar conduise également à une augmentation des liaisons GaF_x, mais cela ne se voit pas sur nos analyses qui ont été réalisées après le *dechuck*. En effet, la [section III.2.3](#) a révélé que le *dechuck* favorisait la pulvérisation des GaF₃, notamment dans le cas du procédé SF₆/Ar.

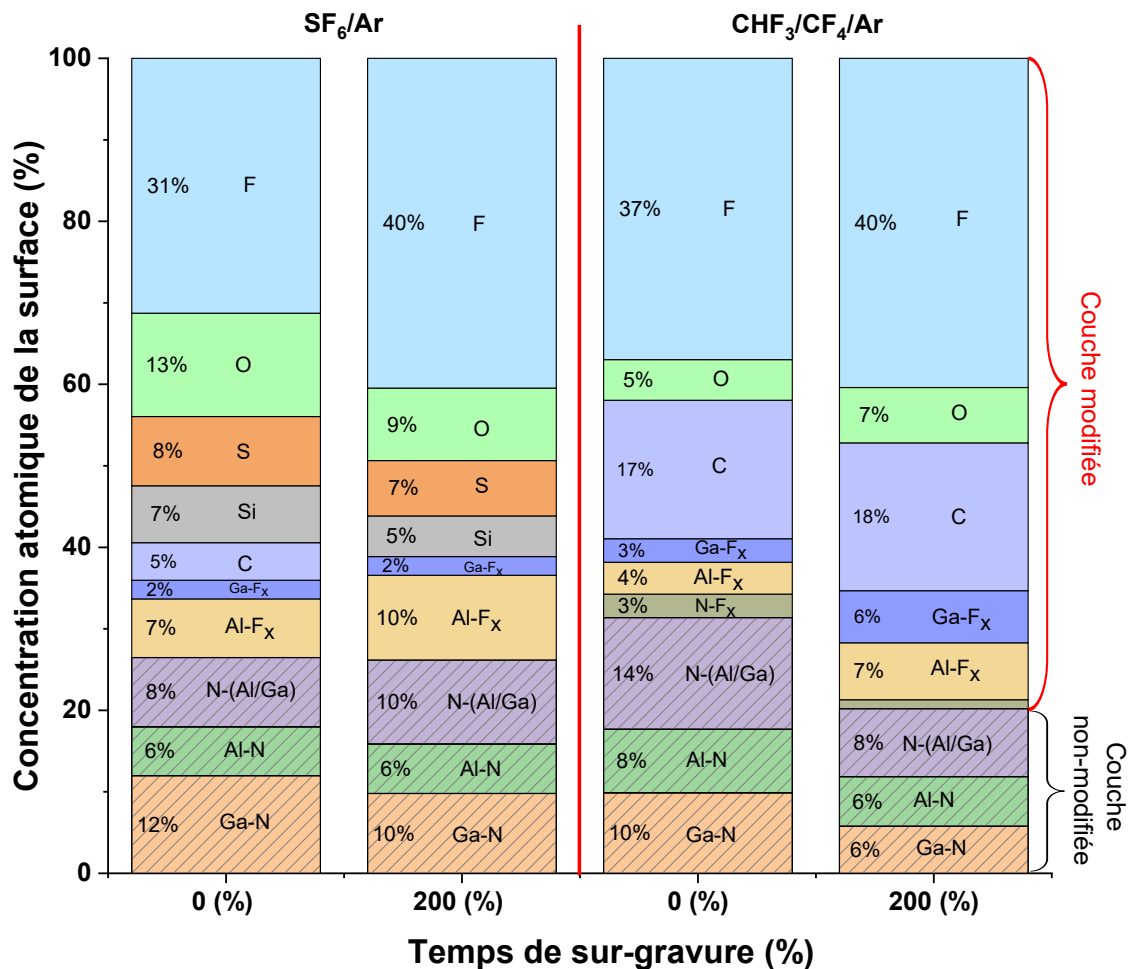


Figure III.30 : Composition chimique de surface d'échantillons de AlGa₂N₃ après la gravure du SiN par un plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliquée, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°.

La Figure III.31 montre comment l'évolution du rapport $(Al+Ga)/N$ varie en fonction du temps de sur-gravure pour les deux types de chimies de plasmas différents. Dans le cas du plasma SF_6/Ar , on observe un appauvrissement significatif en Ga avec l'augmentation du temps de surgravure. Nous pensons que cela est dû à une augmentation de la fluorination du Ga pendant l'exposition supplémentaire de la surface AlGaN au plasma, ce qui conduit à une formation plus importante de $Ga-F_3$. Ensuite, lors de l'étape de *dechuck*, les ions Ar vont pulvériser les espèces de $Ga-F_3$ et $Ga-F_x$ plus facilement que les espèces d' $Al-F_3$ et $Al-F_x$ comme expliqué dans le Chapitre III. La conséquence est une diminution du rapport Ga/Al. On note également une forte déplétion en N avec l'augmentation du temps de surgravure. Le rapport $(Al+Ga)/N$ est légèrement plus faible à 200% de sur-gravure qu'à 0% (2,8 vs 3,2). Cette diminution est plus attribuée au fait qu'on a déplété la surface en Ga plutôt qu'à une déplétion plus faible en N pour des temps de sur-gravure importants.

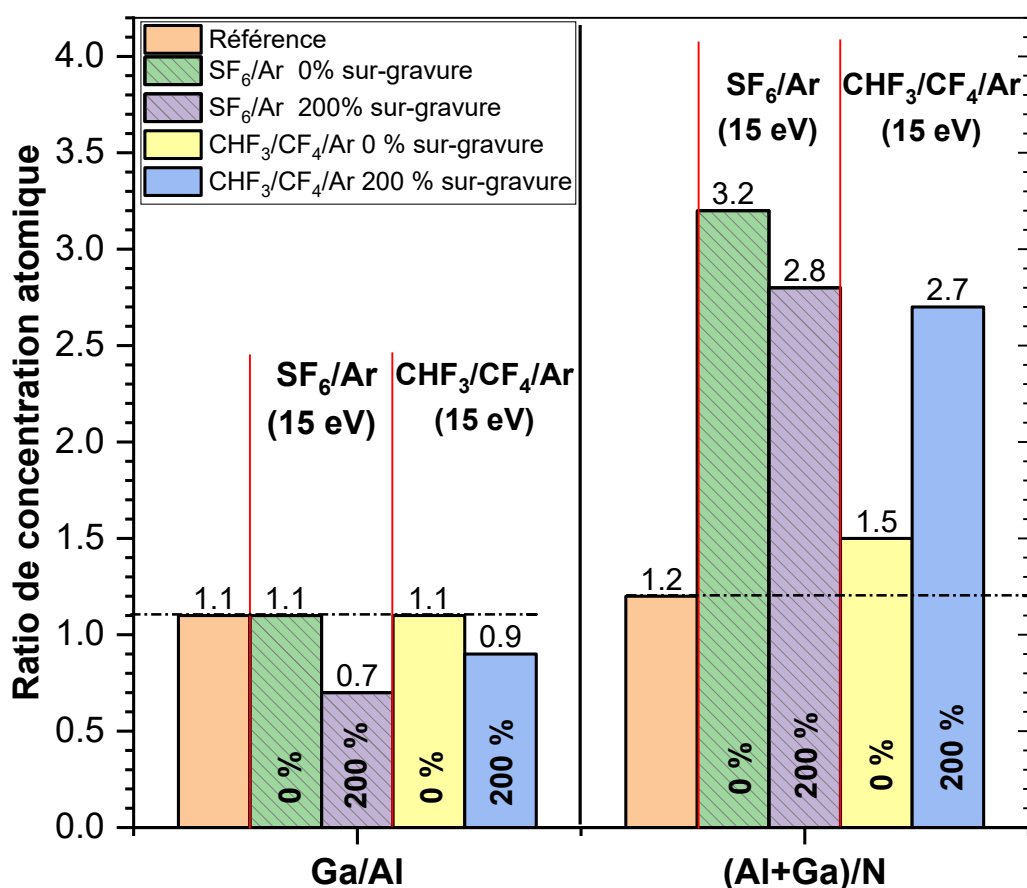


Figure III.31 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et $(Al+Ga)/N$ de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle d'incidence de la surface de $76,25^\circ$.

En revanche, dans le cas de la sur-gravure par le plasma CHF₃/CF₄/Ar, on observe un appauvrissement significatif en N, du même ordre de grandeur que dans le plasma SF₆/Ar. En effet, en augmentant la durée d'exposition, on augmente la dose d'espèces réactives fluorées (F ou F⁺) que reçoit la surface de AlGa_{0.5}N et qui permettent de former les produits volatils NF_x. Cela montre que le retrait de l'azote de la couche de AlGa_{0.5}N est fortement sensible à l'énergie des ions (cf. [Figure III.23](#)) et à la dose d'espèces réactives. Dans le cas de la chimie SF₆/Ar, l'impact du temps de procédé (la dose) se voit moins car les flux d'espèces réactives sont 3 fois plus grands qu'en chimie CHF₃/CF₄/Ar et les surfaces sont déjà saturées en réactant.

On note également un appauvrissement en Ga avec le temps de procédé qui peut s'expliquer avec la même hypothèse que pour le procédé SF₆/Ar. La dose d'espèces fluorées reçues par la surface de AlGa_{0.5}N est suffisante pour former des Ga-F₃ plutôt que des Ga-F₂ ou Ga-F. Les Ga-F₃ étant plus facilement pulvérisés par le dechuck Ar que les Ga-F ou Ga-F₂, la surface se voit déplétée en Ga pour des temps de sur-gravure plus importants.

De plus, la [Figure III.32](#) montre le rapport Al-F_x/Ga-F_x présent dans la couche réactive pour les deux chimies de plasma à différents temps de sur-gravure appliqués. Pour toutes les conditions testées, la couche réactive est plus riche en liaisons Al-F_x que Ga-F_x. Dans le cas du plasma SF₆/Ar, en appliquant le temps de sur-gravure, on observe qu'il y a beaucoup plus de fluorination de Al que de Ga, ce qui est en corrélation avec les ratios stœchiométriques et les explications données dans la partie précédente. En revanche, dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar, le temps de sur-gravure n'affecte pas ce ratio de manière significative.

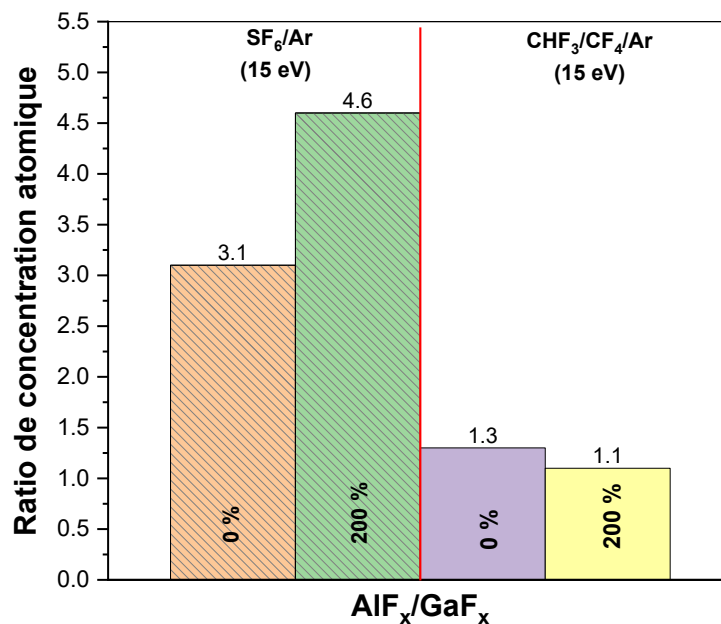


Figure III.32 : Le rapport Al-F_x/Ga-F_x de la surface de AlGaN après la gravure au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle d'incidence de la surface de 76,25°.

La Figure III.33 présente les profils de concentration atomique en profondeur extraits de l'AR-XPS et donne un aperçu de la nature et de l'épaisseur des couches modifiées de AlGaN par le plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à faible énergie ionique avec le temps de sur-gravure appliqué. Dans les deux procédés, la même nature chimique de la couche modifiée est observée que pour les procédés sans sur-gravure. Cependant, dans les deux cas, on observe une augmentation de l'épaisseur de la couche modifiée d'environ 0,2 à 0,4 nm, avec l'augmentation du temps de sur-gravure

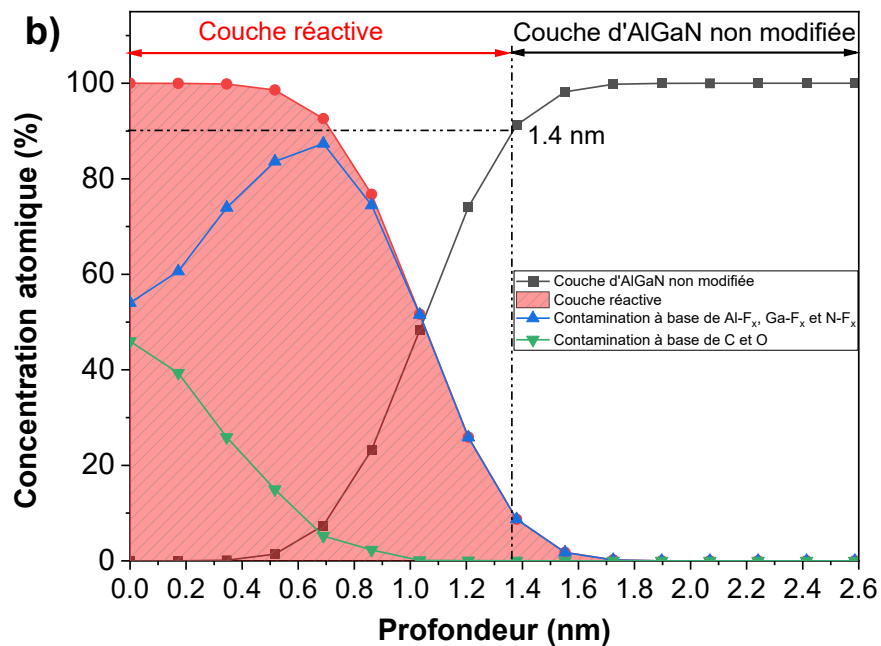
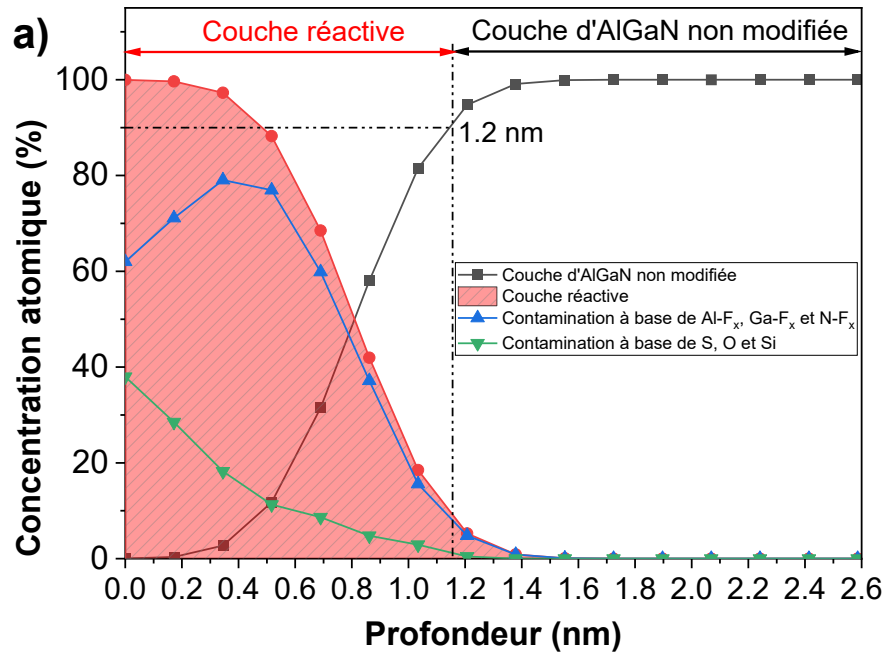


Figure III.33 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure de la couche de SiN par un plasma (a) SF_6/Ar , et (b) $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique avec 200% de temps de sur-gravure appliqué.

De plus, la Figure III.34 présente l'analyse de l'évolution des niveaux de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) pour les deux chimies de plasma, avec et sans sur-gravure appliquée. Les résultats présentés sur la Figure III.34 montrent que le temps de sur-gravure n'affecte pas la position du niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$). Les variations du niveau de Fermi pour les échantillons gravés avec et sans sur-gravure sont identiques à ceux obtenus dans les parties précédentes : 0,8 eV et 0,2 eV pour le plasma SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$, respectivement. Ceci indique que

le temps d'exposition de la surface AlGaN au plasma ne semble pas avoir un impact dans le changement du niveau de Fermi.

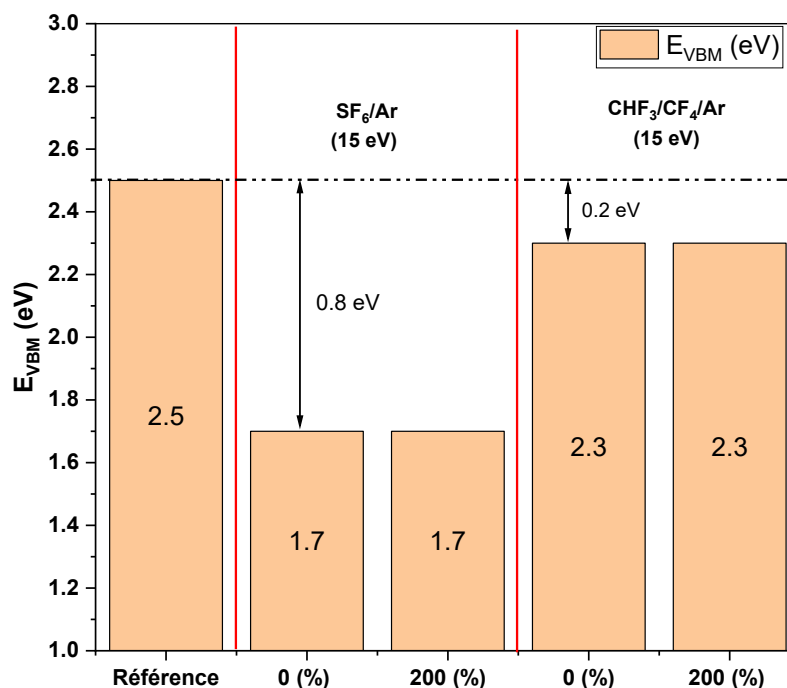


Figure III.34 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique en fonction du temps de sur-gravure appliqué, extraits du spectre XPS en bande de valence.

4.2. Analyse de rugosité de la surface de AlGaN

La Figure III.35 présente les mesures AFM effectuées sur les échantillons après une gravure au plasma à basse énergie ionique (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar avec 200% de temps de sur-gravure appliqué. En termes de RMS les deux procédés ne présentent pas de changement significatif, par rapport au procédé sans sur-gravure (cf. Figure III.26). Cela suggère que les deux procédés de sur-gravure n'affectent pas la qualité de la surface de AlGaN, du moins en termes de rugosité et de morphologie.

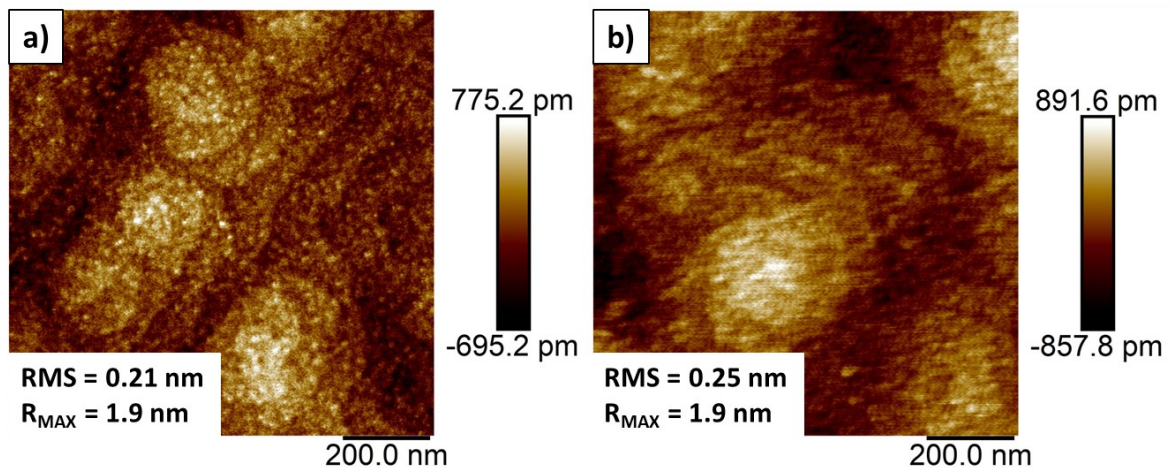


Figure III.35 : Mesures AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ de la surface de AlGaN pour l'échantillon après une gravure au plasma (a) SF_6/Ar , et (b) $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique avec 200 % du temps de sur-gravure appliqué.

4.3. Résumé

En résumé, la partie précédente a mis en évidence que la sur-gravure peut accentuer les dommages et modifications créés par le plasma sans sur-gravure, notamment dans la composition chimique et la stœchiométrie de la surface, ainsi que dans l'épaisseur de la couche modifiée. L'augmentation de la dose des espèces réactives dans les deux plasmas SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ favorise la déplétion en azote, entraînant une fluorination accrue de l'Al et du Ga, avec une proportion plus importante d' AlF_3 par rapport à AlF_x et de GaF_3 par rapport à GaF. Pendant l'étape de *dechuck* Ar, les espèces AlF_3 et GaF_3 se pulvérisent plus facilement que les espèces moins fluorées. De même, les GaF_3 se pulvérisent plus facilement que les AlF_3 . Ainsi la surface tend à être déplétée en Ga par rapport à l'Al avec des temps de sur-gravure plus longs. En revanche, la sur-gravure ne semble pas jouer un rôle dans le changement de position de Fermi, la morphologie et la rugosité de la surface. Cependant, il est important de contrôler le temps de sur-gravure pour éviter une gravure excessive, qui permettra de minimiser tout dommage supplémentaire.

5. Étude de l'impact des procédés de retrait de la résine par plasma

Dans le schéma de fabrication d'un transistor MIS HEMT, l'étape d'ouverture de la grille est suivie de l'étape de retrait de la résine photosensible, généralement appelée « *ashing* » ou « *stripping* ». Cette étape est essentielle pour permettre le dépôt de la couche

diélectrique sur la surface de l'échantillon et est généralement réalisée en utilisant des procédés plasma à base d'oxygène. En effet, une fois que la grille a été ouverte et que la résine photosensible a rempli sa fonction de masquage, elle doit être retirée de la surface de l'échantillon pour permettre la suite du procédé de fabrication.

Dans le processus de fabrication d'un transistor MOS HEMT, comme mentionné au Chapitre I, l'étape de retrait de la résine photosensible suit l'ouverture de la grille (cf. [Figure I.X](#), schéma d'intégration). Cette étape est généralement effectuée à l'aide de procédés plasma à base d'oxygène (O₂). Le plasma O₂ génère des espèces réactives, telles que l'oxygène atomique, les radicaux d'oxygène et l'ozone, qui interagissent avec la résine photosensible.

Ces espèces attaquent et brisent les liaisons carbone-carbone des chaînes polymères de la résine, déclenchant une réaction d'oxydation. En conséquence, des composés volatils tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, l'hydrogène et d'autres molécules organiques sont produits. Ces produits sont ensuite évacués de la surface, laissant une surface nettoyée et prête pour les étapes suivantes du processus de fabrication.

Néanmoins, ces espèces réactives peuvent également interagir avec la surface de AlGaIn, provoquant des modifications et des dommages susceptibles d'affecter la qualité et les performances du dispositif final. De plus, la vitesse et la sélectivité du processus de stripping sont influencées par l'énergie de ces espèces d'oxygène. En effet, plus leur énergie est élevée, plus la vitesse de stripping est rapide. Cependant, une énergie plus élevée peut aussi entraîner une perte de sélectivité, ce qui peut avoir un impact sur la qualité de la surface. Il est donc essentiel de contrôler et d'optimiser soigneusement le processus de stripping afin d'assurer une vitesse de stripping appropriée tout en maintenant une sélectivité suffisante pour éviter tout dommage à la surface de l'échantillon.

Dans cette partie, nous étudierons l'impact du plasma d'oxygène de retrait résine sur la surface AlGaIn qui a été préalablement exposée aux plasmas fluorés.

5.1. Cinétiques de gravure et sélectivité

Les échantillons de la [Figure III.5](#) ont été soumis à un des procédés d'ouverture SiN à basse énergie ionique (15 eV/ 0 W_{bias}). Après cela, l'échantillon gravé a été soumis au procédé de retrait de résine, comme décrit dans le [Tableau III-1](#) (l'échantillon est fixé sur le

substrat de Si), pendant une durée de 90 secondes, temps nécessaire pour éliminer intégralement le masque de résine photosensible. Le procédé de *stripping* O₂ présente une vitesse de gravure de 5.5 nm/s sur la couche de résine photosensible. D'autre part, le procédé de *stripping* O₂ est hautement sélectif, car il n'attaque ni le SiN ni AlGa_{0.5}N, ce qui indique une sélectivité infinie.

5.2. Analyse de la composition chimique de la surface

Les analyses AR-XPS ont permis de caractériser la composition chimique de la surface de AlGa_{0.5}N exposée au procédé de stripping, à la suite de l'étape de gravure SiN par les deux chimies de plasma à basse énergie ionique. La [Figure III.36](#) met en évidence que cette étape de stripping a modifié la composition chimique de la surface de AlGa_{0.5}N. En effet, la totalité du carbone ainsi qu'une partie des composés à base de F ont été éliminées, tandis que l'autre partie a été transformée en composés oxydés de type Al-F_x-O_y et Ga-F_x-O_y. Dans les deux cas, une quantité importante de fluor est présente, provenant probablement de la couche réactive AlGaNF_x créée pendant l'étape de gravure SiN. De plus, une augmentation significative de la présence d'oxygène à la surface est constatée dans les deux cas. D'après les quantifications de la [Figure III.36](#), il semblerait que non seulement les GaF_x et AlF_x initialement présents aient été transformés en AlO_x et GaO_x mais que l'oxydation de AlGa_{0.5}N s'est étendue au-delà puisque les contributions provenant du substrat AlGa_{0.5}N sont amoindries.

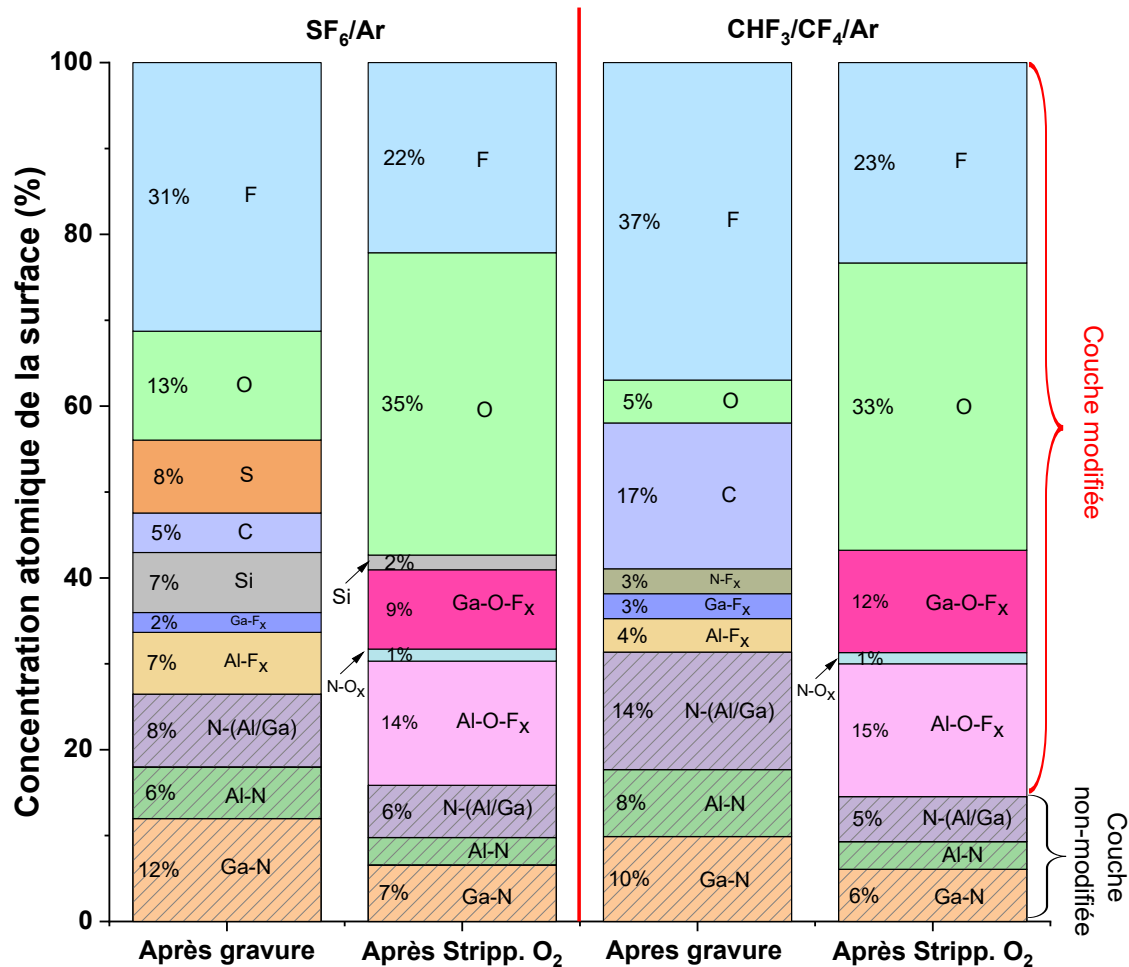


Figure III.36 : Composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après gravure du SiN par le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique suivie par l'étape de stripping par le plasma O₂.

La Figure III.37 présente les spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p et la Figure III.38 présente les spectres des niveaux de cœur N1s de la surface de AlGaN après la gravure par les plasmas SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique, suivie de l'étape de stripping O₂ et comparés aux spectres avant stripping. Les spectres Ga3d, Al2p et N1s après l'étape de la gravure ne montrent aucune différence en termes de présence de pics et de décalage en énergie par rapport aux pics présentés dans la Figure III.7 (b). Il apparaît clairement que pour les deux chimies fluorées utilisées, les GaF_x et les AlF_x formés après la gravure du SiN sont transformés en GaF_xO_y et AlF_xO_y, par l'apparition du pic à 21,0 eV attribue à GaF_xO_y et des pics a 74,9 et 76,0 eV correspondant à AlO_x et AlF_xO_y. Il est à noter qu'un pic à 24,0 eV correspondant à la contribution de O2s après dans la région scannée.

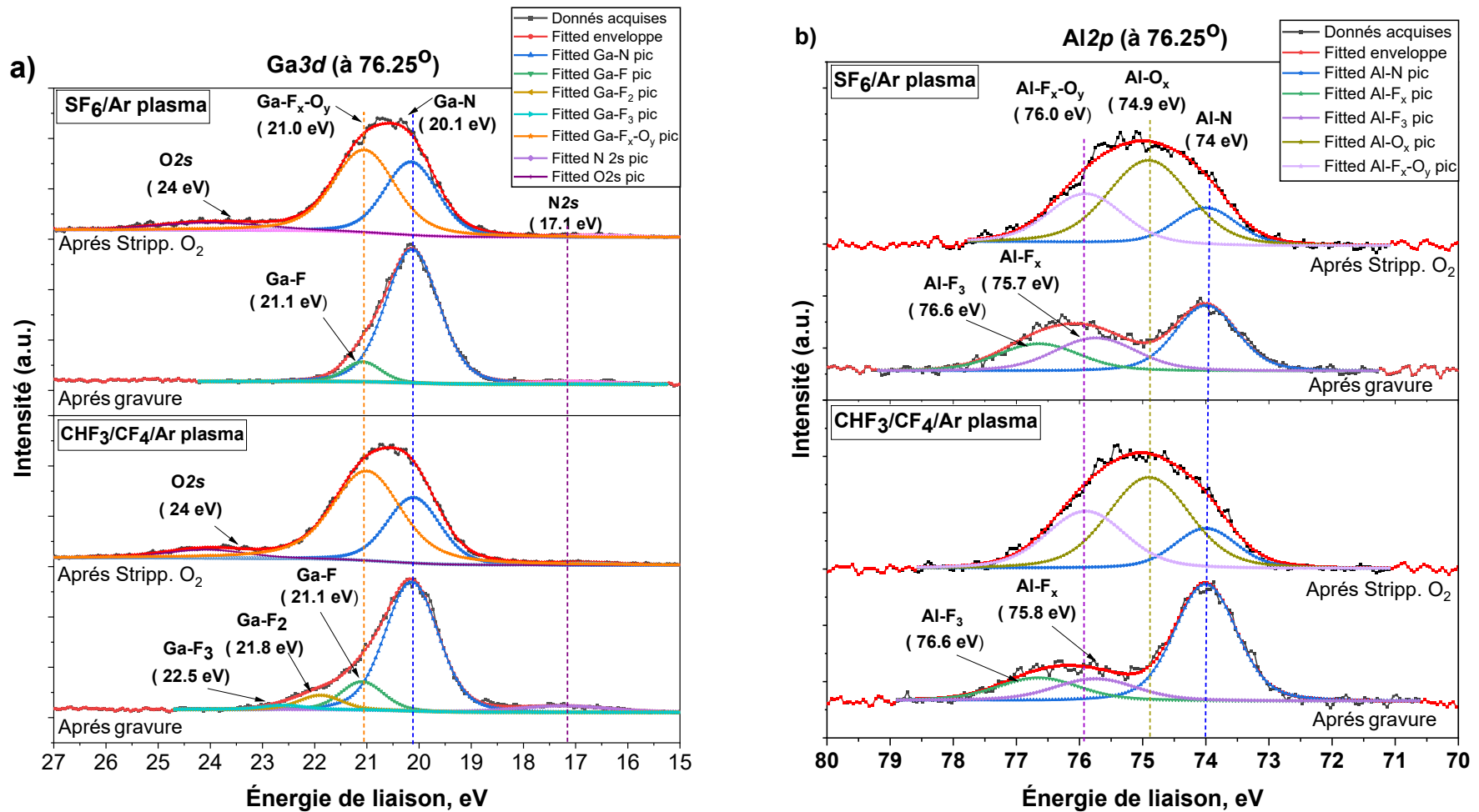


Figure III.37 : Comparaisons des spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, et (b) Al2p de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie ou non par l'étape de stripping O₂ mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

Comme démontré par la [Figure III.38](#), après l'étape de stripping dans les deux chimies, le spectre $N1s$ présentent deux nouveaux pics à 398,4 eV et 398,6 eV attribués respectivement aux pics d'Auger de $Ga-F_x-O_y$ (nommé P_4' et P_5') et aux liaisons $N-O_x$. Dans les deux cas l'apparition de pics d'Auger de $Ga-F_x-O_y$ est due à l'oxydation de Ga-N et leur réaction ultérieure avec les espèces fluores en $Ga-F_x-O_y$.

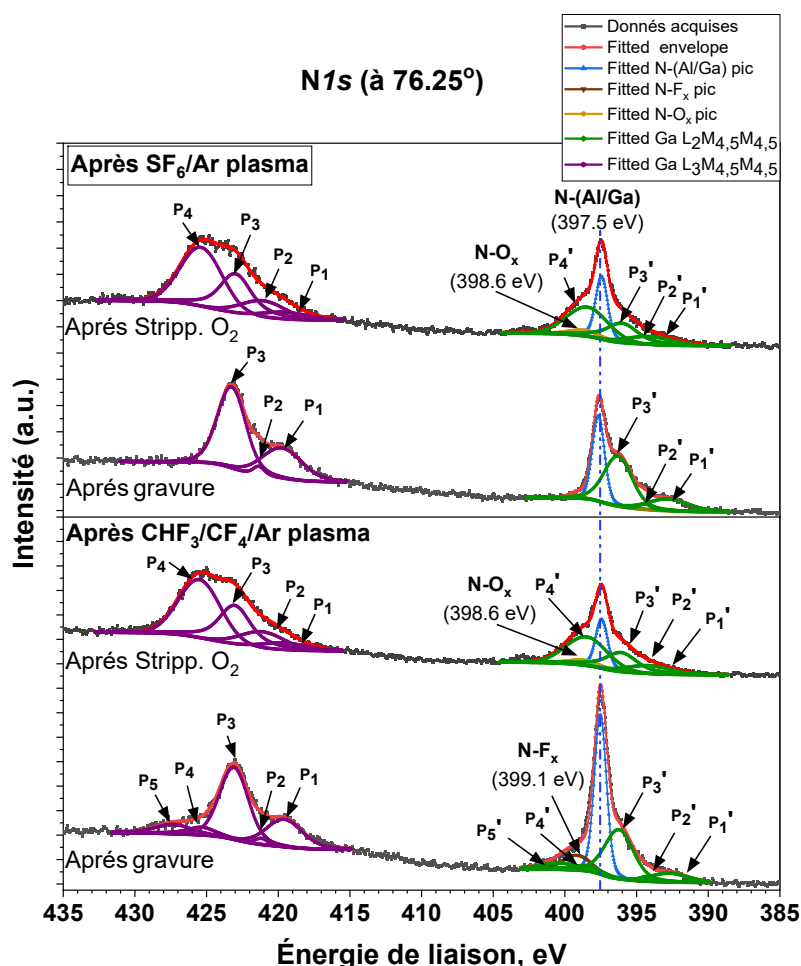
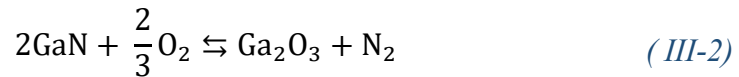
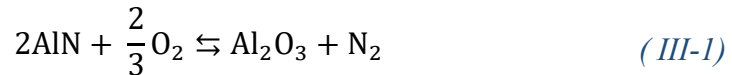


Figure III.38 : Comparaison des spectres des niveaux de cœur $N1s$ de la surface de AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique ($15\text{ eV}/0\text{ W}_{bias}$) et suivie ou non par l'étape de stripping O_2 mesurés par AR-XPS à un angle rasant de $76,25^\circ$.

Toutes ces observations démontrent clairement que l'étape de *stripping* O_2 a un impact significatif sur la composition chimique de la surface de AlGaN, en induisant des transformations et la formation de nouveaux composés oxydés.

La [Figure III.39](#) illustre l'évolution de la stœchiométrie de AlGaN gravé avec deux chimies de plasma, SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique ($15\text{ eV}/0\text{ W}_{bias}$), suivi de

l'étape de *stripping* O₂. On observe que cette étape de stripping entraîne une augmentation de l'appauvrissement en azote (N) par rapport à la surface après la gravure fluorée, ainsi qu'une légère diminution du rapport Ga/Al. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le processus de réaction implique la formation des produits volatils d'azote N₂ (point d'ébullition est de -210,0 °C à la pression atmosphérique) comme le montre l'équation ci-dessous [112], [113]:



Compte tenu de la fragilisation de liaisons Al-N et Ga-N de la surface de AlGa_N par la création de la couche modifiée ainsi que le bombardement ionique pendant l'étape de gravure, la formation de N₂ peut s'effectuer plus facilement.

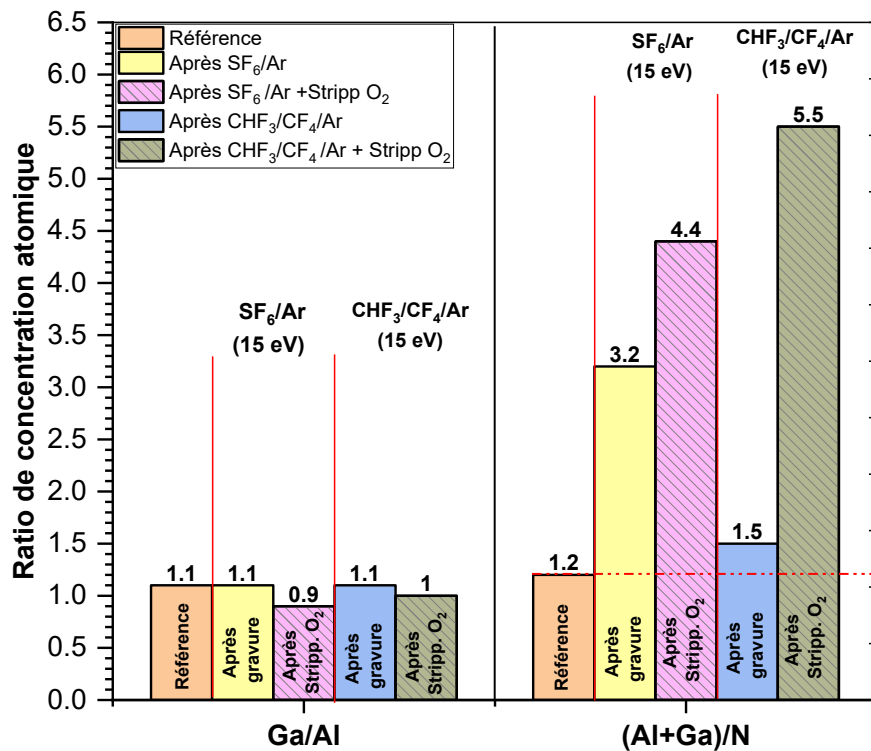


Figure III.39 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de AlGa_N après gravure du SiN par le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique suivie par l'étape de stripping par le plasma O₂, extraits des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25°.

Les profils de concentration atomique en profondeur ont été extraits à partir des données AR-XPS, permettant ainsi de reconstituer l'épaisseur des couches modifiées et non-

modifiées en surface après traitement par les plasmas (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique, suivi de l'étape de stripping par le plasma O₂. La Figure III.40 présente cette reconstruction, où l'on observe que la couche modifiée oxydée a une épaisseur d'environ 1,5 nm dans les deux cas.

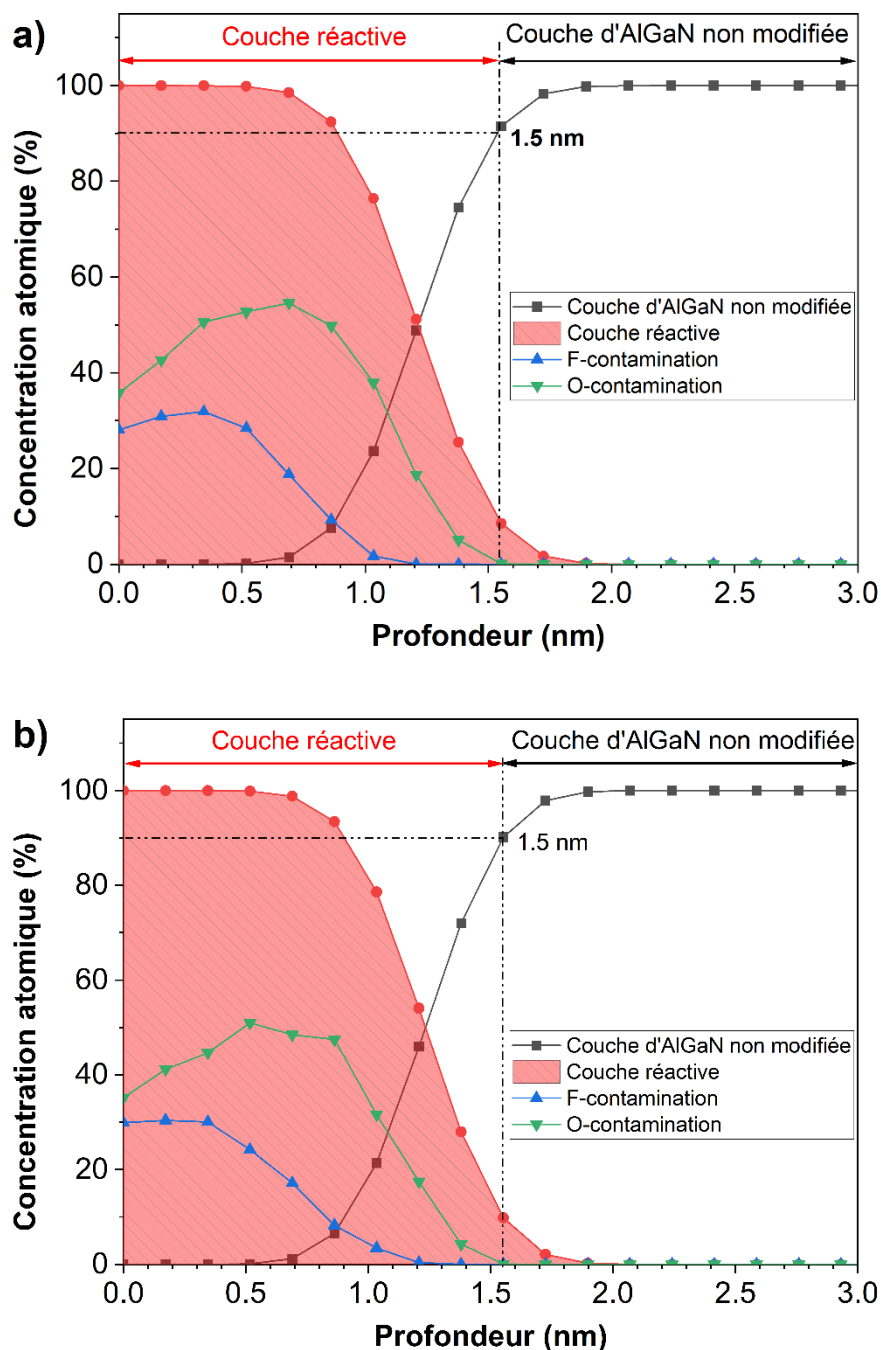


Figure III.40 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure du SiN par le plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique suivi par l'étape de stripping par le plasma O₂.

Ainsi l'étape de stripping augmente l'épaisseur modifiée d'environ 0.4 nm comparé à l'impact des procédés fluorés à basse énergie ionique (15 eV / 0 W_{bias}) (cf. Figure III.15). Cela confirme que non seulement la couche de AlGaNF_x a été entièrement oxydée mais que l'oxygène a pénétré au-delà de la couche fluorée présente après gravure. En se basant sur la valeur de l'énergie ionique mesurée pendant l'étape de stripping O₂ (environ 15 eV), on peut simuler la profondeur de pénétration des ions O en utilisant le logiciel SRIM (cf. Figure III.19), qui est d'environ 0,5 nm. Cette observation suggère que l'oxygène est capable de diffuser plus profondément que la profondeur de pénétration des ions, transformant ainsi les liaisons Al-F_x et Ga-F_x en Al-F_x-O_y et Ga-F_x-O_y au-delà de la couche modifiée. Une fois arrivé à la fin de la couche modifiée, l'oxygène commence à transformer les liaisons Al-N et Ga-N en Al-O_x et Ga-O_x, respectivement.

L'évolution des niveaux de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) a été déterminée pour les deux chimies de plasma, avec et sans l'étape de stripping O₂, comme présenté sur la Figure III.41. Cette analyse permet de comprendre comment la composition chimique de la surface de AlGaN affecte la position du niveau de Fermi.

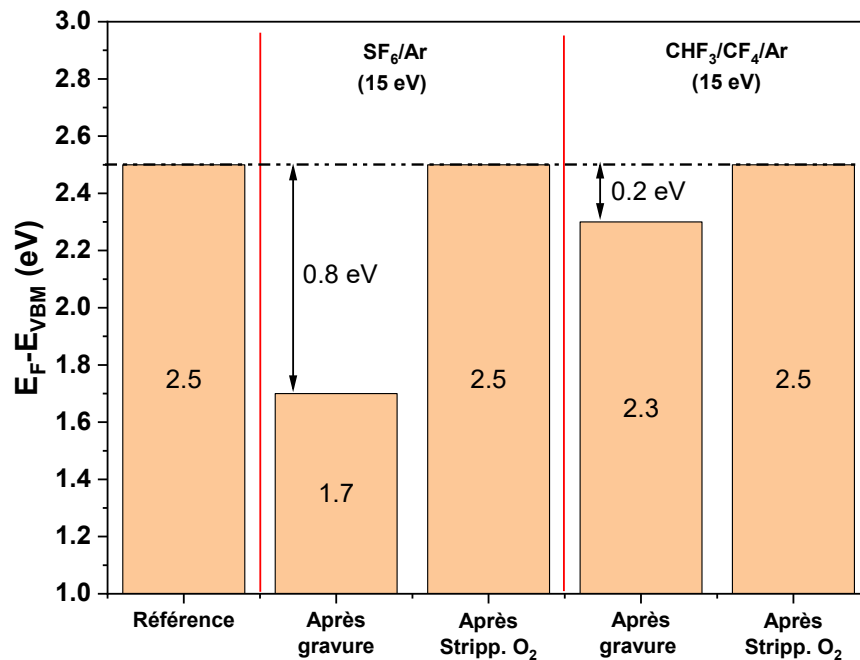


Figure III.41 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après les procédés de gravure en plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique suivi par l'étape de stripping par le plasma O₂, extraits du spectre XPS en bande de valence.

La [Figure III.41](#) montre que, dans les deux cas, l'exposition de la surface de AlGaN au plasma oxygène a restauré la position du niveau de Fermi vers la valeur de référence de 2,5 eV. Cette observation indique que la position du niveau de Fermi dépend fortement de la composition chimique de la couche à la surface de AlGaN, et notamment de la présence de fluor. En effet, la présence de contaminants organiques ou de composés oxydés contenant du fluor peut modifier la position du niveau de Fermi. Il convient de souligner que la restauration de la position du niveau de Fermi est un résultat positif, car cela suggère que l'étape de stripping a permis de retirer les contaminants indésirables de la surface de AlGaN, ce qui permet d'obtenir une surface propre et de haute qualité. Cependant, il convient de souligner que la position du niveau de Fermi peut être affectée par d'autres facteurs, tels que la présence d'états de surface qui agissent comme niveaux de type donneur (N) ou accepteur (P) selon le type de défauts [5]. Ces états de surface peuvent être causés par des défauts cristallins, ou une dégradation importante de la stœchiométrie et de la morphologie de la surface. Leur présence peut entraîner une augmentation du nombre de porteurs de charge à la surface, ce qui peut modifier la position du niveau de Fermi.

5.3. Analyse de rugosité de la surface de AlGaN

La [Figure III.42](#) montre les mesures AFM effectuées sur des échantillons après une gravure au plasma à basse énergie ionique (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar, suivie de l'étape de stripping O₂.

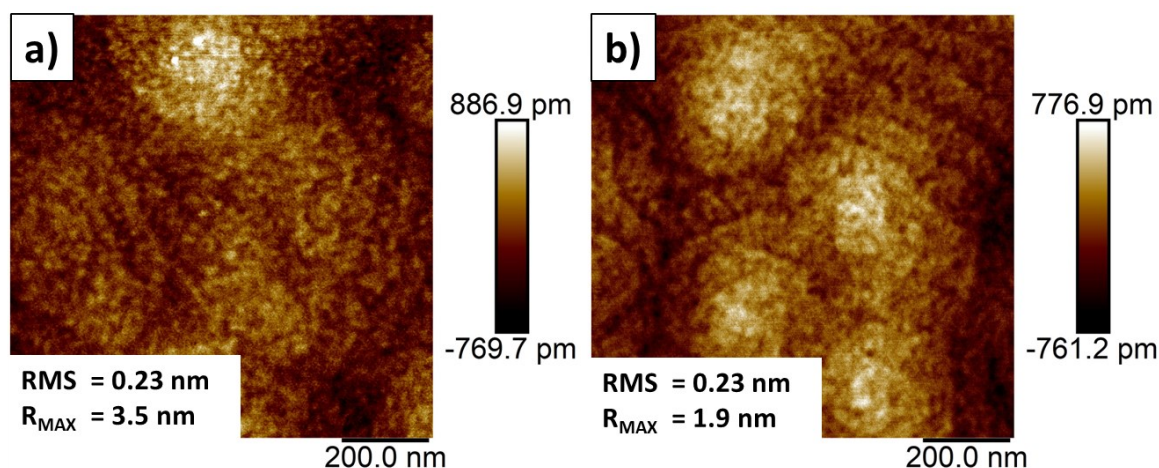


Figure III.42 : Mesures AFM de la surface de AlGaN après gravure de la passivation SiN par le (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar plasma à basse énergie ionique, suivi par l'étape de stripping O₂.

Pour les deux échantillons analysés, la morphologie de la surface de AlGa_N est similaire, avec des valeurs de rugosité quadratique moyenne (RMS) et une morphologie de surface semblables. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'étape de stripping après l'étape de gravure n'a pas d'impact significatif sur la morphologie et la rugosité de la surface.

5.4. Résumé

Pour résumer, la section précédente a montré que l'étape de stripping O₂ après la gravure peut accentuer les dommages et transformer les modifications induites par le plasma, notamment en ce qui concerne la composition chimique, la stœchiométrie de la surface et l'épaisseur de la couche modifiée. Le stripping provoque une déplétion supplémentaire en azote (N) et en galium (Ga), et augmente l'épaisseur de la couche modifiée de 0,5 nm. Toutefois, le stripping O₂ rétablit le niveau de Fermi vers la valeur de référence sans impacter significativement la morphologie de la surface. Il est également important de souligner que l'émission d'hydrogène pendant le stripping peut introduire de l'instabilité dans le transistor HEMT. Par conséquent, l'impact du stripping peut être important.

Conclusion du chapitre

Le chapitre présent a permis de mettre en évidence les effets des procédés standards de gravure du SiN à base de fluor (SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$) sur les propriétés physico-chimiques de la surface de AlGaN. Dans ce contexte, nous avons étudié les paramètres de plasma, ainsi que les modifications chimiques et physiques induites sur les couches de AlGaN exposées à des procédés plasma SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à haute et basse énergie ionique dédiés à la gravure du SiN. Nous avons également étudié l'impact de la sur-gravure ainsi que l'étape de stripping.

La caractérisation des deux procédés de gravure SiN standard a montré que le procédé SF_6/Ar a un flux ionique 4 fois plus importants que le procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ pour des énergies d'ions relativement similaires. En conséquence, les vitesses de gravure sont plus élevées, notamment celle de AlGaN, et la sélectivité est ainsi réduite. Toutefois, une sélectivité infinie peut être atteinte avec une faible énergie ionique ($15 \text{ eV} / 0 \text{ W}_{\text{bias}}$) dans les deux cas. Indépendamment de l'énergie des ions et de la chimie du plasma utilisée, la surface de AlGaN est transformée en une couche de AlGaNF_x fortement fluorée. L'épaisseur de cette couche varie entre 1 et 2 nm et dépend de l'énergie des ions. La formation de cette couche fluorée de AlGaNF_x bloque la gravure de AlGaN, permettant ainsi d'obtenir une sélectivité infinie lorsque la pulvérisation de cette couche fluorée est limitée (par exemple, à faible énergie ionique). Cependant, bien que cette couche fluorée assure une sélectivité de gravure élevée, elle dégrade également les propriétés physico-chimiques de AlGaN.

L'épaisseur de la couche modifiée de AlGaNF_x augmente légèrement en fonction de l'énergie des ions et de la dose d'ions (par exemple, lors de l'étape de surgravure). De plus, des énergies d'ions et des doses de fluor plus élevées entraînent une déplétion d'azote (N) plus importante à la surface de AlGaN, qui s'accompagne d'une formation accrue d'espèces hautement fluorées GaF_3 et AlF_3 par rapport aux GaF_2/GaF et AlF_2/AlF . Les expériences réalisées avec et sans *dechuck* ont montré que les espèces GaF_x se pulvérisent plus facilement que les AlF_x , en particulier les GaF_3 . Ainsi, les conditions de plasma favorisant une plus grande fluorination de la surface tendent à conduire à des surfaces légèrement appauvries en gallium (Ga). Cependant, alors que le procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à haute énergie ionique présente un léger changement de 0,2 eV du niveau de Fermi vers la bande de valence, le procédé

SF₆/Ar à haute énergie ionique conduit à un déplacement du niveau de Fermi de 0,8 eV vers la bande de valence.

Nous avons démontré que les conditions de plasma utilisant la plus faible énergie d'ions possible dans un ICP (15 eV) permettent de graver le SiN avec une sélectivité infinie tout en minimisant les dommages. Cependant, il est important de souligner que la gravure de 50 nm de SiN en utilisant ce procédé à faible énergie ionique entraîne des profils dégradés (formation de pieds de gravure) et requiert plus de temps. Par conséquent, il est recommandé d'adopter une approche de gravure en deux étapes : d'abord, une gravure principale à haute énergie ionique pour maintenir le profil et la vitesse de gravure, suivie d'une gravure en "atterrissage en douceur" à une énergie ionique de 15 eV / 0 W_{bias} afin d'éviter un bombardement excessif et de préserver la qualité de la surface de la couche AlGaN.

Finalement, nous avons démontré que l'étape de stripping suivant l'étape de gravure SiN accentue légèrement les dommages à la surface de AlGaN. Au cours de cette étape, la couche AlGaN_{F_x} formée par les procédés fluorés est transformée en AlGaFO_x. L'épaisseur de la couche modifiée augmente légèrement, de l'ordre de 0,5 nm. Cependant, l'oxydation partielle de la couche fluorée permet de restaurer le niveau de Fermi à sa position de référence, compensant ainsi les effets indésirables de la fluorination sur les propriétés de AlGaN.

Chapitre IV

Étude de l'impact des procédés de gravure alternatifs de la couche de cap SiN sur les propriétés de la couche barrière ultra-mince AlGaN d'un HEMT GaN

Dans le chapitre précédent, nous avons observé que les procédés conventionnels de gravure de la couche cap SiN dans un réacteur ICP causent des dommages sur la couche barrière AlGaN sur une profondeur de 1 à 2 nm, principalement en raison du bombardement ionique pendant la gravure. Une alternative prometteuse serait l'utilisation de techniques de gravure sans ions, offrant une gravure sélective de la couche cap SiN par rapport à la couche barrière AlGaN tout en minimisant les dommages à la surface AlGaN. Ainsi, ce chapitre se consacre à l'étude de procédés de gravure plasma mis en œuvre dans un réacteur spécifique, avec source de plasma déportée (*Remote Plasma Source*, RPS) ou plasma post-décharge, dans le but de graver le SiN sans endommager la couche barrière AlGaN.

La première section de ce chapitre est dédiée à la description des procédés alternatifs aux procédés conventionnels ICP : le procédé dit *Smart Etch* et les procédés à base de plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS). La deuxième section est consacrée à l'impact des procédés *Smart Etch*, sur la couche AlGaN. Dans la troisième section, nous évaluons l'influence du procédé de gravure par plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS) sur l'intégrité de la couche AlGaN, en cherchant des moyens de maximiser l'efficacité de la gravure tout en minimisant les dommages. L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel d'utilisation de procédés alternatifs aux procédés plasmas conventionnels pour améliorer la fabrication des grilles dans les dispositifs HEMT à base de GaN.

1. Description et analyse des procédés étudiés

Dans le [Chapitre III](#), nous avons observé que les procédés de gravure de la couche de cap SiN conventionnels, mis en œuvre dans un réacteur ICP, entraînent des dommages sur la couche barrière AlGaIn, principalement en raison du bombardement ionique, même de faible énergie (<15 eV), provoquant une modification de la couche AlGaIn d'environ 1 nm. Par conséquent, nous avons envisagé d'explorer des méthodes alternatives de gravure du SiN en utilisant le réacteur de plasma post-décharge (RPS) du LTM.

Comme décrit dans le [Chapitre II](#), ce réacteur possède deux modes de fonctionnement : un mode plasma capacitif et un mode plasma déporté où seules les espèces neutres atteignent le substrat. C'est dans ce réacteur que les procédés *Smart Etch* (cf. [Chapitre I](#)), dédiés à la gravure du SiN, avec une précision nanométrique, ont été développés dans le cadre des thèses de Jérôme Dubois, Vincent Renaud et Nicolas Loubet. Pour rappel, ce procédé cycle deux étapes : une première étape d'implantation à base de plasma capacitif H₂ qui va modifier la surface de SiN que quelques nanomètres, et un retrait de la couche modifiée soit en utilisant une gravure humide à base de HF soit en utilisant le mode plasma déporté du réacteur avec des plasmas NH₃/NF₃/He.

Dans ce chapitre, nous avons exploré trois stratégies utilisant le réacteur à plasma post-décharge (cf. [Chapitre II](#)) pour graver les 5 derniers nanomètres de SiN et atterrir en douceur sur la couche barrière AlGaIn tout en minimisant l'endommagement :

1. Un procédé *Smart Etch 1* combinant une étape d'implantation par le plasma (CCP) H₂ suivie d'un traitement humide BOE.
2. Un procédé *Smart Etch 2* combinant une étape d'implantation par le plasma (CCP) H₂ suivie d'un plasma post-décharge NH₃/NF₃/He (RPS).
3. Un procédé de gravure par plasma post-décharge NH₃/NF₃/He (RPS) sans l'étape d'implantation H₂.

Les conditions utilisées pour ces trois procédés sont données dans le [Tableau IV-1](#). Le choix de ces conditions a été basé sur des travaux scientifiques antérieurs, en particulier ceux réalisés par Jérôme Dubois, Odile Mourey, Vincent Renaud et Nicolas Loubet dans notre laboratoire [34], [114]–[116]. Leurs recherches ont grandement enrichi notre compréhension des procédés de gravure du SiN par *Smart Etch* et par le plasma post-décharge.

Tableau IV-1 : Conditions du plasma utilisées dans le présent chapitre.

| Procède | Paramètres | | | | | Température (°C) |
|-------------------------------------|-----------------|--------------|------------------|---------------------------|-------|------------------|
| | Gaz | Débit (sccm) | Pression (mTorr) | Puissance RF (W_{RF}) | | |
| | | | | CCP 1 | CCP 2 | |
| Procédé implantation H ₂ | H ₂ | 500 | 50 | 20 | - | 100 |
| | | | | 50 | | |
| | | | | 80 | | |
| Procédé gravure RPS | NF ₃ | 100 | 2500 | - | 250 | 100 |
| | NH ₃ | 400 | | | | |
| | He | 1400 | | | | |

Les parties suivantes sont dédiées à l'étude de l'impact de ces trois stratégies sur la couche AlGaN en examinant plusieurs aspects tels que la stœchiométrie, la morphologie et les profils de gravure. L'objectif est de comprendre comment ces procédés affectent les propriétés de la couche barrière AlGaN et si l'endommagement peut être minimisé, comparé aux procédés de gravure conventionnels.

2. Impact de procédé *Smart Etch* sur la couche AlGaN

Avant de pouvoir étudier l'impact du *Smart Etch* sur la couche AlGaN, il est crucial de se pencher sur l'étape de modification par plasma H₂. Cette étape implique l'interaction du plasma d'hydrogène avec les couches de SiN et AlGaN et joue un rôle essentiel dans le procédé de gravure. Pour déterminer les conditions optimales de cette étape, nous étudions plusieurs facteurs, tels que l'énergie ionique du plasma et le temps d'exposition. En optimisant ces paramètres, nous pouvons minimiser les dommages causés par le plasma H₂ et préserver au mieux les propriétés de la couche AlGaN. Une fois les conditions optimales de l'étape de modification par plasma H₂ identifiées, nous pouvons alors étudier l'impact du procédé *Smart Etch* sur la couche AlGaN. En examinant les résultats des analyses de stœchiométrie, morphologie, nous pourrions évaluer les avantages et les inconvénients de ce procédé et déterminer s'il est adapté à nos besoins.

Dans le cadre du procédé de *Smart Etch 1* (cf. [Chapitre I](#)), nous savons que l'épaisseur du SiN modifié lors de la première étape (et par conséquent, enlevé ultérieurement par BOE

ou plasma post-décharge) est déterminée par l'énergie et la dose des ions pendant l'étape d'implantation par le plasma CCP H₂. Par conséquent, nous avons exploré différentes conditions de puissance RF appliquées à la cathode ainsi que différents temps d'exposition au plasma. De la même manière que dans le chapitre précédent, les distributions en vitesse des ions ont été mesurées au moyen d'un analyseur RFEA. La [Figure IV.1](#) montre l'IVDF pour les 3 conditions explorées. La [Figure IV.1](#) a été faite en utilisant les données expérimentales réalisées dans le cadre de la thèse de Nicolas Loubet [116]. Comme nous pouvons voir sur la [Figure IV.1](#), l'IVDF présente une distribution bimodale due à l'oscillation du potentiel de la gaine [72], [73].

A partir de [Figure IV.1](#) nous pouvons voir que l'énergie moyenne/maximale des ions augmentent avec l'augmentation de puissance W_{RF} de 125/150 eV pour 20 W_{RF} jusqu'à 250/300 eV pour 80 W_{RF} .

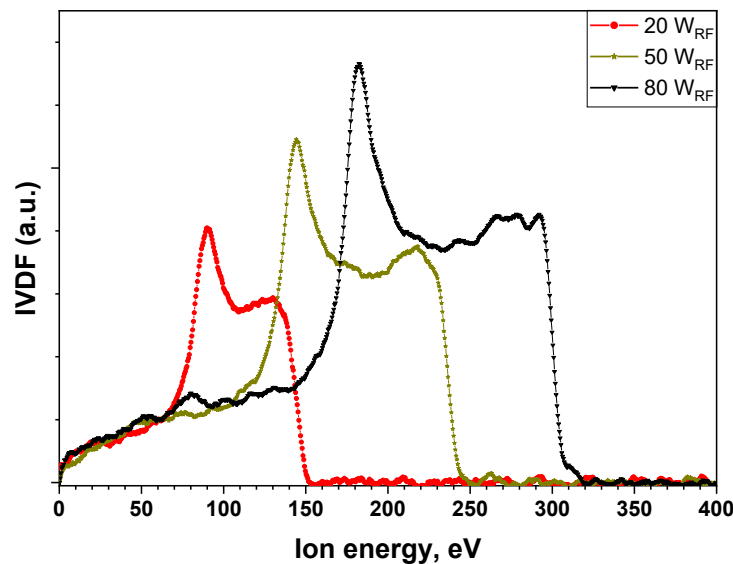


Figure IV.1 : Fonction de distribution de la vitesse moyenne des ions (IVDF) mesurée pendant l'étape d'implantation par plasma CCP H₂ en fonction de la puissance RF (W_{RF}) appliquée [116].

2.1. Simulation d'implantation d'ions dans le SiN pendant l'étape de modification par plasma CCP H₂

Avant d'effectuer la simulation il faut déterminer les ions présents dans le plasma H₂ (CCP). Selon plusieurs travaux scientifiques, les ions potentiellement présents dans un plasma d'hydrogène à basse pression sont H⁺, H₂⁺, H₃⁺ et H⁻. Dans ses recherches, J. Dubois a également mis en évidence la présence possible de l'ion H₃O⁺ en cas d'oxygène présent

dans le plasma [1]. Cet oxygène provient généralement de la pulvérisation des parois du réacteur.

La [Figure IV.2](#) présente le profil de pénétration des ions H^+ en fonction de différentes énergies ioniques maximales (dépendant de W_{RF}) lors du plasma H_2 (CCP) au sein d'une couche de SiN. La [Figure IV.2](#) indique clairement deux profondeurs de pénétration des ions. La première correspond à la concentration maximale d'hydrogène (H_{MAX}), tandis que la seconde représente la pénétration maximale des ions (cette valeur est choisie de manière arbitraire à la valeur 1×10^5).

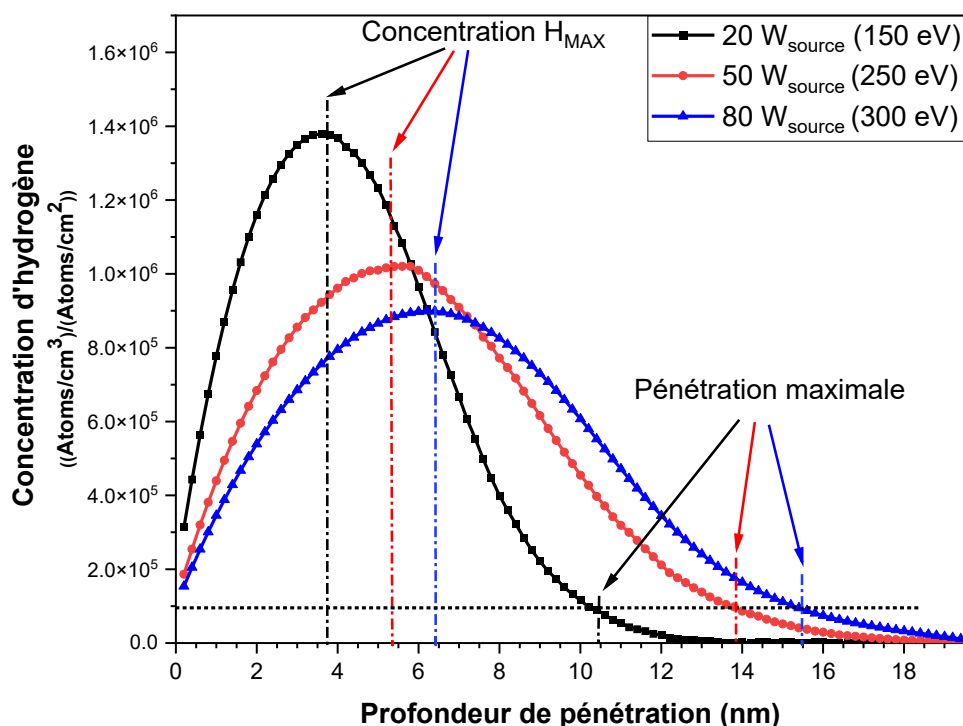


Figure IV.2 : Simulation SRIM de profil de pénétration d'ions H^+ en profondeur pendant le plasma H_2 (CCP) dans une couche de SiN en fonction d'énergie ionique 150 eV ($20 W_{RF}$), 250 eV ($50 W_{RF}$) et 300 eV ($80 W_{RF}$).

Les résultats extraits de simulations SRIM (cf. [Chapitre II](#)) présentés sur la [Figure IV.3 \(a\)](#) illustrent la profondeur de concentration maximale d'ions implantés et la [Figure IV.3 \(b\)](#) illustre la profondeur maximale d'implantation des ions présents pendant l'étape d'implantation par plasma H_2 dans une couche SiN en fonction de l'énergie des ions.

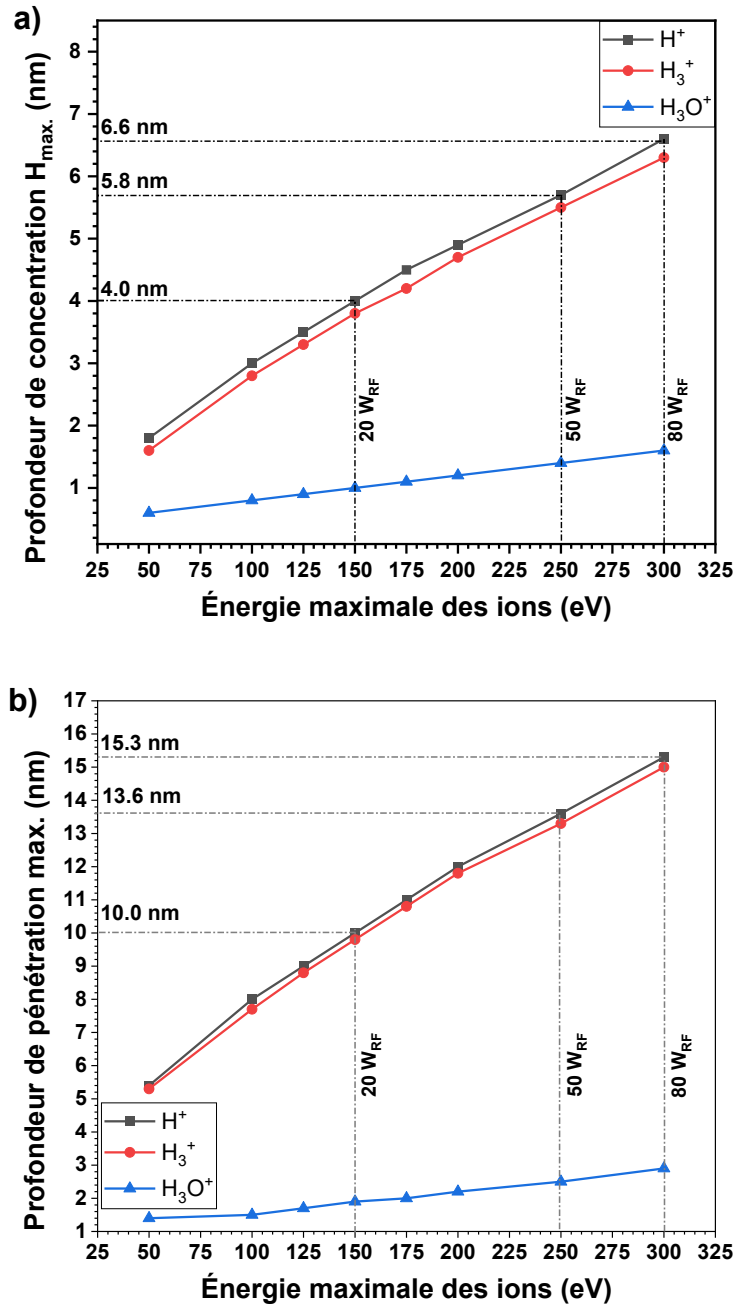


Figure IV.3 : Récapitulatif de la simulation SRIM pour les profondeurs : (a) pour la concentration maximale et (b) pour la pénétration maximale des ions présents dans le plasma H₂ (CCP) dans une couche de SiN, en fonction du type d'ions et de leur énergie.

Les simulations de la Figure IV.3 (a), nous indiquent que plus l'énergie des ions est importante, plus l'épaisseur de SiN modifiée est grande. Ainsi, en augmentant la puissance RF de la cathode (W_{RF}), et d'après les simulations SRIM, il est prévu que la profondeur de modification de SiN correspondant à concentration H_{MAX} est de 4,0 nm, 5,8 nm, et 6,6 nm pour les puissances W_{RF} de 20, 50 et 80 W_{RF} , respectivement.

Il convient de souligner que la profondeur maximale d'implantation (cf. [Figure IV.3 \(b\)](#)) est supérieure à l'épaisseur correspondante au pic de concentration maximale. Bien que la concentration d'hydrogène soit extrêmement faible à cette profondeur, elle peut néanmoins avoir un impact significatif sur les propriétés électriques. En effet, les dispositifs HEMT à base de GaN sont particulièrement sensibles à la présence d'hydrogène, ce qui signifie que même une concentration infime d'hydrogène peut influencer leurs performances.

Les résultats obtenus avec la simulation SRIM pour les ions H^+ sont récapitulés dans le [Tableau IV-2](#).

Tableau IV-2 : Récapitulatif des épaisseurs de modification du SiN par les ions H^+ pendant l'étape de modification par le plasma CCP H_2 en fonction de W_{RF} (énergie d'ion maximale) appliquée, selon les résultats extraits de la simulation SRIM.

| W_{RF} | Energie maximale d'ion (eV) | Épaisseur de la couche modifiée (nm) | |
|----------|-----------------------------|--|-------------------------------------|
| | | Profondeur de modification à concentration H_{MAX} | Profondeur de modification maximale |
| 20 | 150 | 4,0 | 10,0 |
| 50 | 250 | 5,8 | 13,6 |
| 80 | 300 | 6,6 | 15,3 |

Il est important de souligner que les simulations SRIM ne tiennent pas compte des dommages subis par le matériau à la suite d'implantations ioniques antérieures. Dans ces simulations, chaque ion est traité comme s'il interagissait avec un matériau vierge. Par conséquent, les défauts et une éventuelle porosité créée par les ions pourraient favoriser une pénétration plus profonde, conduisant ainsi à des profils de pénétration ionique plus accentués. En outre, SRIM ne tient pas compte de l'influence des réactions chimiques, des changements de température ou de la pression potentiellement causée par l'accumulation d'hydrogène dans le matériau. Cela pourrait entraîner des divergences entre les prévisions de la simulation et les résultats expérimentaux réels.

2.2. Impact de la puissance RF et du temps de plasma sur l'épaisseur de SiN retirée par BOE

Plusieurs paramètres clés peuvent avoir une influence significative sur la modification de la couche de SiN lors de l'étape d'implantation. Comme souligné dans notre revue bibliographique et discussions précédentes, deux paramètres clés influencent de manière significative la modification et l'épaisseur du film de SiN qui est finalement retirée

par BOE : l'énergie cinétique des ions et la dose d'ions implantée. L'énergie cinétique des ions est déterminée par la puissance W_{RF} , tandis que la dose implantée dépend de la durée de l'exposition au plasma et de la puissance W_{RF} . Dans cette partie, nous avons modifié ces 2 paramètres afin d'évaluer leurs impacts sur l'épaisseur du SiN modifiée et gravée. Pour estimer l'épaisseur du SiN modifié en fonction de différentes conditions d'implantation d' H_2 , nous avons utilisé l'échantillon illustré dans la [Figure IV.4](#) (cf. [Chapitre II](#)).

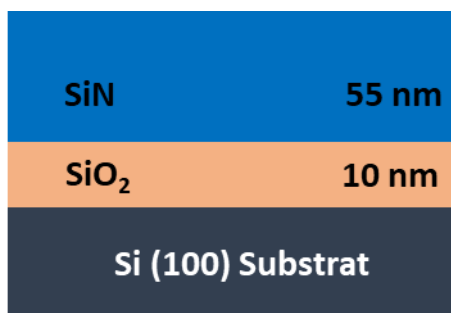


Figure IV.4 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer l'épaisseur de la couche SiN modifiée et retirée par BOE ainsi que pour estimer la vitesse de gravure de SiN par BOE.

Des études antérieures [34], [114] ont démontré que la couche modifiée est retirée très rapidement et avec une sélectivité quasi infinie par rapport au SiN non modifié par un bain BOE. Afin de déterminer l'épaisseur de la couche modifiée, nous avons utilisé le protocole suivant (cf. [Figure IV.5](#)). Tout d'abord, une mesure de l'épaisseur de SiN de départ est réalisée par ellipsométrie sur des échantillons comme illustrés dans la [Figure IV.4](#). Par la suite, ces échantillons sont exposés au plasma d'implantation CCP H_2 . Immédiatement après cette étape, une seconde mesure est effectuée par ellipsométrie pour définir l'épaisseur du SiN potentiellement pulvérisée durant l'implantation. Il est essentiel de noter que, dans nos conditions expérimentales, l'épaisseur pulvérisée est inférieure à 0,1 nm (vérifiée par la mesure ellipsométrique après l'étape d'implantation par le plasma CCP H_2) et peut donc être négligée. Ensuite, les échantillons implantés sont plongés dans une solution humide de BOE pendant une durée variable, allant de 5 à 480 secondes. À la sortie de la solution, une autre mesure ellipsométrique est effectuée pour déterminer l'épaisseur qui a été gravé par le bain BOE. En comparant ces mesures, nous sommes en mesure d'évaluer l'épaisseur de la couche modifiée ainsi que la vitesse de retrait par BOE en fonction des différentes conditions d'implantation. Aussi, le même protocole a été appliqué à un échantillon qui n'a pas été exposé au plasma H_2 , dans le but d'établir une courbe de référence.

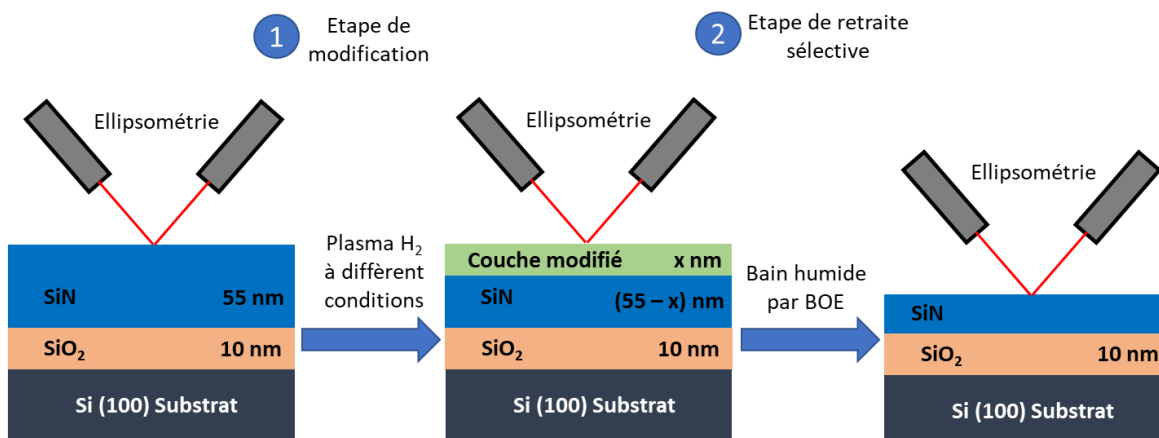


Figure IV.5 : Schéma du procédé de gravure Smart Etch 1 pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée et retirée par BOE.

La Figure IV.6 illustre l'évolution de l'épaisseur de SiN retirée par le BOE en fonction de la durée du bain humide, et ce, pour diverses conditions d'implantation H₂, incluant également un échantillon non exposé. L'analyse de la Figure IV.6 indique que la vitesse de gravure de l'échantillon non exposé au plasma H₂ par le bain BOE est constante et linéaire, se maintenant à 0,96 nm/min au fil du temps.

En revanche, pour tous les échantillons modifiés par le plasma CCP H₂, nous remarquons clairement deux zones distinctes (3 zones pour l'échantillon avec exposition à 120 s), définies par la pente de la courbe, correspondant à trois vitesses de gravure différentes (cf. Tableau IV-3). La première zone, située entre 0 et 5 secondes de gravure BOE, correspond à une gravure rapide de la couche modifiée par le plasma H₂. Dans cette zone, la couche modifiée est presque instantanément retirée. La vitesse de gravure dans cette zone varie selon les différentes conditions de modification par le plasma H₂. Il est observé que la vitesse de retrait de la couche modifiée est influencée par la dose et l'énergie ionique. En effet, plus ces deux paramètres augmentent, plus la vitesse de retrait s'accélère.

Toutefois, pour une énergie donnée, une dose spécifique doit être atteinte pour arriver à l'épaisseur de couche modifiée en régime stationnaire. Par exemple, à 50 W_{RF} (250 eV), le régime stationnaire n'est pas atteint après 60 secondes.

Tableau IV-3 : Vitesse de retrait par BOE du SiN dans différentes zones en fonction des conditions de l'étape d'implantation par plasma CCP H₂.

| Conditions de plasma H ₂ (CCP) | Vitesse de retrait dans la première zone (nm/min) | Vitesse de retrait dans la deuxième zone (nm/min) | |
|---|---|---|-------|
| Sans plasma | | 1,0 | |
| 20 W _{RF} (60s) | 7,3 | ≈ 0,9 | |
| 50 W _{RF} (60s) | 8,0 | ≈ 1,0 | |
| 50 W _{RF} (120s) | 13,8 | 5,0 | ≈ 0,9 |
| 80 W _{RF} (60s) | 15,7 | ≈ 1,1 | |

La deuxième zone, qui débute à partir de 5 secondes, représente le moment où l'intégralité de la couche modifiée a été éliminée. À ce point, la vitesse de gravure se stabilise et, théoriquement, elle devrait correspondre à celle d'un SiN non traité par le plasma. De fait, pour toutes les conditions d'utilisation du plasma d'hydrogène (sauf pour l'échantillon exposé à 120 s, la vitesse de gravure dans la deuxième zone est similaire à celle de l'échantillon non modifié, avoisinant 1 nm/min +/- 10%.

En ce qui concerne l'échantillon qui était exposé au plasma pendant 120 s, on observe une zone de transition entre zone 1 et zone 2, qui est située dans l'intervalle de 5 à 20 secondes de gravure par BOE. Cette zone représente une phase de transition où la vitesse de gravure est nettement moins importante que dans la première zone. L'existence de cette zone est due au fait que la dose d'hydrogène reçue dans ces conditions est plus importante et que la concentration d'hydrogène ayant pénétré au-delà de l'épaisseur, à une concentration H_{MAX}, est suffisante pour introduire des modifications dans la couche de SiN. Cela entraîne donc son retrait successif par BOE, comme observé dans la [Figure IV.3](#). Néanmoins, la concentration de cet hydrogène n'est pas suffisante pour modifier entièrement la couche de SiN, mais elle est assez élevée pour affaiblir un certain nombre de liaisons. Ceci, à son tour, accélère la réaction chimique.

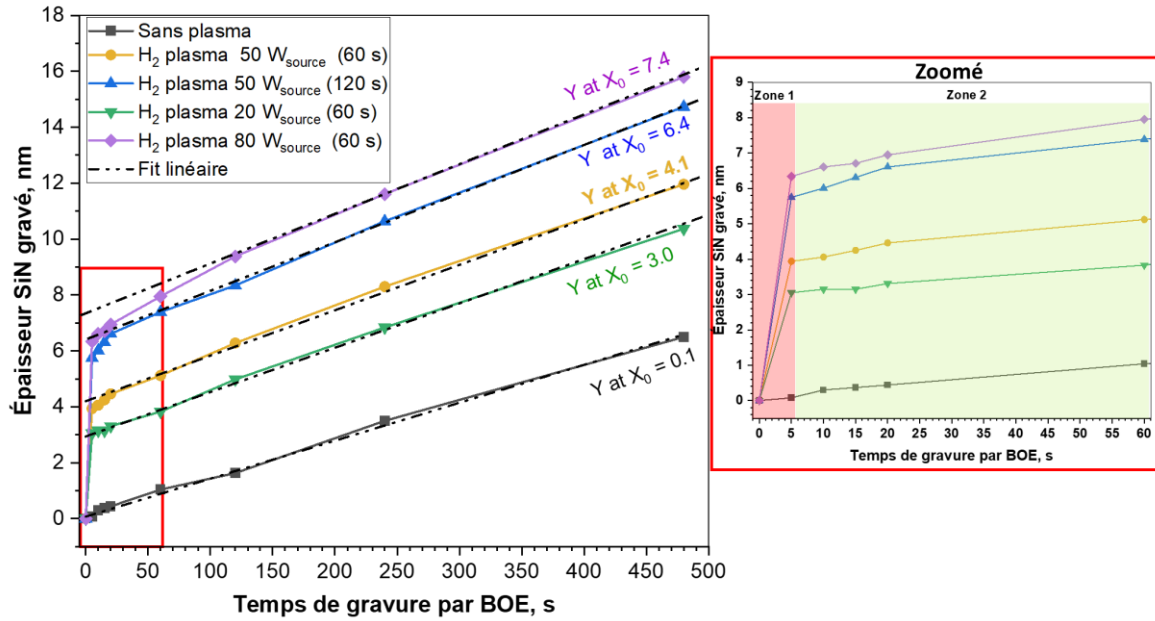


Figure IV.6 : Épaisseur de SiN gravée en fonction de la durée du bain BOE pour l'échantillon non exposé au plasma, ainsi que pour les échantillons exposés à un plasma CCP d' H_2 avec différentes conditions.

De plus, en nous basant sur la première et la seconde zone, nous sommes en mesure de déterminer l'épaisseur de la couche modifiée en relation avec les conditions spécifiques du plasma H_2 utilisé. Le [Tableau IV-4](#) résume l'épaisseur du SiN modifié en fonction des différentes conditions du plasma H_2 utilisées. Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec les simulations SRIM réalisées précédemment (Cf. [Tableau IV-2](#)). En réalité, lorsque la dose d'ions est suffisante pour atteindre le régime stationnaire, l'épaisseur modifiée correspond à l'épaisseur de pénétration maximale de l'hydrogène, telle que déterminée par SRIM. Cependant, lorsque la dose d'ions n'est pas suffisante, l'épaisseur retirée par BOE reflète l'épaisseur à laquelle la concentration d'hydrogène atteint son maximum.

En effet, pour une condition de 20 W_{RF} (150 eV), l'épaisseur totale de la couche modifiée est estimée à 3,1 nm, qui est inférieure de la profondeur de modification à la concentration maximale d'hydrogène (H_{MAX}) 4 nm.

Concernant une condition de 50 W_{RF} (250 eV), l'épaisseur de la couche modifiée est de 4,1 nm et 6,4 nm respectivement pour des durées d'implantation de 60 et 120 secondes. Pour une exposition de 60 secondes, cette épaisseur est inférieure à la profondeur de modification à H_{MAX} , tandis que pour une exposition de 120 secondes, l'épaisseur correspond à la profondeur de modification entre H_{MAX} et pénétration maximale, en raison des doses

plus élevées. Enfin, lorsque l'énergie ionique est de 300 eV (80 W_{RF}), l'épaisseur de la couche modifiée s'établit à 7,4 nm, ce qui correspond approximativement à la profondeur de modification entre H_{MAX} et pénétration maximale selon SRIM. Cela est également dû au fait qu'en augmentant la puissance W_{RF} dans le plasma CCP, nous n'augmentons pas seulement l'énergie des ions, mais également le flux d'ions, et donc la dose atteignant la surface de notre échantillon. D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que dans les quatre conditions d'implantation étudiées, nous ne parvenons pas à atteindre un régime stationnaire.

Tableau IV-4 : Épaisseur du SiN modifié en fonction des différentes conditions du plasma H_2 utilisées.

| Conditions plasma | Ion énergie, eV | Épaisseur modifiée simulée par SRIM H_{max} /pénétration $_{max}$ (nm) | Épaisseur modifiée (nm) |
|--------------------|-----------------|--|-------------------------|
| 20 W_{RF} (60s) | 150 | 4,0 /10,0 | 3,1 |
| 50 W_{RF} (60s) | 250 | 5,8 /13,6 | 4,1 |
| 50 W_{RF} (120s) | 250 | 5,8/13,6 | 6,4 |
| 80 W_{RF} (60s) | 300 | 6,6/15,3 | 7,4 |

Dans la section suivante de notre analyse, nous avons sélectionné des conditions spécifiques pour le plasma H_2 , notamment une puissance RF de 50 W et une durée d'implantation de 60 secondes. Ce choix a été fait dans l'objectif de modifier 4 nm de SiN, et les données expérimentales précédentes (cf. [Tableau IV-4](#), ci-dessus) indiquent que ces conditions permettent d'atteindre l'objectif de modification fixé.

2.3. Analyse de la composition chimique de la surface de AlGaN par AR-XPS

Dans la section précédente, nous avons sélectionné les paramètres pour le plasma CCP H_2 pour l'étape de modification (50 W_{RF} appliquée pour une durée de 60 s). Ces conditions entraînent une modification de la couche SiN jusqu'à une épaisseur de 4,1 nm. Toutefois, il convient de souligner que même s'il n'y a pas d'interaction directe entre le plasma et la surface de la couche AlGaN, il est tout à fait plausible que les atomes d'hydrogène puissent s'infiltrer plus en profondeur que l'épaisseur modifiée.

Cette hypothèse est confirmée par les simulations d'implantation ionique effectuées à l'aide du logiciel SRIM (cf. [Figure IV.7](#)). Pour ces simulations, la structure a été définie comme un empilement de 4,1 nm de SiN (épaisseur de modification définie dans la section précédente) et de 6,0 nm de AlGaN et 8,0 nm de GaN comme des couches sous-jacentes.

Comme nous le constatons, les ions d'hydrogène du plasma CCP H₂ sont capables de s'infiltrer plus profondément, allant au-delà des 4,1 nm de la couche SiN. Il est important de noter que l'hydrogène peut avoir un effet positif ainsi que négatif sur les performances électriques du dispositif HEMT à base de GaN.

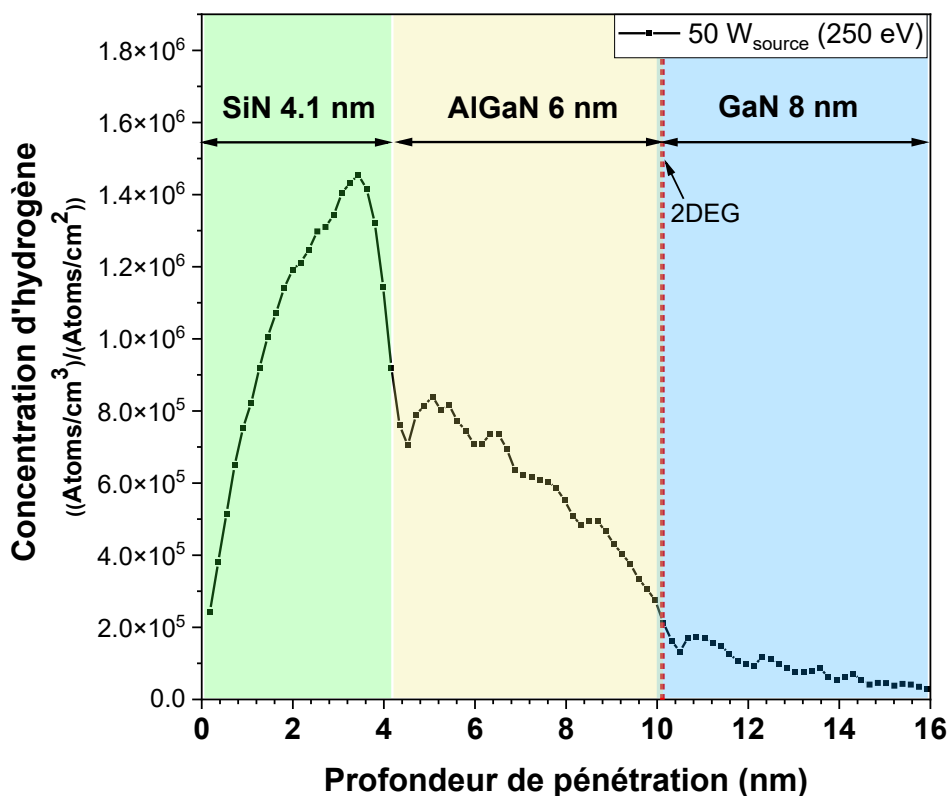


Figure IV.7 : Simulation SRIM de profil de pénétration d'ions H⁺ en profondeur pendant le plasma H₂ (CCP) dans les couches de SiN/AlGaN/GaN. Les simulations ont été réalisées pour 20 000 atomes incidents.

2.3.1. Description du protocole

Afin d'analyser la composition chimique de l'échantillon HEMT illustré sur la Figure IV.8, l'échantillon est soumis à une série d'étapes de gravure du SiN, conformément au schéma en quatre étapes décrit ci-après (Figure IV.9).

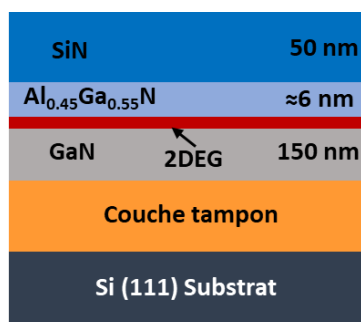


Figure IV.8 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer les propriétés physico-chimiques de la surface d'AlGaN après gravure.

La Figure IV.9 détaille le schéma des quatre étapes nécessaires pour réaliser la gravure *Smart Etch 1*. La première étape consiste à effectuer la gravure du SiN en utilisant le procédé CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV) afin de retirer une grande partie du SiN (étape de gravure principale). Afin d'examiner l'impact de l'étape d'implantation en fonction de l'épaisseur du SiN restant, la durée de la gravure principale est ajustée (pour obtenir 6, 4 et 2 nm de SiN restant). La deuxième étape implique un stripping à l'O₂ à faible énergie ionique (~15 eV) pendant 90 secondes, ayant pour objectif d'éliminer la contamination à base de fluorocarbones (ce procédé sert également à retirer la résine photosensible (PR) pour les échantillons avec motifs). La troisième étape implique une modification par plasma H₂, avec des paramètres spécifiquement sélectionnés à 50 W_{RF} et une durée d'exposition de 60 secondes, en se basant sur les conclusions tirées de la section précédente. Ces conditions spécifiques du plasma entraînent une modification de 4,1 nm de SiN. Les conditions des plasmas employées sont présentées dans les [Tableau III-1](#) et [Tableau IV-1](#).

Enfin, la quatrième et dernière étape est le retrait du SiN modifié par un bain humide de BOE (effectué avec remise à l'air). Une fois l'échantillon retiré du bain BOE, il est nettoyé à l'eau déionisée et séché au jet de N₂. Par la suite, il est transféré dans la chambre d'AR-XPS pour analyser la surface de la couche AlGaN.

Ainsi, la gravure *Smart Etch 1* se déroule en quatre étapes principales ([Figure IV.9](#)) : 1) gravure principale de SiN (*main etching*), 2) *stripping* O₂, 3) modification par plasma H₂, et 4) traitement par bain humide de BOE (retraite sélectif), suivi de l'analyse de la surface de la couche AlGaN par AR-XPS.

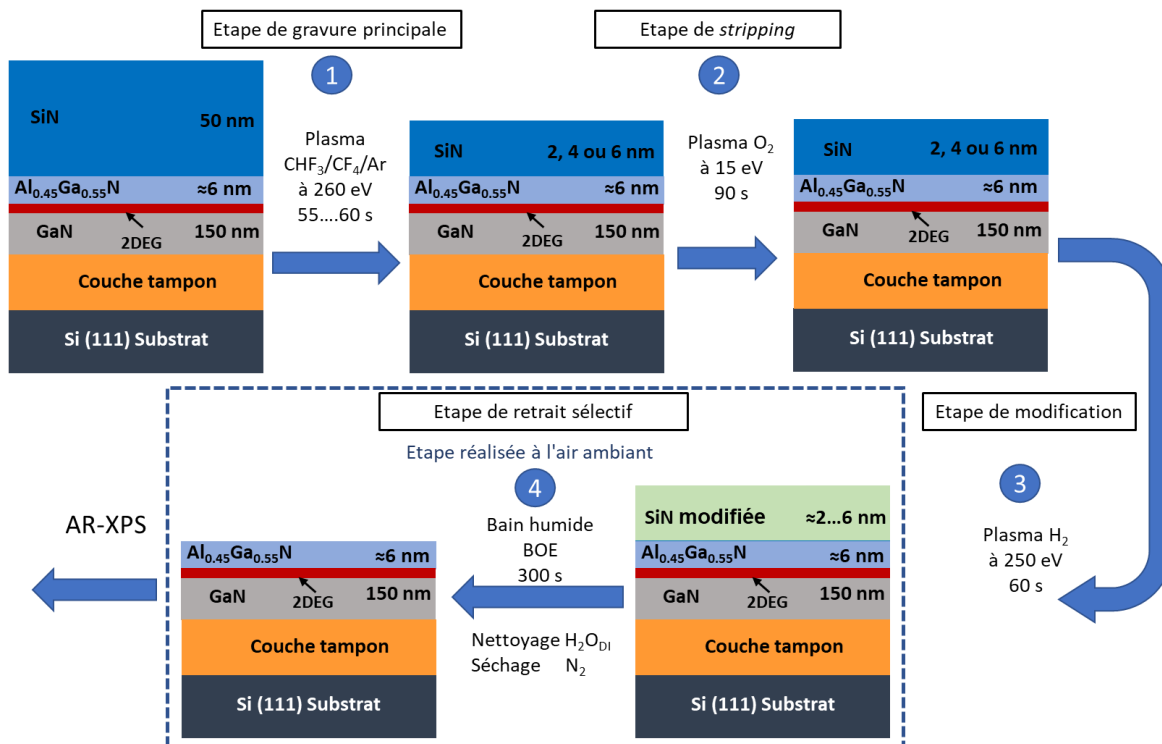


Figure IV.9 : Schéma du procédé de gravure en quatre étapes lors de la fabrication de la grille d'un transistor HEMT avec la gravure Smart Etch 1.

2.3.2. Résultats AR-XPS

La Figure IV.10 (a) et (b) illustre les niveaux de cœur Ga3d et Al2p après la gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur de SiN restante avant l'implantation H₂. Pour le niveau de cœur Ga3d de la Figure IV.10 (a), pour les trois épaisseurs de SiN examinées, deux contributions sont observées à 20,0 et 21,0 eV, qui sont respectivement attribuées aux composés Ga-N et Ga-O_x. Il est important de noter que pour une épaisseur de SiN de 6 nm, le spectre Ga3d est similaire à celui de l'échantillon de référence, la contribution Ga-O_x représentant une légère oxydation native (moins de 1%) due à l'exposition à l'air. Cependant, en réduisant l'épaisseur de SiN (à 4 ou 2 nm), la contribution Ga-O_x augmente. L'apparition des pics Ga-O_x résulte d'une modification significative de Ga-N (affaiblissement ou rupture de liaison) causée par les ions implantés par le plasma H₂, qui convertissent Ga-N en Ga-NH⁺ ou Ga-H_x. Ces espèces transformées réagissent plus facilement (en raison de la diminution de l'énergie d'activation de la réaction chimique) avec H₂O (groupes OH⁻) pendant l'étape de rinçage ainsi qu'avec l'oxygène de l'air lors de l'exposition à l'air après le bain humide, entraînant une oxydation substantielle.

Quant au niveau de cœur $Al2p$ de la [Figure IV.10 \(b\)](#), pour les trois épaisseurs de SiN étudiées, deux pics à 75,8 et 76,7 eV sont détectés et attribués respectivement aux liaisons Al-N et Al-O_x. Par analogie avec les pics de Ga, seul le spectre $Al2p$ avec une épaisseur de SiN de 6 nm est similaire à celui de l'échantillon de référence, la contribution Al-O_x représentant une légère oxydation native (moins de 1%) due à l'exposition à l'air. De même, en diminuant l'épaisseur de SiN, on observe une augmentation notable de la contribution Al-O_x. De la même manière que pour Ga, cela est dû à une modification de Al-N provoquée par les ions d'hydrogène. Ces ions transforment Al-N en Al-NH⁺ ou en Al-H_x, qui réagissent ensuite avec l'oxygène de l'air, entraînant une oxydation étendue.

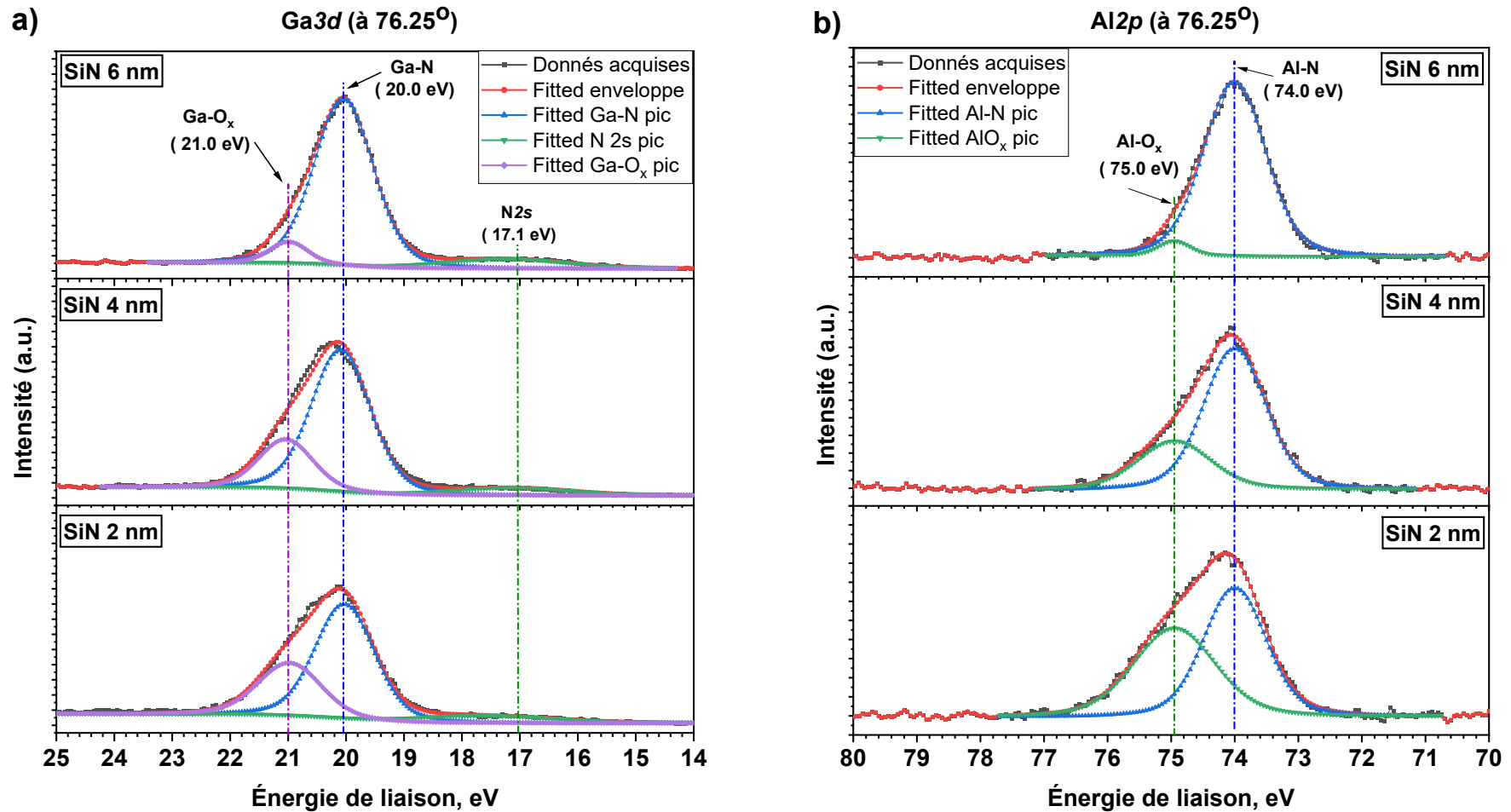


Figure IV.10 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p, de la surface de l'AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H₂, mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

La Figure IV.11 illustre qu'après la gravure *Smart Etch 1* pour des épaisseurs de SiN de 2 et 4 nm, un nouveau pic Auger de Ga-O_x (P₄') apparaît à 398,6 eV, proche du pic N1s, indiquant une oxydation importante. Ce pic est absent dans l'échantillon de référence (cf. Figure II.24, Chapitre II) en raison de la faible concentration d'oxyde natif de Ga-O_x (<1%). Cependant, pour une épaisseur de SiN de 6 nm, le pic N1s est similaire à celui de l'échantillon de référence (cf. Figure II.24, Chapitre II).

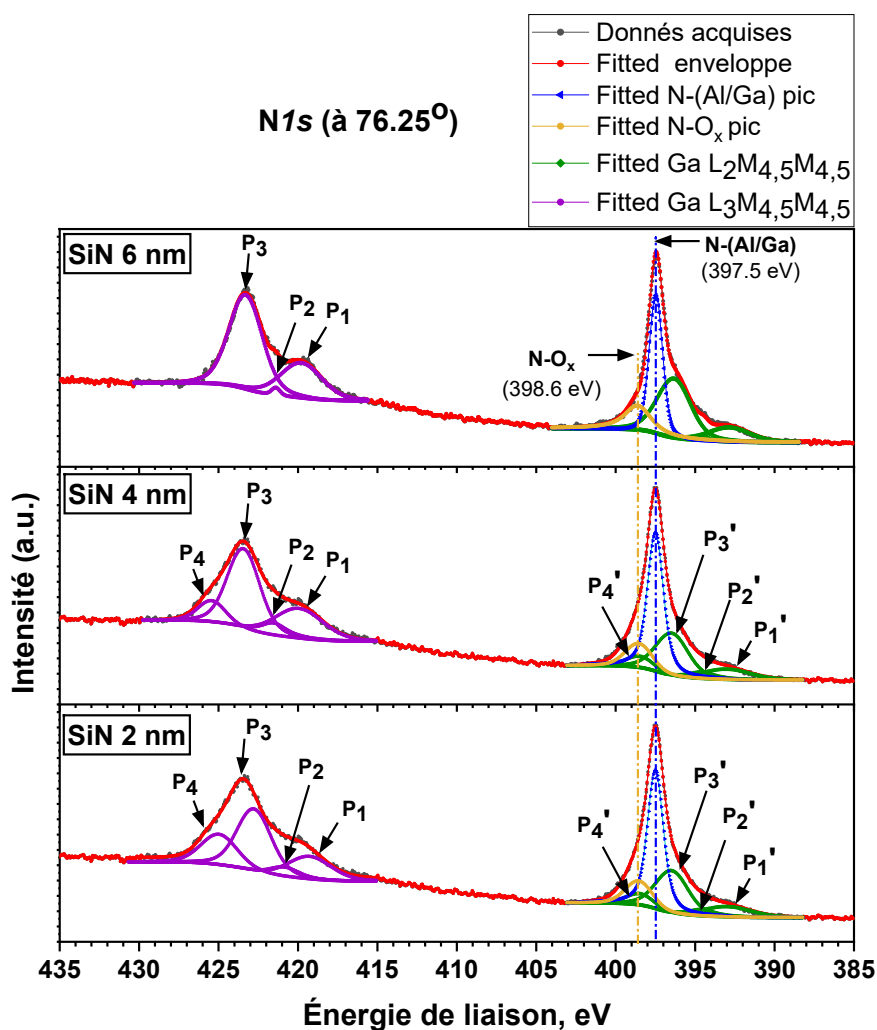


Figure IV.11 : Comparaison de spectre de niveau de cœur N1s de la surface de l'AlGaN après gravure du SiN par *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H₂, mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25°.

La Figure IV.12 illustre la composition chimique de la surface des échantillons AlGaN, mesurée à un angle de 76,75°, après la gravure *Smart Etch 1* de SiN, en fonction de l'épaisseur de la couche de SiN restante avant l'implantation H₂. On observe que la composition chimique de la surface est clairement influencée par l'épaisseur de la couche de

SiN. Comme nous l'avons constaté précédemment, la réduction de l'épaisseur de SiN se traduit par une augmentation de la présence d'oxygène à la surface, passant de 14% pour 6 nm de SiN à 28% pour 2 nm de SiN. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur de SiN se traduit également par une augmentation de la quantité de Ga-Ox et Al-Ox, passant de 1% pour 6 nm de SiN à respectivement 5% et 8% pour 2 nm de SiN.

Il est important de souligner que la surface des trois échantillons présente des traces de Si : 6% pour 6 nm de SiN et moins de 1% pour 2 et 4 nm de SiN. Les spectres Si2s pour les échantillons après *Smart Etch 1* montrent le même pic à 153,4 eV que pour l'échantillon de référence ([Chapitre II](#)). Nous attribuons à des liaisons Si-N-(Al ou Ga) greffées sur la surface de AlGaN, qui ne peuvent pas être éliminées par le traitement au BOE. Il est important de noter que la couche de SiN est entièrement retirée, révélant la surface sous-jacente AlGaN, ce qui est confirmé par les mesures AFM (cf. section suivante).

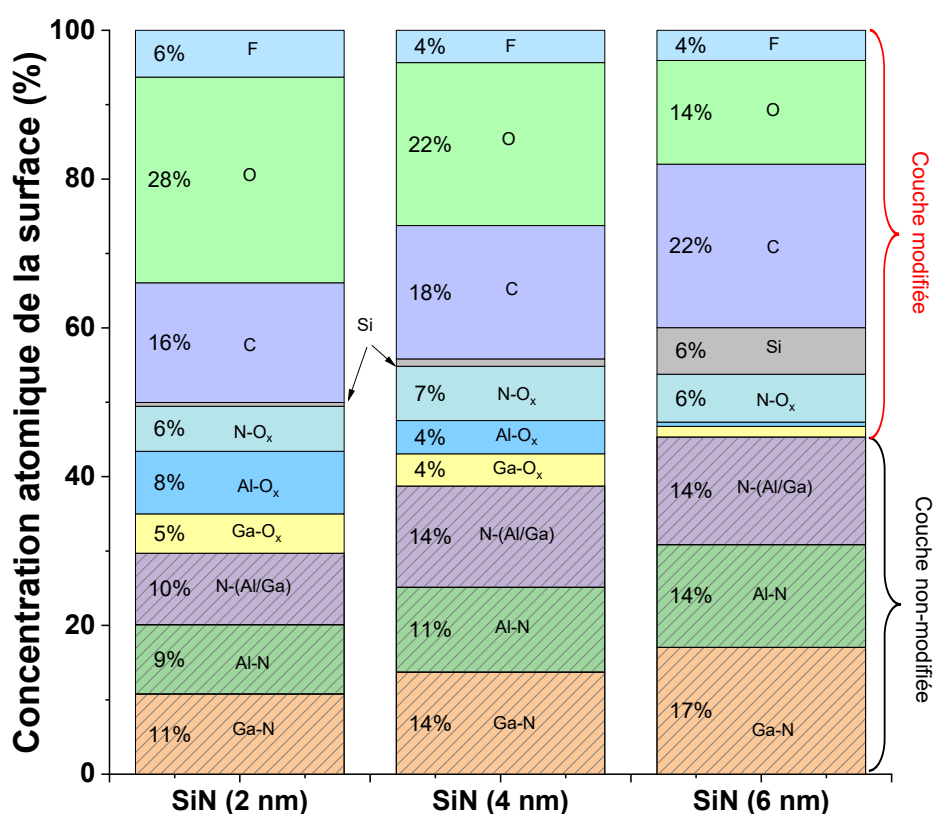


Figure IV.12 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGaN après gravure *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H_2 , extrait des mesures AR-XPS à l'angle de $76,25^\circ$.

La [Figure IV.13](#) illustre les profils de concentration atomique en profondeur, reconstruits à partir des données AR-XPS. Ces données permettent de déterminer l'épaisseur

des couches modifiées et non-modifiées en surface après la gravure *Smart Etch 1*, en fonction de l'épaisseur de SiN restante avant l'implantation par plasma CCP H₂.

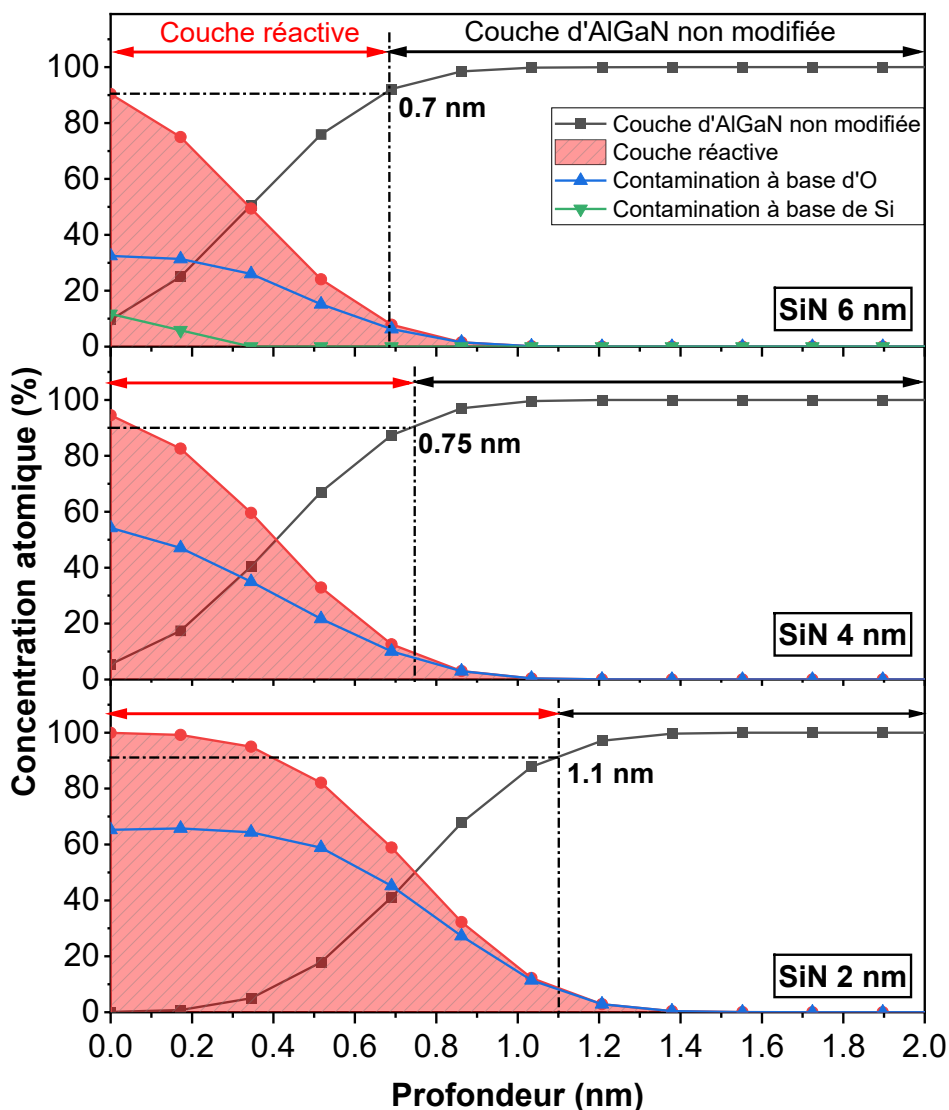


Figure IV.13 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS pour les échantillons d'AlGaN après gravure *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par le plasma CCP H₂.

Pour une épaisseur de SiN de 6 nm, nous constatons que la couche réactive est comparable à celle de référence, présentant une fine couche réactive d'environ 0,7 nm. Cette couche réactive peut être attribuée à une légère oxydation ainsi qu'à une contamination environnementale et en Si. Lorsque l'épaisseur de SiN est réduite à 4 nm, l'épaisseur de la couche modifiée reste sensiblement la même. La couche réactive à la surface est principalement composée de composés à base d'oxygène, représentant environ 55% de la composition. Pour l'échantillon avec une épaisseur de SiN de 2 nm, on observe effectivement

une augmentation de l'épaisseur de la couche modifiée, atteignant 1,1 nm. De plus, cette couche est encore plus oxydée. Ces observations confirment les résultats obtenus précédemment, selon lesquels la réduction de l'épaisseur de la couche SiN entraîne une modification plus prononcée de la couche d'AlGaN, notamment une augmentation de l'oxydation.

La Figure IV.14 illustre l'évolution du rapport stœchiométrique (Al+Ga)/N et Ga/Al à la surface d'AlGaN après la gravure *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur de SiN restante avant l'implantation par plasma de H₂. On observe que le rapport (Al+Ga)/N augmente à mesure que l'épaisseur de SiN diminue.

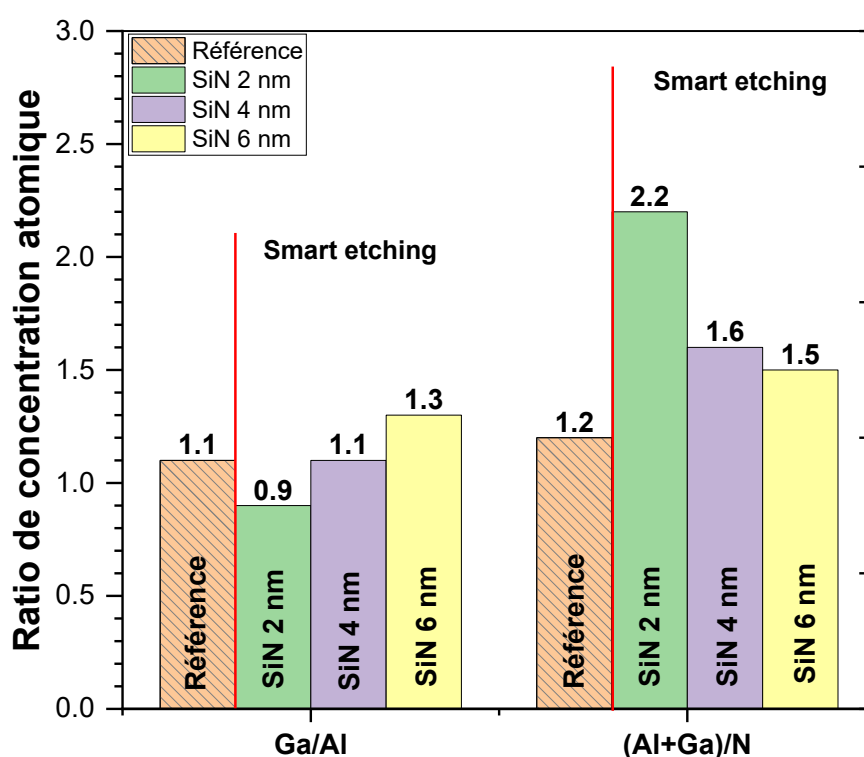


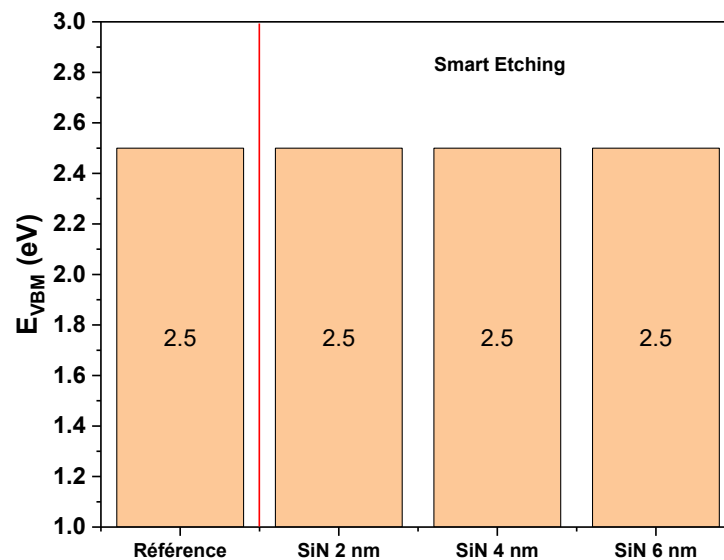
Figure IV.14 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N après gravure *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H₂, extraits des mesures AR-XPS à l'angle de 76,25°.

Comme mentionné précédemment, la réduction de l'épaisseur de SiN entraîne une pénétration plus profonde de l'hydrogène dans l'AlGaN, modifiant ainsi la structure et provoquant la rupture de certaines liaisons chimiques (Al-N et Ga-N). Lors de l'étape de BOE, la couche de SiN est entièrement éliminée, exposant l'échantillon à l'air. Étant donné que la couche AlGaN est modifiée, l'oxygène peut plus facilement remplacer l'azote dans les liaisons rompues ou endommagées, ce qui entraîne une déplétion de l'azote. Il est intéressant

de noter que cette déplétion en azote est également observée pour l'échantillon avec une épaisseur de SiN de 6 nm. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une petite quantité d'hydrogène est capable de pénétrer au-delà des 6 nm de SiN et de se lier à l'azote, formant ainsi un complexe H-NGa-H [47] qui est retiré facilement pendant la gravure à l'acide fluorhydrique (BOE).

En ce qui concerne le rapport Ga/Al, la diminution de l'épaisseur de SiN entraîne également une baisse du rapport Ga/Al. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrogène modifie la couche AlGaN en affectant préférentiellement les liaisons Ga-N plutôt que les liaisons Al-N, en raison de la plus faible énergie de liaison des premières (comme indiqué dans le [Chapitre III](#)).

En complément, les positions du niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) pour la gravure *Smart Etch 1* en fonction des différentes épaisseurs de SiN restantes avant l'étape d'implantation H₂ sont comparées à la valeur de référence (cf. [Figure IV.15](#)). Comme nous pouvons l'observer sur la [Figure IV.15](#), la gravure de SiN par le procédé *Smart Etch 1* n'a aucun effet sur la position du niveau de Fermi. De plus, il n'y a aucune influence de l'épaisseur de SiN sur la position du niveau de Fermi.



*Figure IV.15 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de l'AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après gravure *Smart Etch 1* en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation H₂, extraite du spectre XPS en bande de valence.*

2.4. Analyse de la rugosité de la surface de AlGaN

La [Figure IV.16](#) présente les mesures AFM effectuées sur les échantillons présentés dans la [Figure IV.8](#), après les procédés de gravure *Smart Etch 1*, en fonction de différentes épaisseurs de SiN restantes avant l'étape d'implantation par plasma H₂ : (a) 2 nm de SiN, (b) 4 nm de SiN et (c) 6 nm de SiN. Les résultats de la [Figure IV.16 \(a\)](#) et (b) mettent en évidence que pour les épaisseurs de SiN de 2 et 4 nm, la surface devient plus rugueuse. Les valeurs RMS de ces deux échantillons augmentent par rapport à l'échantillon de référence, passant de 0,15 nm à 0,29 nm et 0,41 nm, respectivement. Il convient également de noter que la morphologie de surface AlGaN est modifiée : les marches atomiques ne sont plus visibles. Une explication possible de cette augmentation est l'amorphisation importante de la surface AlGaN due au bombardement ionique qui arrive à traverser la couche de SiN et à interagir avec la couche AlGaN. Cependant, la [Figure IV.16 \(c\)](#) montre que pour l'échantillon avec 6 nm de SiN, la rugosité (RMS et R_{MAX}) et la morphologie sont similaires à celles de l'échantillon de référence. Les images montrent également la présence de marches atomiques bien définies, indiquant une surface cristalline ordonnée. Cela suggère que la couche de SiN de 6 nm est suffisamment épaisse pour protéger la couche AlGaN sous-jacente contre les effets néfastes du bombardement ionique pendant l'étape d'implantation d'hydrogène.

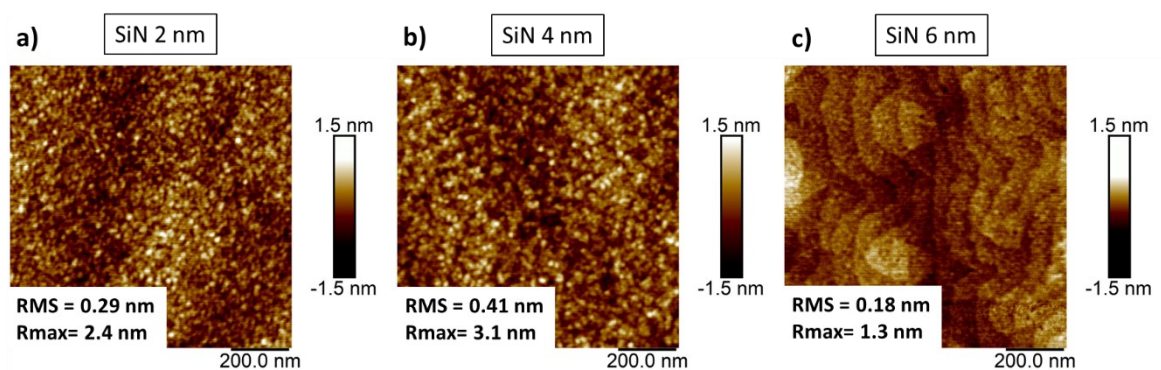


Figure IV.16 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaN après gravure Smart Etch 1 en fonction de l'épaisseur SiN restante avant implantation par plasma CCP H₂, (a) 2 nm SiN, (b) 4 nm SiN, (c) 6 nm SiN.

2.5. Profil du SiN après gravure

Pour évaluer les profils de gravure, nous avons utilisé les échantillons illustrés à la Figure III.17 (pour plus de détails, cf. Chapitre II).

| | |
|---|-----------|
| Résine PR | Résine PR |
| SiN | 55 nm |
| Al _{0.45} Ga _{0.55} N | 30 nm |
| AlN | 300 nm |
| Si (111) Substrat | |

Figure IV.17 : Schéma des empilements étudiés dans cette étude pour évaluer l'impact du procédé de gravure SiN par le procédé Smart Etch 1 sur le profil.

La Figure III.18 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transversale d'une région d'ouverture de grille après la gravure des échantillons décrits à la Figure III.17, réalisée avec les procédés de gravure *Smart Etch 1* et 6 nm de SiN restants avant l'étape d'implantation par plasma H₂. Il est important de mentionner que l'échantillon a été exposé au procédé de gravure en quatre étapes illustrées sur la Figure IV.9. Ainsi, le *Smart Etch 1* est utilisé pour graver les 6 derniers nm de SiN.

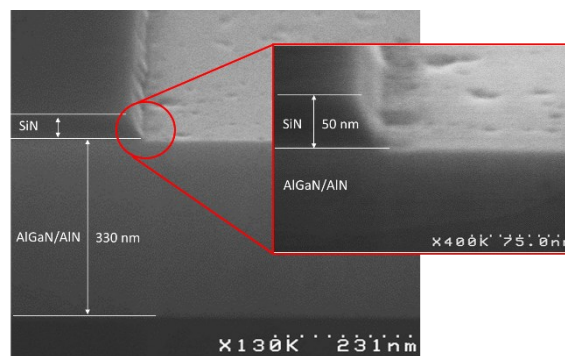


Figure IV.18 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après gravure *Smart Etch 1* avec 6 nm de SiN avant implantation par plasma CCP H₂.

La Figure III.18 révèle que le procédé *Smart Etch 1* conduit à des profils de gravure relativement similaires à ceux obtenus pour la gravure par plasma conventionnelle à haute énergie ionique (cf. Figure III.18, Chapitre III) : une pente d'environ 65 degrés (contrairement à une pente de 70 degrés pour le procédé conventionnel en deux étapes) et

aucune anomalie morphologique. D'après ces résultats, la gravure *Smart Etch 1* produit des profils qui sont compatibles avec l'intégration des HEMT.

2.6. Résumé

La partie précédente a mis en évidence l'évolution de la modification de la couche de SiN en fonction de l'énergie des ions et de la dose pendant le plasma CCP H₂. À partir de cette première partie, nous avons choisi les conditions pour l'étape de modification. Dans la deuxième partie, nous avons constaté que l'épaisseur de la couche de SiN laissée avant l'étape d'implantation H₂ a un impact significatif sur les modifications chimiques et l'oxydation de la couche de AlGaN après BOE.

Pour la condition d'implantation choisie (50 W_{RF} pendant 60 s), une épaisseur de SiN de 6 nm offre une protection suffisante, préservant la qualité et les propriétés de AlGaN en termes de stœchiométrie, de composition et de morphologie de surface. Une épaisseur plus faible (4 ou 2 nm) laisse pénétrer davantage d'ions d'hydrogène à travers la couche de AlGaN, entraînant des modifications des liaisons Ga-N et Al-N en Ga-NH et Al-NH⁺ ou Ga-H_x et Al-H_x, ce qui conduit à une oxydation accrue lors de la remise à l'air après la gravure humide avec BOE. L'implantation à travers une couche de SiN plus fine que 6 nm peut également altérer la morphologie de la surface, notamment en l'amorphisant.

En conclusion, l'utilisation de la gravure *Smart Etch 1* avec les conditions optimisées (incluant 6 nm de SiN avant l'étape de modification) pour l'étape d'atterrissage en douceur n'a pas d'impact significatif sur la composition chimique de la surface, la morphologie et la position de l'énergie de Fermi.

3. Impact de gravure par plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS) sur la couche d'AlGaN

Dans la partie précédente, on a démontré que le procédé *Smart Etch 1* présentent des résultats prometteurs pour la gravure de SiN en termes de minimisation d'endommagement de la surface d'AlGaN ainsi que de sélectivité. Cependant le procédé *Smart Etch 1* avec l'utilisation d'un bain BOE, a plusieurs inconvénients. Le principal inconvénient est l'utilisation de deux bâtis indépendants (le réacteur de gravure et l'équipement de gravure

humide) qui alourdit le procédé de fabrication et qui nécessite une remise à l'air qui peut conduire à des contaminations.

Par conséquent, cette section étudie le remplacement de l'étape de BOE par l'utilisation d'un plasma post-décharge qui peut être réalisée dans le même réacteur que celui utilisé pour l'implantation H₂.

En parallèle, nous avons également évalué une gravure par plasma post-décharge sans l'étape de modification par H₂, pour éliminer l'impact potentiellement négatif d'une implantation d'ions H dans la couche AlGaN.

3.1. Le mécanisme de gravure du SiN par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS)

Avant de poursuivre notre étude, il est important d'élucider le mécanisme de gravure du SiN par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He. Ce mécanisme diffère notablement de celui du plasma conventionnel à base de fluor ou de celui d'un bain humide en BOE. D'après les recherches de V. Renaud [34] et N. Loubet [116], la gravure de SiN via le plasma post-décharge NF₃/NH₃/HE peut se produire selon deux régimes distincts, déterminés par le ratio NH₃/NF₃.

1. Dans le premier régime, où le ratio NH₃/NF₃ est inférieur à 1, la gravure commence instantanément et progresse de manière linéaire avec le temps. Les agents de gravure responsables sont les espèces gazeuses F et HF.
2. Le second régime, qui se produit lorsque le ratio NH₃/NF₃ dépasse 1, est caractérisé par une transformation du SiN en une couche de sels (NH₄)₂SiF₆ sur la surface de l'échantillon. Cette transformation nécessite un temps d'incubation pour permettre l'adhésion des réactants à la surface. Dans ce cas, l'espèce principale responsable de la gravure est NH₄F.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser la méthode de gravure du SiN par plasma post-décharge dans le régime, qui conduit à la transformation du SiN en une couche de sels (NH₄)₂SiF₆ sur la surface de l'échantillon (le ratio NH₃/NF₃ dépasse 1). Cette transformation nécessite un temps d'incubation pour permettre l'adhésion des réactants à la surface. Dans ce cas, l'espèce principale responsable de la gravure est NH₄F. Le mécanisme de gravure est résumé dans la [Figure IV.19](#). Nous avons adopté cette approche

pour minimiser la présence d'espèces réactives susceptibles d'interagir et de modifier la couche AlGaIn. Ce mécanisme se décompose en trois étapes principales.

La première étape (Figure IV.19. (a)) de la gravure consiste en une phase d'initiation pendant laquelle les espèces réactives se forment et s'accumulent en quantité suffisante à la surface pour initier la réaction. La seconde étape (Figure IV.19. (b)) correspond à la gravure. Les espèces neutres absorbées à la surface déclenchent une réaction chimique avec la SiN. Une fois la réaction initiée, une couche réactive composée de sels fluorés se développe en consommant progressivement la couche de SiN, de manière similaire à un procédé d'oxydation. La formation de ces sels fluorés se produit selon la réaction suivante :

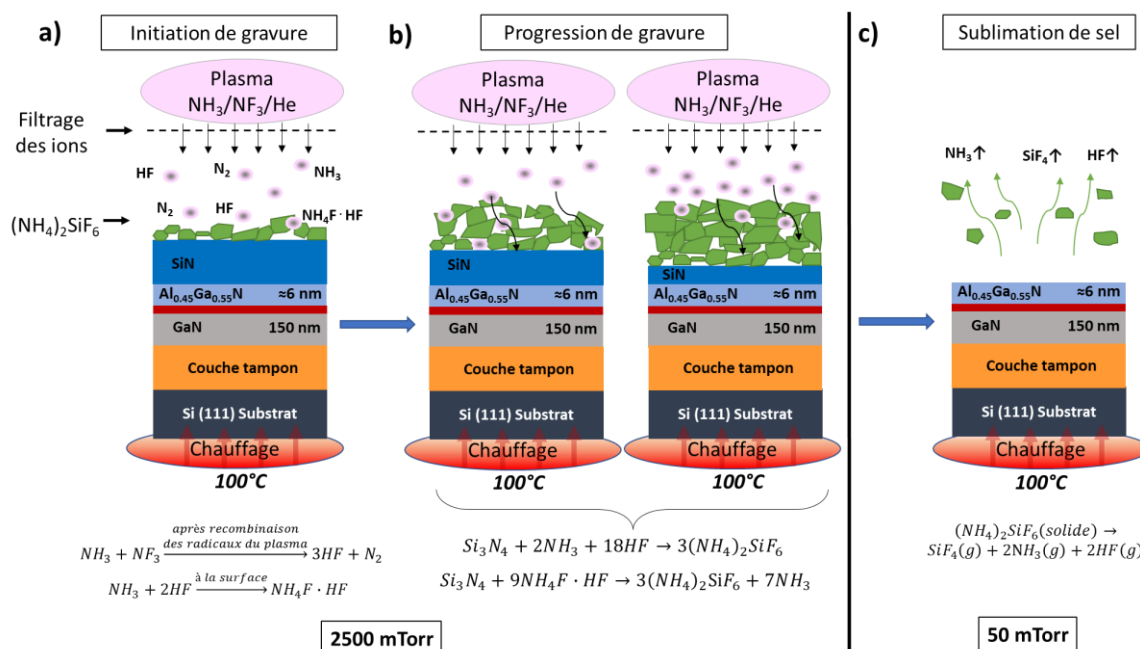
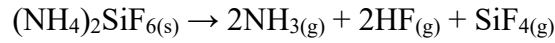


Figure IV.19 : Mécanisme de la gravure SiN par le sel $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ suivi par la désorption des sels fluorés à 100°C . Adapte de [34].

La troisième étape est à la fin du procédé de gravure (Figure IV.19. (c)), la pression dans la chambre diminue progressivement de 2,5 Torr à 50 mTorr, tout en maintenant la température du substrat, afin de permettre la sublimation des sels fluorés présents à la surface (cf. Figure IV.19). En réalité, durant la gravure, la couche de sels fluorés $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ est en équilibre avec sa phase gazeuse, composée de NH_3 , HF et SiF_4 [34]. Lorsque la pression est diminuée, la pression partielle de NH_3 , HF et SiF_4 diminue rapidement, ce qui perturbe

l'équilibre et provoque la sublimation des sels fluorés [34]. Cette sublimation a lieu selon la réaction suivante :



À la fin du procédé de sublimation des sels, comme mentionné précédemment, une étape de dechuck est nécessaire pour retirer la plaque du porte-substrat. À cette fin, nous avons utilisé un plasma CCP d'hélium à une pression de 50 mTorr pendant environ 8 secondes. Il est important de souligner que, pour le procédé en plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$, l'influence de la température est cruciale, comme l'ont démontré les travaux de V. Renaud [34] et N. Loubet [116]. Par conséquent, les étapes de chuck électrostatique en début de procédé et de dechuck à la fin sont obligatoires afin de garantir un contrôle précis de la température du substrat et d'assurer la reproductibilité. Nous supposons que l'étape de dechuck a un impact similaire à celle du plasma conventionnel (cf. [Chapitre III](#)).

3.2. Description du protocole

La [Figure IV.20](#) présente en détail les différentes étapes nécessaires pour réaliser la gravure *Smart Etch 2* à l'aide du plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$, ou uniquement du plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$. Les deux premières étapes sont identiques à celles de la [Figure IV.8](#), visant à graver une couche de SiN de 44 nm en plasma fluorocarbonné.

Ensuite, l'un des échantillons subit une étape de modification en étant exposé au plasma CCP H_2 à une puissance de 50 W_{RF} pendant 60 secondes. Par la suite, une gravure est effectuée à l'aide du plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS). Pour le deuxième échantillon, aucune modification préalable n'est réalisée par l'implantation du plasma CCP H_2 , et il est directement soumis à la gravure par le plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$. Après la gravure par le plasma post-décharge, chaque échantillon est transféré sous vide dans une chambre d'analyse AR-XPS pour des analyses ultérieures.

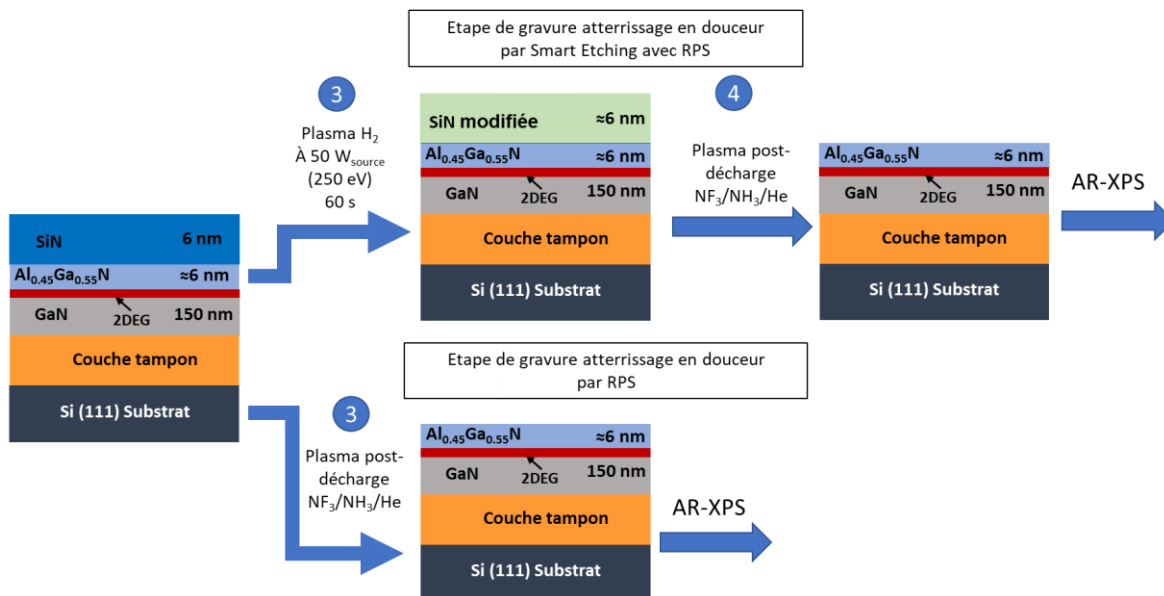


Figure IV.20 : Schéma du procédé de gravure en trois ou quatre étapes lors de la fabrication de la grille d'un transistor HEMT avec la gravure du SiN par le procédé Smart Etch 2 avec plasma post-décharge NF₃/NH₃/He ou seulement par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He.

Pour évaluer les vitesses de gravure et la sélectivité, nous avons utilisé l'échantillon décrit dans la Figure IV.21 (cf. Chapitre II). Initialement, l'échantillon est soumis aux deux premières étapes illustrées dans la Figure IV.9, visant à graver première 44 nm de SiN. Ensuite, l'un des échantillons est exposé à l'étape de modification par le plasma CCP H₂ à 50 W_{RF} pour 60 secondes, suivi d'une gravure par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS) pendant 215 s. Le deuxième échantillon est directement gravé par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He pendant 275 s, sans modification préalable par l'implantation du plasma CCP H₂.

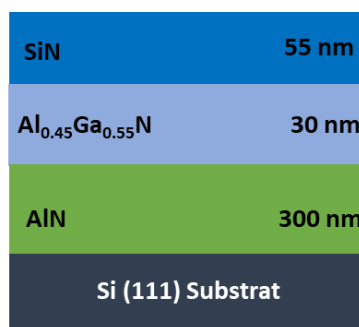


Figure IV.21 : Schéma d'empilement utilisé dans cette partie pour évaluer la vitesse de gravure et sélectivité.

L'évaluation des vitesses de gravure est effectuée à l'aide de mesures ellipsométriques cinétiques. Une mesure de ce type est réalisée pendant la gravure de la couche de SiN et après 60 secondes d'exposition de la couche AlGaN au plasma post-décharge NF₃/NH₃/He.

Cela nous permet d'estimer les vitesses de gravure en temps réel pour les couches de SiN et AlGaN. Cela nous permet également de déterminer le temps nécessaire pour graver le SiN, sans une exposition excessive (sans sur-gravure) de la couche AlGaN pour les gravures de la partie suivante.

3.3.Résultats de cinétiques de gravure par plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS)

La [Figure IV.22](#) illustre les mesures in-situ effectuées par ellipsométrie cinétique (intensité du signal I_s en fonction du temps) durant l'étape de gravure de SiN par le plasma post-décharge NH₃/NF₃/He, réalisée en temps réel pour les échantillons : (a) avec implantation H₂ (procédé *Smart Etch 2*) et (b) sans implantation H₂. Comme le démontre la [Figure IV.22](#), le procédé débute par une étape de stabilisation thermique à 100°C et de stabilisation des gaz pendant 75 secondes.

À la suite de cette stabilisation, le plasma est activé et, dans les deux cas, la gravure commence après un certain temps d'incubation (25 s pour l'échantillon avec implantation par plasma CCP H₂ et 35 secondes pour l'échantillon non implanté). Suite à l'incubation, dans les deux cas, nous observons le début de la formation de sel (NH₄)₂SiF₆ qui consomme environ 1 nm de la couche SiN (zone de gravure SiN 1). Une seconde zone de gravure apparaît par la suite.

Il est à noter que la vitesse de gravure de la couche de SiN modifiée est presque deux fois supérieure à celle de la couche non modifiée, soit 0,12 nm/s contre 0,06 nm/s. Après la fin de la gravure du SiN, nous observons qu'il n'y a pas de gravure de la couche AlGaN (ligne droite du signal I_s). Ainsi, nous pouvons confirmer la sélectivité infinie de SiN par rapport à la couche AlGaN.

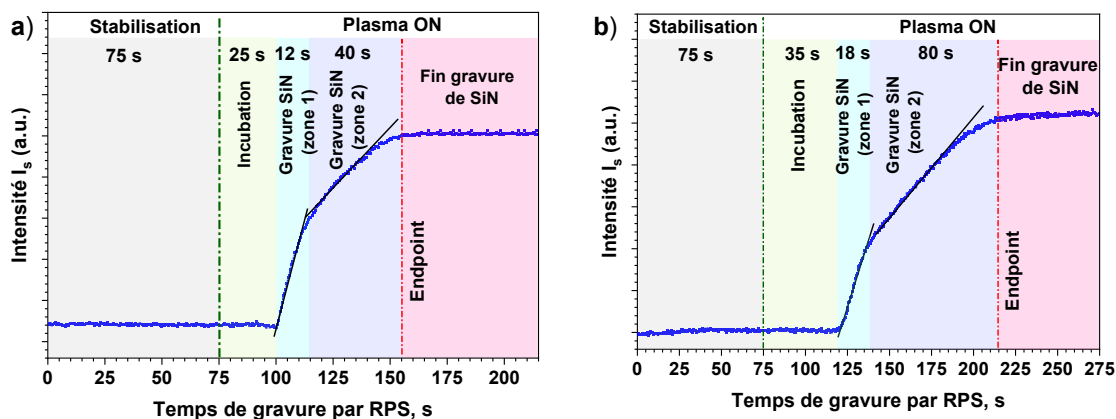


Figure IV.22 : Signal I_s de l'ellipsomètre pendant l'étape de gravure par le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (a) avec implantation par plasma CCP H_2 (Smart Etch 2) et (b) sans implantation par plasma CCP H_2 .

3.4. Analyse de la composition chimique de la surface de AlGaN par AR-XPS

La Figure IV.23 illustre la composition chimique de la surface des échantillons de AlGaN, mesurée à un angle de $76,75^\circ$, après la gravure du SiN par le procédé *Smart Etch 2* avec plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS) et la gravure par le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS) uniquement. Comme nous pouvons observer la composition chimique de la surface est similaire dans les deux cas. Dans tous les deux cas on observe la création d'une couche fluorée à la surface due à la transformation Al/Ga-N en $Ga-F_x$ (20,9, 21,8, et 22,4 eV) $Al-F_x$ (75,8 et 76,6 eV) et $N-F_x$ (399,1 eV). Il est important de noter que la nature de la composition chimique de la surface (position des pics) de la couche AlGaN est similaire avec celle de la surface après gravure par le plasma $CHF_3/CF_4/Ar$ de faible énergie ionique (15 eV) (Cf. Chapitre III),

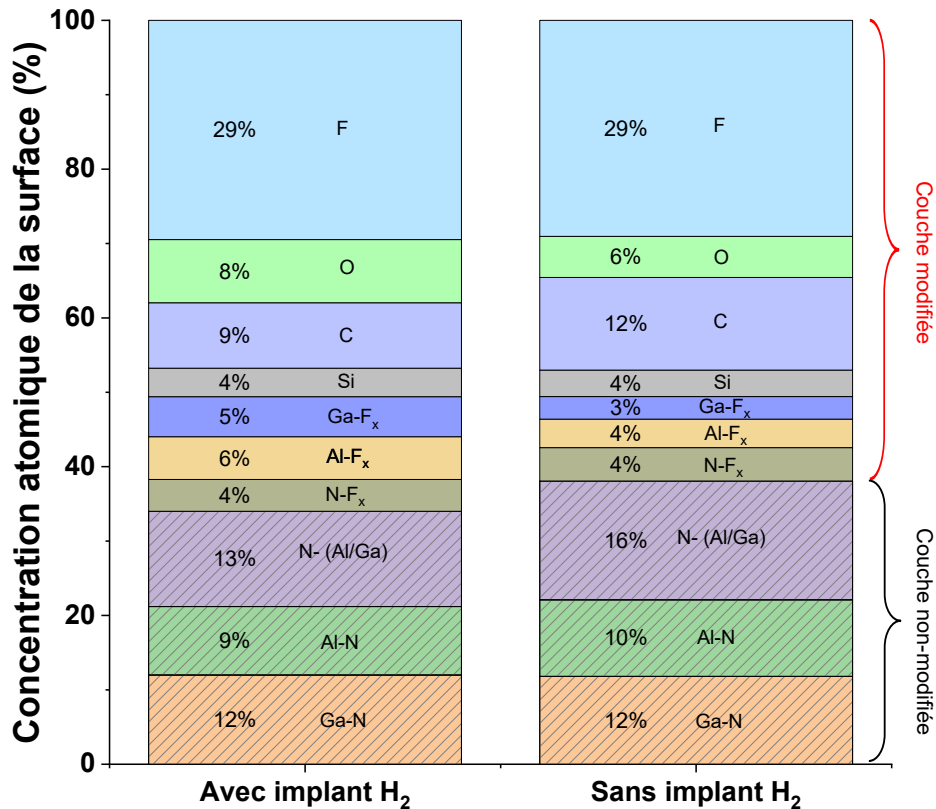


Figure IV.23 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGaN à l'angle rasant de 76,75° (surface) après gravure du SiN par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He avec et sans implantation par plasma CCP H₂.

En outre, dans les deux cas, nous observons une présence de Si à hauteur de 4% en surface. Le pic correspondant au Si se situe à 153,4 eV, identique à celui de l'échantillon de référence. Par conséquent, ce pic peut être attribué aux liaisons Si-N-(Al ou Ga) greffées à la surface de la couche AlGaN. Également il est important de noter que nous n'avons pas observé la présence de sels ni NH₄F ni (NH₄)₂SiF₆ sur le pic N1s, qui doivent être positionnés entre 401,6 et 402,7 eV, respectivement [34] [116].

La Figure IV.24 représente les profils de concentration atomique en profondeur, reconstitués à partir des données obtenues par AR-XPS. Ces informations permettent de déterminer l'épaisseur des couches transformées et non modifiées à la surface suite à la gravure effectuée par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He, avec ou sans implantation d'hydrogène H₂. Les résultats montrent que les deux procédés de gravure, avec et sans implantation H₂, produisent un profil similaire à celui obtenu avec un plasma conventionnel à base d'énergie ionique (cf. Chapitre III). De manière analogue, la couche réactive est constituée de la couche AlGaN transformé en Al-F_x et Ga-F_x. La profondeur de la couche réactive est la même dans les deux cas, soit 0,9 nm. Cela est comparable à l'épaisseur obtenue

avec le procédé conventionnel à faible énergie ionique (1 nm). Toutefois, la surface de l'échantillon ayant subi une implantation H₂ présente une teneur en fluor plus élevée/une contamination en C&O plus faible à son extrême surface.

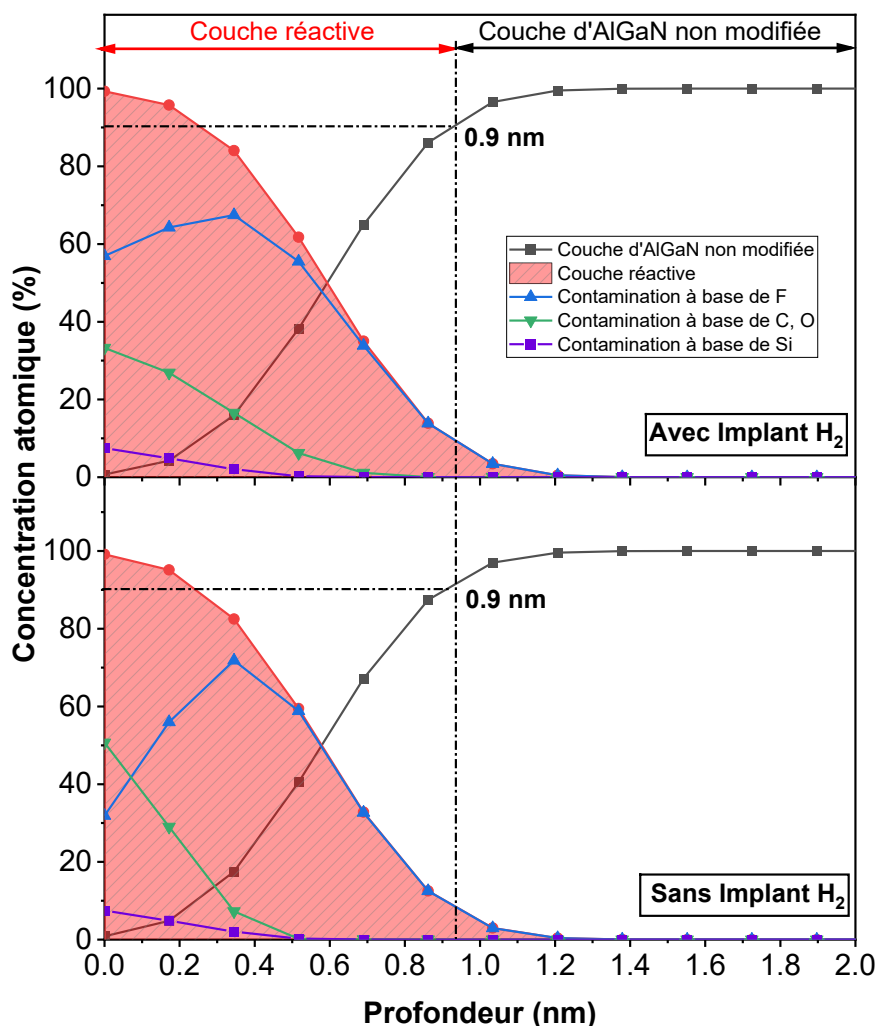


Figure IV.24 : Profils de concentration atomique mesurés par AR-XPS après la gravure du SiN par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He avec et sans implantation H₂.

La Figure IV.25 illustre l'évolution des rapports stœchiométriques (Al+Ga)/N et Ga/Al à la surface d'AlGaN après la gravure par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He, avec et sans implantation H₂. L'augmentation du rapport (Al+Ga)/N indique que les deux procédés provoquent une déplétion en N, plus prononcée pour le procédé avec implantation H₂. Cette déplétion s'explique par la création de composés volatiles N-F_x. Dans le cas de l'implantation H₂, cette déplétion est accentuée par l'affaiblissement des liaisons N-(Ga/Al) dues à l'implantation des ions H. Quant au rapport Ga/Al, il ne subit pas de changement significatif et reste similaire à celui de l'échantillon de référence. Il est important de souligner

que le mécanisme entraînant le changement stœchiométrique est semblable à celui observé avec le plasma CHF₃/CF₄/Ar à 15 eV (cf. [Chapitre III](#)), où les ratios Ga/Al et (Al+Ga)/N sont respectivement de 1,1 et 1,5. Cela renforce l'idée que l'endommagement induit par le plasma CHF₃/CF₄/Ar à 15 eV est principalement d'ordre chimique (c'est-à-dire qu'il est lié à des réactions chimiques plutôt qu'à un bombardement ionique).

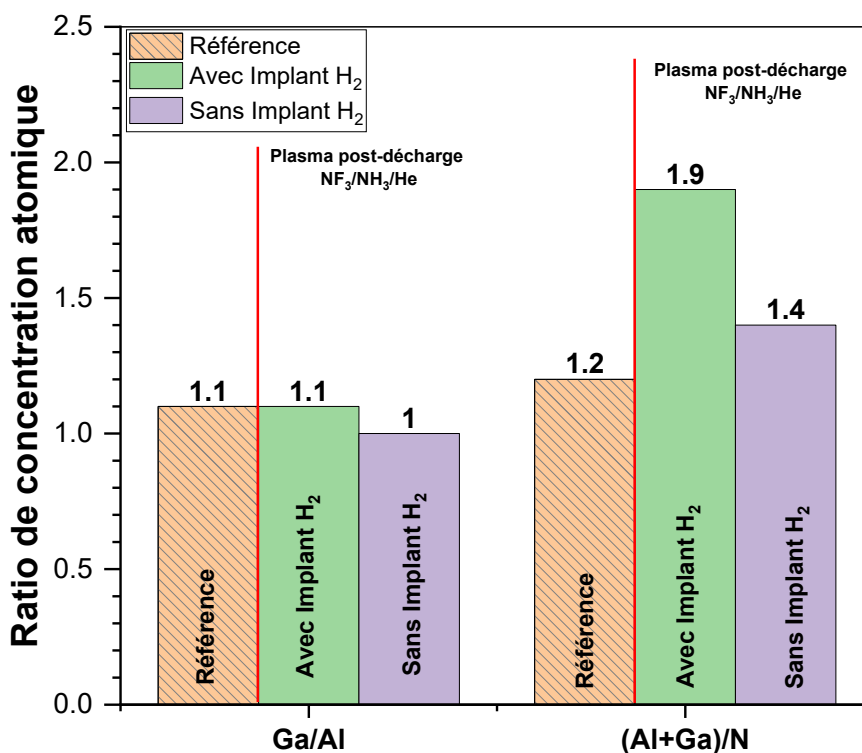


Figure IV.25 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGa_xN après gravure du Si₃N₄ par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He avec et sans implantation H₂

La [Figure IV.26](#) met en évidence que la position du niveau de Fermi, après gravure par des procédés plasma RPS NF₃/NH₃/He, reste identique à l'échantillon de référence (2,5 eV). Ceci contraste avec les procédés fluorés conventionnels (SF₆/Ar) ou (CHF₃/CF₄/Ar) qui montrent un décalage de 0,8 eV et 0,2 eV respectivement. Bien que la présence d'une couche riche en fluor sur la surface de la couche AlGa_xN soit constante dans tous les cas, les procédés alternatifs ne présentent pas de décalage du niveau de Fermi. Ceci suggère que le bombardement ionique, caractéristique des procédés conventionnels, est à l'origine de ce décalage.

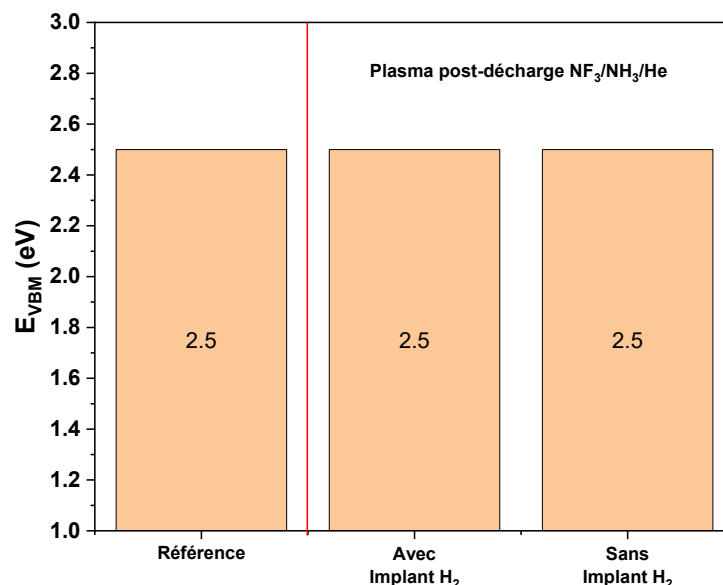


Figure IV.26 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de la couche AlGaIn pour l'échantillon de référence et les échantillons après une gravure par le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ avec et sans implantation H_2 .

3.5. Analyse de rugosité de la surface de AlGaIn

La Figure IV.27 montre les mesures AFM effectuées sur des échantillons après une gravure au plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (a) avec implantation par le plasma CCP H_2 et (b) sans implantation H_2 .

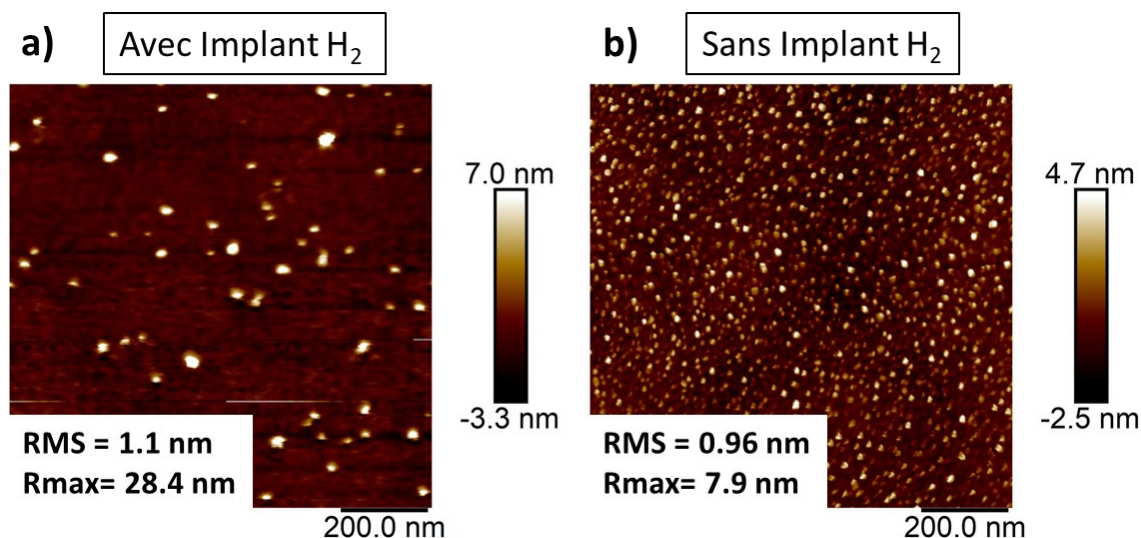


Figure IV.27 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaIn après une gravure par le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (a) avec implantation H_2 et (b) sans implantation H_2 .

Pour les deux échantillons analysés, on peut noter importante augmentation de rugosité RMS de 0,15 nm pour l'échantillons de référence jusqu'à 1,1 et 0,96 nm pour la gravure avec et

sans implantation par le plasma CCP H₂ respectivement. De même la rugosité maximale aussi augmente drastiquement de 1,5 nm jusqu'à 28,4 nm et 7,9 nm pour la gravure avec et sans implant par le plasma CCP H₂ respectivement. Également il faut noter que la morphologie de la surface est complètement modifiée par rapport à une référence (les marches atomiques ne sont plus visibles).

La rugosité observée ressemble à ce qu'ont pu observer V. Renaud et O. Loubet après la gravure du SiN en plasma NH₃/NF₃/He et arrêt sur silicium. Dans leur cas, il s'agit de résidus de sels fluorés ((NH₄)₂SiF₆) qui peuvent ensuite se retirer au HF. Dans notre cas, ces résidus peuvent être éliminés par le traitement KOH (et peut être au HF mais non testés). De plus, les analyses AR-XPS ne révèlent pas de présence de sels de Si fluorés. Bien que non détectés par AR-XPS, nous pensons que ces résidus sont également des résidus de sels fluorés après sa sublimation, mais que leur taux de couverture est trop faible pour être détecté par AR-XPS.

3.6. Profil du SiN après gravure

Pour évaluer les profils de gravure, nous avons utilisé les échantillons illustrés à la [Figure IV.17](#) (cf. [Chapitre III](#)). En raison de la rugosité significative causée par les résidus, il est nécessaire de nettoyer les échantillons avec une solution chimique à base de KOH qui élimine tous ces résidus (cf. [Figure IV.28](#)).

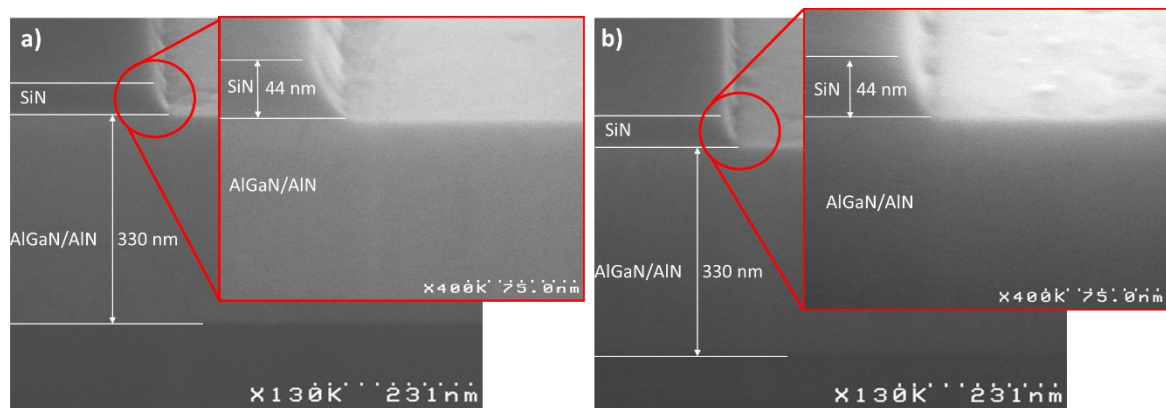


Figure IV.28 : Image MEB des échantillons en cross-section (incliné à 20°) après gravure : (a) Smart Etch 2 avec plasma post-décharge NH₃/NF₃/He (RPS) et (b) plasma post-décharge NH₃/NF₃/He.

Dans les deux cas, le profil du SiN affiche une pente approximative de 65 degrés (contrairement à une pente de 70 degrés obtenue via le procédé conventionnel en deux étapes), sans présenter d'anomalie morphologique.

D'après ces résultats, la gravure *Smart Etch 2* avec plasma post-décharge ([Figure IV.28 \(a\)](#)) ou le plasma post-décharge uniquement ([Figure IV.28 \(a\)](#)) utilisé comme l'étape d'atterrissage en douceur produit des profils qui sont compatibles avec l'intégration des HEMT.

3.7. Résumé

Pour résumer, la section précédente a démontré que l'utilisation du plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ comme étape d'atterrissage en douceur pour graver les 6 derniers nm de SiN, avec ou sans modification préalable par le plasma CCP H_2 , entraîne la formation d'une couche réactive AlGaInF_x riche en fluor. Cette couche est stœchiométriquement et en épaisseur similaire à celle produite par les procédés fluorés standard à faible énergie ionique. Les surfaces de AlGaIn présentent une déplétion en azote et sont légèrement appauvries en aluminium. Les altérations de stœchiométrie sont un peu plus prononcées lorsqu'une implantation par le plasma CCP H_2 est réalisée avant le procédé RPS. Toutefois, aucun des deux procédés utilisant le RPS n'affecte la position du niveau de Fermi, à l'inverse des procédés standards avec ions. De plus, les procédés RPS, qu'ils soient avec ou sans implant H_2 , laissent à la surface des résidus qui peuvent être éliminés lors de l'étape de nettoyage post-gravure, ce qui sera abordé dans le [Chapitre V](#).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous explorons trois méthodes alternatives pour la gravure du SiN, à savoir : le *Smart Etch 1* (BOE), le *Smart Etch 2* (RPS $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$) et le RPS $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ seul.

Nous avons découvert que, dans le cas des procédés utilisant l'implantation d'hydrogène (H_2), l'épaisseur du SiN avant l'étape d'implantation est déterminante. Si la couche de SiN est trop fine pour les conditions d'implantation utilisées (50 W_{RF} pendant 60 secondes), l'hydrogène pénètre dans la couche barrière AlGaIn, accentuant ainsi les modifications physico-chimiques, notamment l'oxydation. Nos résultats montrent que 6 nm de SiN est l'épaisseur optimale pour protéger la couche AlGaIn sous-jacente.

Il ressort de nos observations que le procédé *Smart Etch 1* avec BOE est le plus adapté, préservant au mieux la surface AlGaIn. En contraste, les procédés utilisant le RPS

NF₃/NH₃/He entraînent une transformation du premier nanomètre de la couche AlGa_{0.3}N, la convertissant en une couche fluorée réactive. Cette transformation modifie la stœchiométrie de la surface. Par ailleurs, les deux procédés RPS conduisent à la présence de résidus (mais qui peuvent être retirés par KOH comme nous le verrons dans le chapitre suivant). Ces modifications pourraient affecter négativement les performances du dispositif HEMT.

De plus, tant dans l'utilisation des procédés de gravure conventionnels que dans celle des méthodes alternatives que nous avons étudiées, un problème récurrent se manifeste : la formation d'une couche fluorée (sauf pour le procédé *Smart Etch 1* avec BOE). Cette couche, en altérant les propriétés physico-chimiques de la surface, peut s'avérer nocive. Il est donc essentiel de la retirer afin de préserver les performances de dispositif HEMT. Par conséquent, dans le prochain chapitre, nous examinerons des traitements post-gravure en milieu humide dans le but de restaurer la surface de la couche AlGa_{0.3}N modifiée durant l'étape de gravure.

Chapitre V

Étude de l'impact de traitement humide post-gravure sur les propriétés de la couche barrière AlGa_N d'un HEMT GaN

En général, après les étapes de gravure par plasma, un nettoyage est nécessaire afin d'éliminer les résidus de gravure et d'améliorer la qualité de la surface du matériau. Ces étapes sont fondamentales pour préparer la surface du matériau pour la prochaine étape du processus de fabrication de MOS HEMT, notamment pour le dépôt de la couche diélectrique. Toutefois, la qualité de ce dépôt diélectrique dépend fortement de la préparation de la surface avant le processus de dépôt. Par conséquent, l'objectif de ce chapitre est d'apporter une compréhension de l'impact des procédés de nettoyage humide post-gravure dédiés à la réalisation de la grille sur les propriétés physicochimiques de la couche barrière AlGa_N.

1. Étape de nettoyage post-gravure

Les sections précédentes ont révélé une modification notable de la surface de la couche barrière AlGa_N suite à la gravure de la couche cap SiN via diverses méthodes de gravure. Cette transformation est essentiellement due à l'exposition de la surface de la couche AlGa_N, en fin de gravure, à un plasma ou à des espèces réactives à base de fluor, entraînant la formation d'une couche réactive AlGaF_x. Suite à l'étape de *stripping* O₂, cette couche fluorée se transforme en une couche de type AlGaF_xO_y. Ces modifications sont susceptibles d'altérer les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche barrière AlGa_N, impactant ainsi les performances du dispositif final. Afin de poursuivre le procédé de fabrication du transistor, notamment le dépôt du diélectrique de grille (cf. [Figure I.13](#), [Chapitre I](#)), il est nécessaire de retirer la couche modifiée et de restaurer la qualité, en termes de composition chimique et stœchiométrique, de la surface de la couche AlGa_N.

Dans ce chapitre, nous mettons l'accent sur les traitements humides post-gravure visant à nettoyer et restaurer la surface de la couche AlGa_N après la gravure. Nous avons initialement étudié un traitement post-gravure à base d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH 40 %). Cette solution chimique est couramment utilisée en microélectronique après une gravure plasma sur les matériaux III-V, dans le but d'éliminer les résidus, purifier la surface, réparer les dommages causés par le plasma, ou dans le but de préparer la surface avant le dépôt d'oxyde [5], [51], [55], [117], [118].

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous explorons diverses solutions chimiques ainsi que leur combinaison afin d'évaluer leur efficacité dans le nettoyage d'une couche modifiée AlGaNF_x après l'exposition au plasma ICP CHF₃/CF₄/Ar à une énergie de 15 eV.

2. Impact de l'étape de nettoyage post-gravure sur la couche AlGa_N

2.1. Description du protocole

Les échantillons qui sont exposés aux différents procédés de gravure (présenté dans les [Chapitres III](#) et [IV](#)) ont ensuite été traités avec une solution humide de KOH (40%) pendant 2 minutes à température ambiante, puis rincés dans de l'eau désionisée pendant 5

minutes, et enfin séchés grâce à un jet d'azote (N₂). Après l'étape de post-gravure, les échantillons ont été analysés par AR-XPS, AFM, et TEM.

2.2. Analyse de la composition chimique de la surface par AR-XPS

Dans cette section, nous avons rassemblé et synthétisé tous les résultats obtenus par l'analyse AR-XPS pour les échantillons qui ont été gravés et examinés dans les [Chapitres III et IV](#). Ces échantillons, ayant subi différents procédés de gravure, ont par la suite été nettoyés à l'aide d'une solution humide KOH (40 %). Cette analyse détaillée des résultats nous permet d'établir des conclusions plus affinées concernant l'impact des diverses techniques de gravure et des traitements post-gravure ultérieurs sur la composition chimique et la stœchiométrie de la couche barrière AlGa_N en surface des échantillons étudiés.

2.2.1. Après gravure SiN par le plasma conventionnel SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar

La [Figure V.1](#) présente les spectres AR-XPS de Ga3*d* et Al2*p* relatifs à la surface d'AlGa_N après une gravure de la couche SiN par les procédés fluorés conventionnels ((a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à haute et basse énergie ionique) suivie d'un nettoyage au KOH. Pour toutes les conditions de gravure utilisées, nous observons que le traitement KOH provoque la disparition des pics de fluor Ga-F_x (cf. [Figure V.1 \(a\)](#)) et Al-F_x (cf. [Figure V.1 \(b\)](#)) qui étaient présents après la gravure fluorée (cf. [Figure III.10, Chapitre III](#)). Toutefois, nous constatons la présence de pics Ga-O_x à 21,3 eV et Al-O_x à 75,0 eV après le nettoyage par KOH, due à une oxydation de la surface AlGa_N par la réaction chimique avec les groupes OH⁻ lors du traitement humide ainsi que lors de l'exposition à l'air.

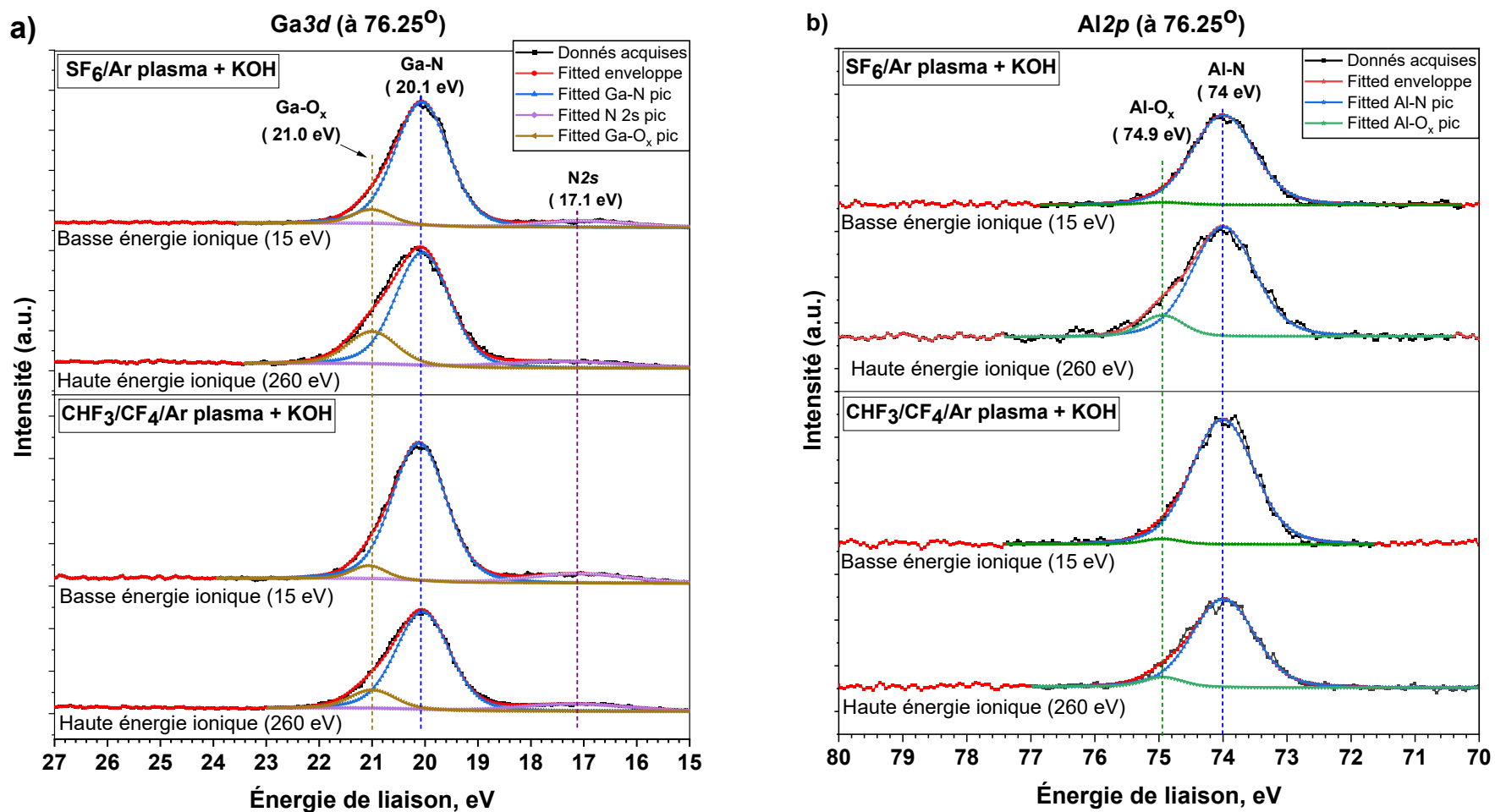


Figure V.1 : Spectres des niveaux de cœur (a) Ga3d, (b) Al2p de la surface AlGaN après gravure du SiN par des procédés de plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute et basse énergie ionique (260 et 15 eV) suivis par l'étape de nettoyage par KOH mesurés par AR-XPS à un angle rasant de 76,25

La Figure V.2 montre l'analyse AR-XPS de la composition de la surface AlGaN (à l'angle de 76,25°) relative aux échantillons de référence (i.e. SiN retiré par BOE) et échantillons gravés par des procédés plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar (à 260 eV et 15 eV) suivis par une étape de nettoyage KOH.

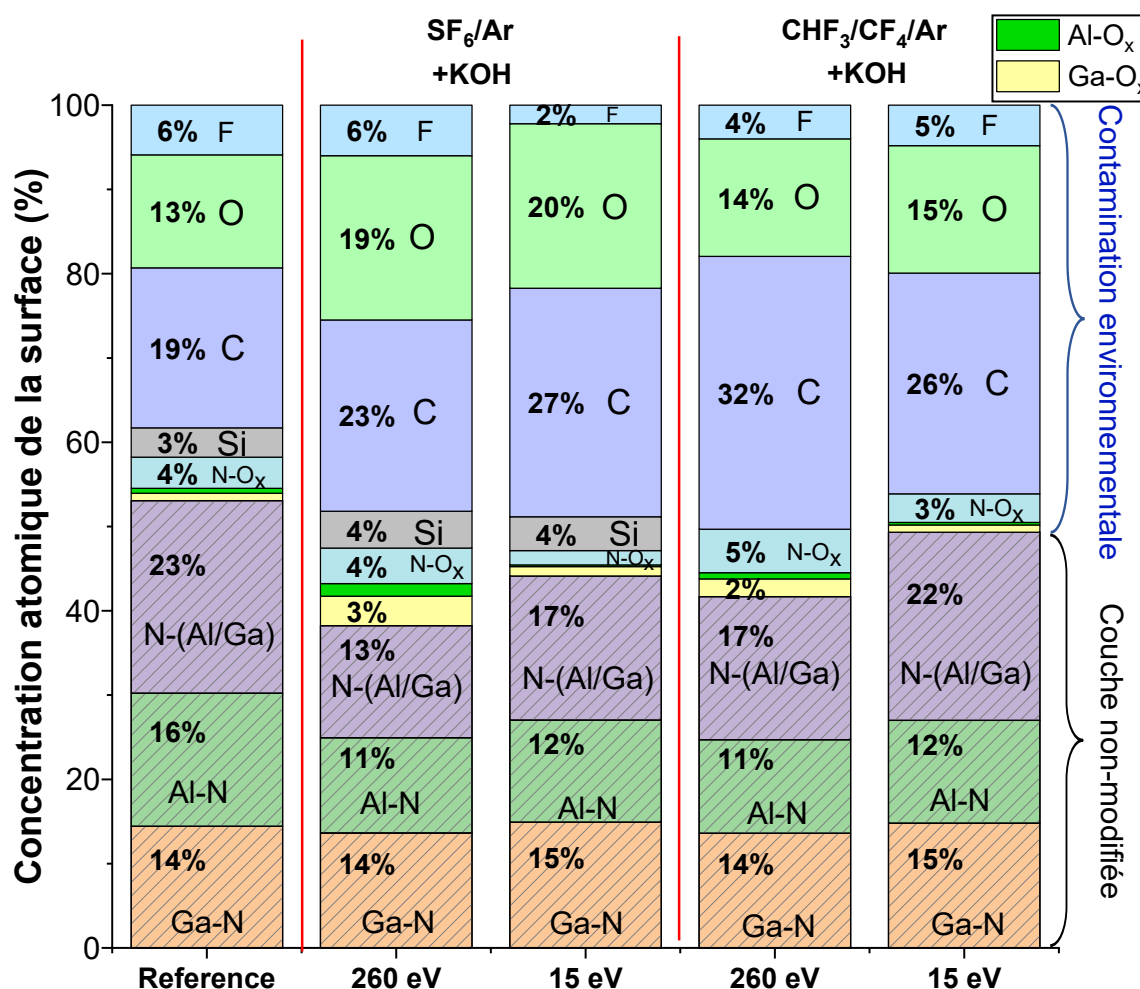


Figure V.2 : Composition chimique de la surface de la couche AlGaN à l'angle de 76,25° (surface) pour l'échantillon de référence (gravure du SiN par BOE) et les échantillons après gravure du SiN par le plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute et basse énergie ionique (260 et 15 eV) suivie par l'étape de nettoyage KOH.

Dans tous les deux cas, on observe que le traitement KOH conduit à une diminution significative de la quantité du fluor présent à la surface AlGaN (environ 2-6% après nettoyage KOH comparé à 40% après gravure (cf. Figure III.21, Chapitre III)) et que les contaminations à base de F (Ga-F_x, Al-F_x et N-F_x) ont disparu. À la place, on constate une légère oxydation de la surface avec la détection de liaisons Al-O_x (≈1%), Ga-O_x (≈1-3%), et N-O_x (≈3-5%). Les quantifications semblent suggérer qu'un procédé fluoré utilisant une haute énergie ionique conduit après l'étape de nettoyage KOH à une oxydation plus

importante de la surface (1,5 % de Ga-O_x comparé à 0,9 % pour l'échantillon de référence). Notons que dans tous les cas, la plus grande partie de l'oxygène (> 60%) détecté à la surface est attribuée à l'adsorption de groupes OH⁻ sur la surface. De plus, dans le cas du plasma SF₆/Ar (à 260 eV et 15 eV), le traitement KOH élimine complètement la contamination à base de S mais ne parvient pas à éliminer la contamination à base de Si (reste ≈ 4 %) introduite lors de l'étape de déclampage (*dechuck*).

D'après ces premières analyses, on peut donc en conclure que le traitement KOH permet de retirer la couche fluorée AlGaF_x. De plus, suite à la remise à l'air, la surface de la couche AlGaN s'oxyde. Également, il est possible d'observer que dans les deux cas (plasma SF₆/Ar ou CHF₃/CF₄/Ar), le procédé à haute énergie ionique (260 eV) conduit à une oxydation de la surface légèrement plus grande après le nettoyage, par rapport au procédé à basse énergie ionique (15 eV).

La Figure V.3 présente les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface AlGaN après gravure au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute (260 eV) et basse (15 eV) énergie ionique suivie par l'étape de nettoyage KOH.

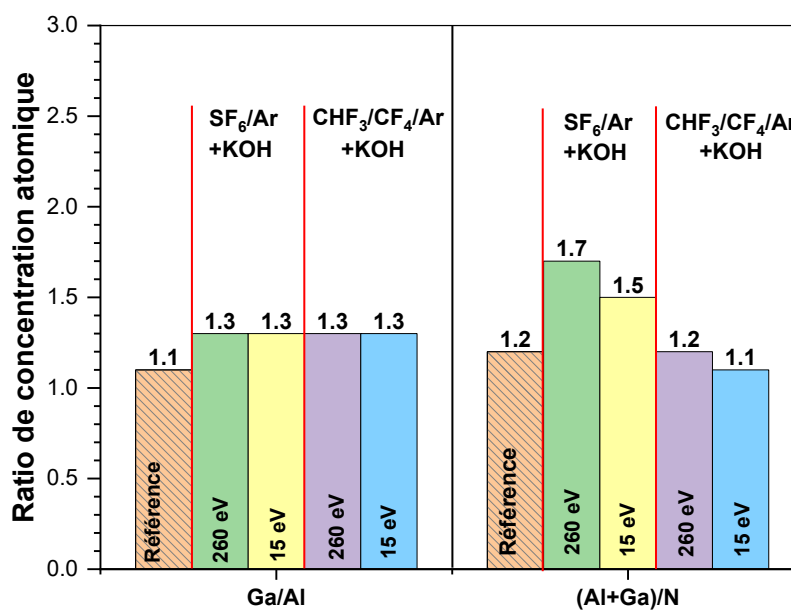


Figure V.3 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGaN de l'échantillon de référence et des échantillons après gravure SiN au plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute (260 eV) et basse (15 eV) énergie ionique suivie par l'étape de nettoyage KOH, extrait des mesures du spectre AR-XPS à l'angle de 76,25° (surface).

Même si aucun appauvrissement en Al n'a été observé après la gravure par plasma (cf. Figure III.23 et Figure III.31, Chapitre III), le traitement humide par KOH après gravure

entraîne un faible appauvrissement en Al. En effet, dans le [Chapitre III](#), il a été observé que les liaisons Al-N sont plus susceptibles d'être transformées en liaisons Al-F_x que Ga-N en Ga-F_x et que cet effet est beaucoup plus prononcé dans le cas de la chimie du plasma SF₆/Ar (cf. [Figure III.23](#), [Chapitre III](#)). Étant donné que le traitement KOH retire sélectivement la couche fluorée modifiée AlGaNF_x par rapport à la couche AlGa_N non modifiée, et que l'Al est davantage fluoré suite à l'exposition au plasma, la surface d'AlGa_N se retrouve appauvrie en Al après le traitement au KOH.

Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar suivi par le KOH, le rapport (Al+Ga)/N est presque rétabli et similaire à celui de l'échantillon de référence. En revanche, la surface après plasma SF₆/Ar (qui conduisait à une déplétion importante d'azote comparée au plasma CHF₃/CF₄/Ar) suivi par nettoyage KOH reste encore légèrement appauvrie en azote (N). Cela suggère qu'après gravure SF₆/Ar, l'élimination d'azote (N) est plus profonde que la formation des liaisons Al-F_x et Ga-F_x.

Comme le montre la [Figure V.4](#), l'élimination de la couche réactive AlGaNF_x après le post-traitement au KOH permet de restaurer le niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) à sa valeur de référence (2,5 eV) dans le cas du plasma SF₆/Ar (pour rappel, celui-ci était égal à 1,7 eV après gravure plasma (cf. [Figure III.25](#), [Chapitre III](#)). En revanche, dans le cas de l'échantillon gravé avec le plasma CHF₃/CF₄/Ar, $E_F - E_{VBM}$ après KOH est de 2,3 eV soit identique à la valeur déterminée après gravure plasma avec la couche fluorée présente.

Nous n'avons pas d'explication pour cette différence de comportement. Cela ne peut pas être expliqué par les ratios stœchiométriques ni par l'état d'oxydation de la surface qui dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar suivi par KOH sont très proches de la référence comparée à la séquence le plasma SF₆/Ar suivi par KOH. De toutes les conditions explorées, comme vous allez le voir dans la suite, la séquence CHF₃/CF₄/Ar + KOH est la seule qui conduit à une diminution de $E_F - E_{VBM}$ de 0,2 eV par rapport à l'échantillon de référence.

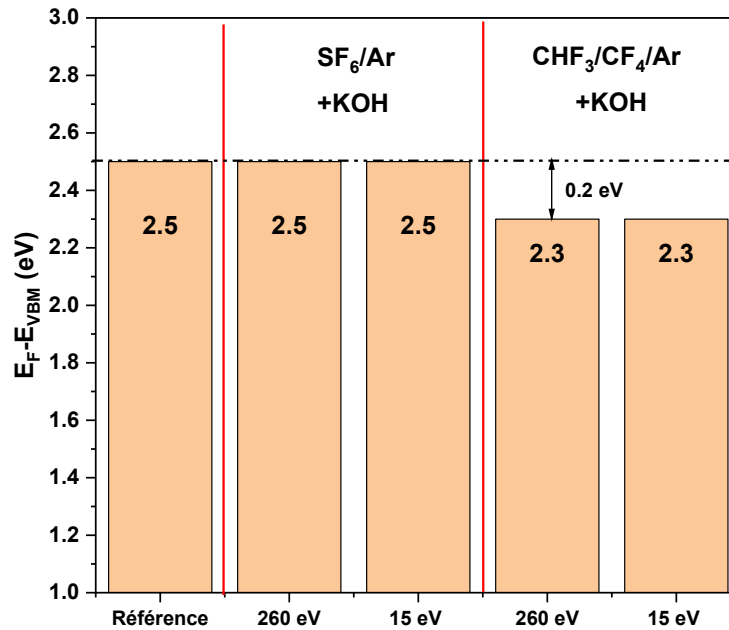


Figure V.4 : La position de niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) de la surface de AlGaN pour l'échantillon de référence et les échantillons après la gravure par plasma SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à haute (260 eV) et basse (15 eV) énergie ionique suivie par l'étape de nettoyage KOH, extraits du spectre XPS en bande de valence.

2.2.2. Après *stripping* O_2

La Figure V.5 présente l'analyse AR-XPS de la composition de la surface (à l'angle de $76,25^\circ$) de l'échantillon de référence et les échantillons gravés par des procédés plasma SF_6/Ar et $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse (15 eV) énergie ionique suivis par l'étape de *stripping* O_2 et ensuite nettoyés par KOH. Comme pour le cas précédent, le traitement au KOH retire la couche modifiée $AlGaNO_xF_y$ qui se formait après la gravure fluorée suivie de l'étape de *stripping* O_2 . La quantité de liaisons $Al-O_x$ et $Ga-O_x$ a nettement diminué comparativement à l'état de surface après le *stripping* (cf. Figure III.36, Chapitre III). Cela est cohérent, étant donné que le KOH est reconnu pour éliminer les oxydes d'Al et de Ga. De plus, les teneurs en oxydes ($Al-O_x$, $Ga-O_x$ et $N-O_x$) pour les deux échantillons après nettoyage KOH sont assez similaires à celles de la référence.

Il convient de mentionner que dans le cas du SF_6/Ar , la contribution du Si, qui était moins perceptible après le *stripping* ($\approx 2\%$), augmente de façon significative (jusqu'à 7%) après le traitement au KOH. Nous n'avons pas d'explication satisfaisante pour un tel comportement, à part l'idée que le signal $Si2s$ est masqué par la couche $AlGaF_xO_y$ formée, et, qu'une fois cette couche retirée, la contribution du Si devient plus manifeste. De plus,

l'augmentation de la présence d'oxygène à la surface de la couche AlGaN lors du procédé SF₆/Ar est essentiellement attribuée aux groupes OH⁻ (représentant environ 20%) et non à l'oxydation de la surface. En outre, la hausse de la concentration en carbone suite au traitement plasma CHF₃/CF₄/Ar provient de la formation de liaisons C-C, conséquence de l'adsorption lors de la mise en l'air.

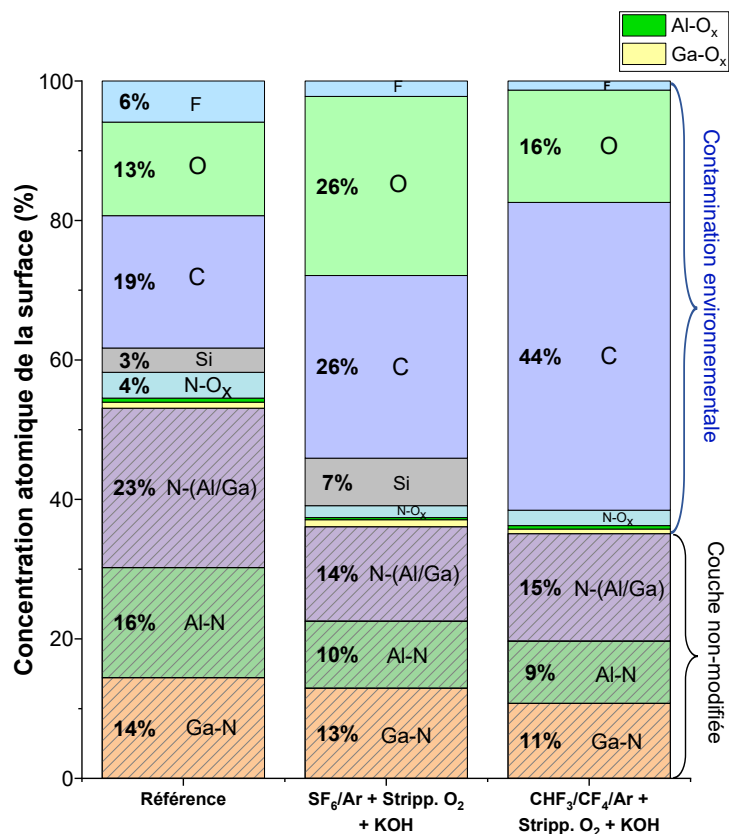


Figure V.5 : Composition chimique de la surface des échantillons AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure de la passivation SiN par le SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar plasma à basse énergie ionique (15 eV) suivie par l'étape de stripping O₂ suivie par le traitement KOH.

En ce qui concerne les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N (cf. Figure V.6), nous observons que l'étape de stripping suite à une gravure par le plasma SF₆/Ar entraîne une déplétion d'aluminium et d'azote à la surface. Par ailleurs, pour l'échantillon gravé par le plasma CHF₃/CF₄/Ar, la stœchiométrie est similaire à celle de l'échantillon de référence. Globalement, nous pouvons conclure que l'étape de stripping après la gravure CHF₃/CF₄/Ar n'a pas d'impact significatif sur la stœchiométrie après le nettoyage par KOH.

En ce qui concerne la position des niveaux de Fermi, pour les deux échantillons, $E_F - E_{VBM}$ est d'environ 2,5 eV, similaire à la valeur de l'échantillon de référence (2,5 eV) ainsi qu'à la valeur avant l'étape de nettoyage au KOH (2,55 eV).

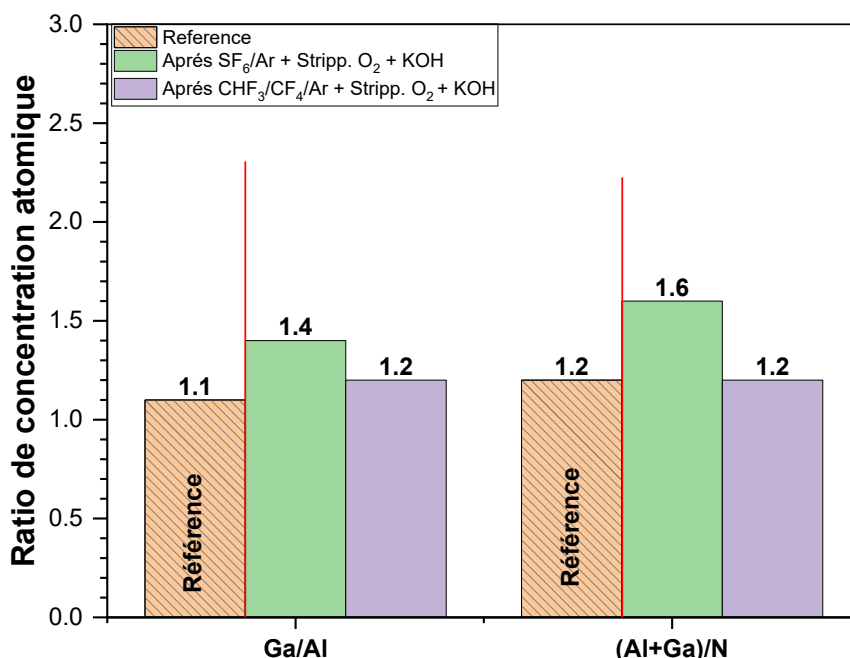


Figure V.6 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface AlGaIn à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure de la passivation SiN par le SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar plasma à basse énergie ionique (15 eV) suivie par l'étape de stripping O₂ suivie par l'étape de nettoyage KOH.

2.2.3. Après gravure SiN par le procédé alternatif

La Figure V.7 montre l'analyse AR-XPS de la composition de la surface (à l'angle de 76,25°) des échantillons de référence et échantillons gravés par des procédés *Smart Etch 1* (BOE) et *Smart Etch 2* (RPS NF₃/NH₃/He) ou seulement par le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He suivis par l'un étape de nettoyage KOH. Comme nous pouvons voir sur la Figure V.7, le nettoyage KOH après le procédé *Smart Etch 1* (BOE) donne la composition chimique de la surface AlGaIn presque identique à la référence avec la même proportion de contamination environnemental. Dans le cas des deux procédés impliquant un plasma post-décharge, nous observons que le traitement KOH élimine effectivement la couche modifiée riche en fluor. Il est crucial de souligner que des traces de silicium sont détectables à la surface pour chacun des trois procédés. Cette observation pourrait renforcer l'hypothèse formulée précédemment concernant la présence de silicium pour l'échantillon de référence. Plus précisément, le pic de Si2s (153,4 eV) pourrait correspondre à des liaisons Si-N-(Al ou

Ga) greffées sur la surface AlGaN, lesquelles ne sont pas susceptibles d'être éliminées ni par le BOE, ni par le KOH. Ces résidus n'étaient pas observés avec un procédé CHF₃/CF₄/Ar.

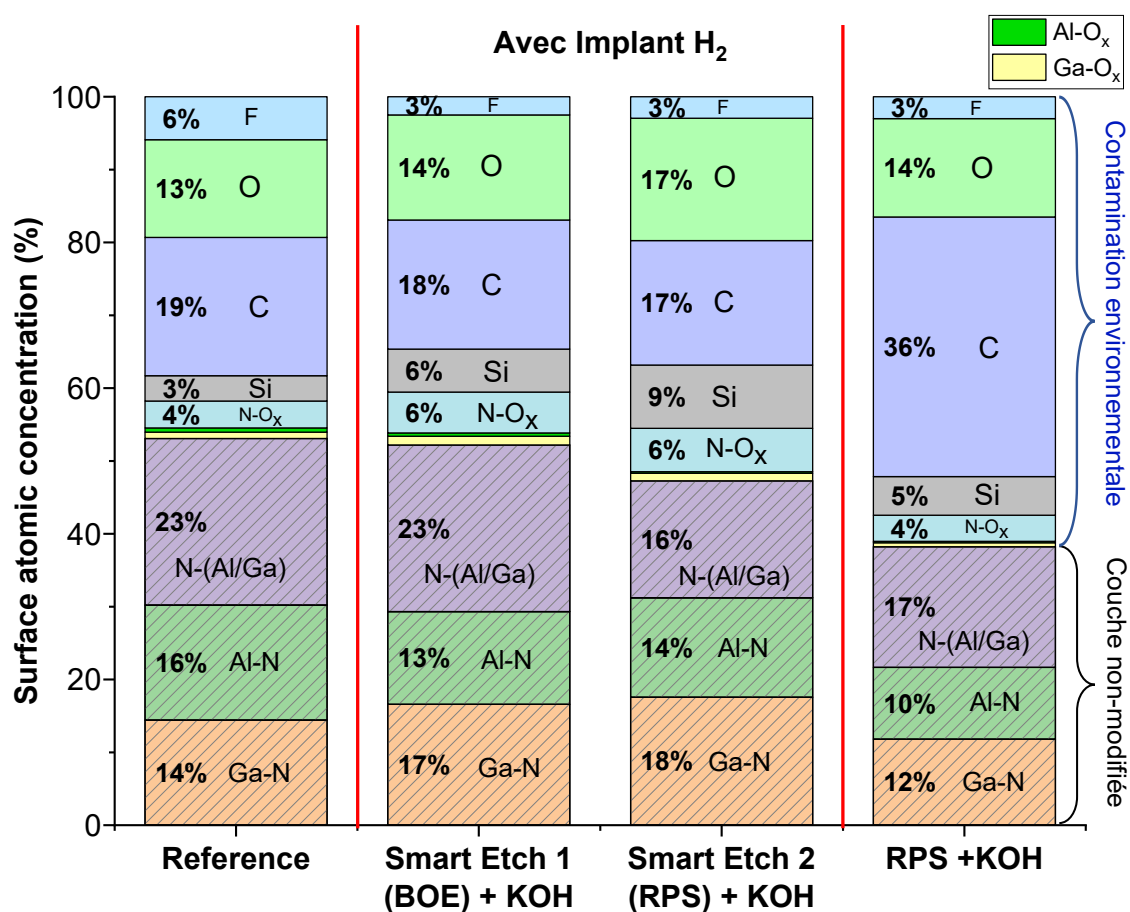


Figure V.7 : Composition chimique de la surface de la couche AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par les procédés : Smart Etch 1 (BOE), Smart Etch 2 (RPS) et le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS) suivie par l'étape de nettoyage KOH.

Concernant les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N (cf. Figure V.8), nous notons une légère déplétion en Al dans les trois cas, et une déplétion en N dans le cas du Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS). De manière générale, nous pouvons en conclure que du point de vue de la stœchiométrie, la gravure avec le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS), suivie d'un nettoyage au KOH, s'avère être l'option laquelle donne une stœchiométrie la plus proche de celle de l'échantillon de référence.

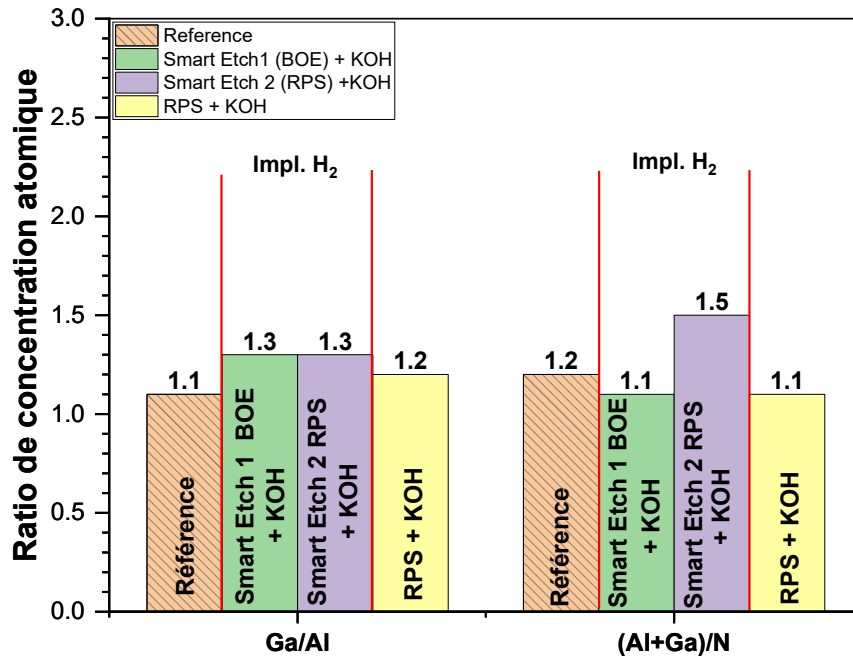


Figure V.8 : Les ratios stœchiométriques Al/Ga et (Al+Ga)/N de la surface d'AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par les procédés : Smart Etch 1 (BOE), Smart Etch 2 (RPS) et le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS)— suivie par l'étape de nettoyage KOH.

2.2.4. Résumé

En conclusion, le nettoyage par KOH s'avère efficace pour éliminer la couche modifiée, en particulier la couche fluorée (lorsqu'elle est présente), quel que soit le procédé de gravure SiN utilisé, à l'exception du Smart Etch 1 BOE qui ne conduit pas à la formation de cette couche. Néanmoins, la surface de la couche AlGaN subit une légère oxydation. La majorité de l'oxygène est chimisorbé à la surface sous la forme de groupes OH- à cause de l'exposition aux groupes OH pendant le traitement humide et lors de l'exposition à l'air. Les surfaces les plus oxydées sont celles qui ont été exposées à un plasma fluoré avec des ions énergétiques. De plus, pour les traitements où des résidus de Si demeurent à la surface, le nettoyage par KOH ne les élimine pas. Nous avons également observé des différences en termes de contamination à base de carbone mais aucune corrélation claire n'a été établie.

2.3. Analyse de la rugosité de la surface d'AlGaN

Dans cette section, nous avons réuni et synthétisé tous les résultats issus de l'analyse AFM après nettoyage KOH pour les échantillons qui ont été traités et examinés au cours des Chapitres III et IV.

2.3.1. Après gravure SiN par les procédés fluorés conventionnels

La [Figure V.9](#) présente les mesures AFM réalisées sur les échantillons après gravure par plasma SF₆/Ar à (b) haute et (c) basse énergie ionique (260 et 15 eV), et par plasma CHF₃/CF₄/Ar à (d) haute et (e) basse énergie ionique (260 et 15 eV), suivies d'un traitement humide au KOH. Ces échantillons sont mis en comparaison avec un échantillon de référence post-gravure BOE, lequel expose des marches atomiques distinctes et arrondies (cf. [Figure V.9 \(a\)](#)). Comme le montre la [Figure V.9](#), la morphologie de surface de l'AlGaN après un traitement par plasma à base de SF₆/Ar, suivie d'un nettoyage au KOH, est similaire dans les deux conditions d'énergie des ions. Les valeurs de rugosité quadratique moyenne (RMS) et de profondeur de rugosité maximale (R_{MAX}) connaissent une légère augmentation dans les deux cas : la RMS passe de 0,15 nm à 0,21 et 0,23 nm, tandis que la R_{MAX} passe de 1,5 nm à 2,9 et 2,7 nm, respectivement après les gravures à haute et basse énergie.

Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar à haute et basse énergie suivi d'un nettoyage KOH, on constate une légère augmentation similaire de la rugosité RMS, passant de 0,15 nm à 0,18 nm et 0,23 nm respectivement. De même, le R_{MAX} montre une augmentation passant de 1,5 nm à 3,7 nm et 2,0 nm respectivement.

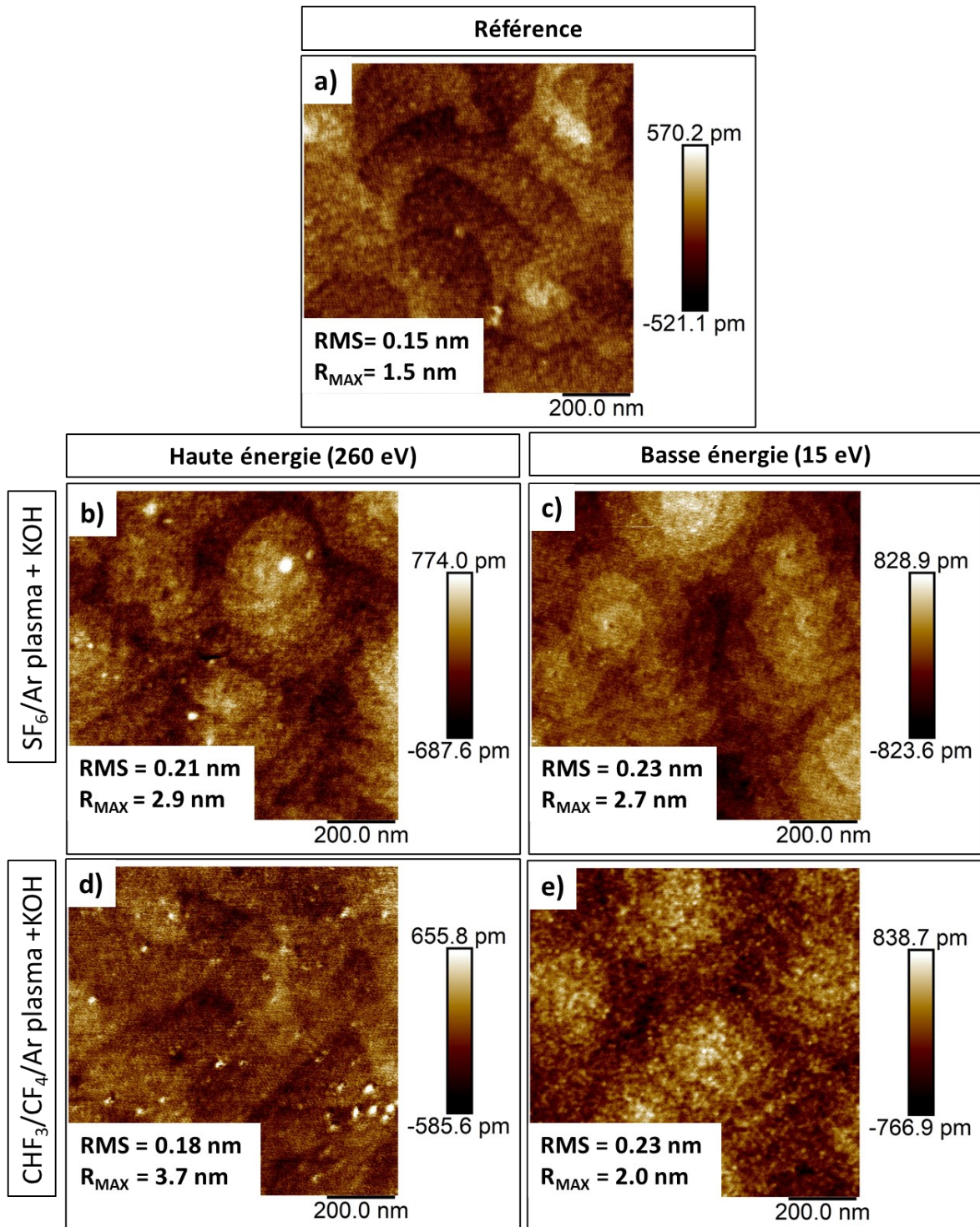


Figure V.9 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaN pour les échantillons (a) référence et après gravure par plasma (b) SF₆/Ar et (c) CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique (260 eV); et après gravure au plasma (d) SF₆/Ar et (e) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie d'un traitement KOH.

Il est important de souligner qu'après une gravure à haute énergie ionique suivie d'un traitement au KOH, la rugosité RMS et la morphologie de surface sont relativement similaires à celles d'un échantillon de référence, à l'exception de l'apparition de points

lumineux, responsable des hautes valeurs de R_{MAX} . Certains travaux scientifiques [53] attribuent cet effet à une réoxydation localisée (formation de germes d'oxyde) dans les zones endommagées par le bombardement ionique énergétique. Cela peut expliquer l'augmentation de l'oxydation de la surface AlGaIn, analysée par XPS. Concernant les surfaces après gravure plasma à faible énergie ionique, une légère augmentation de la RMS est observée et les marches atomiques deviennent moins perceptibles.

2.3.2. Après *stripping* O₂

Concernant la rugosité de surface après les traitements par plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar, suivis d'une étape de *stripping* O₂ et d'un nettoyage au KOH, aucune différence majeure n'est constatée en comparaison avec les échantillons non soumis à l'étape de *stripping* (cf. Figure V.10). À l'instar des observations précédentes, on note une légère augmentation de la rugosité RMS ainsi que de la R_{MAX} par rapport à l'échantillon de référence.

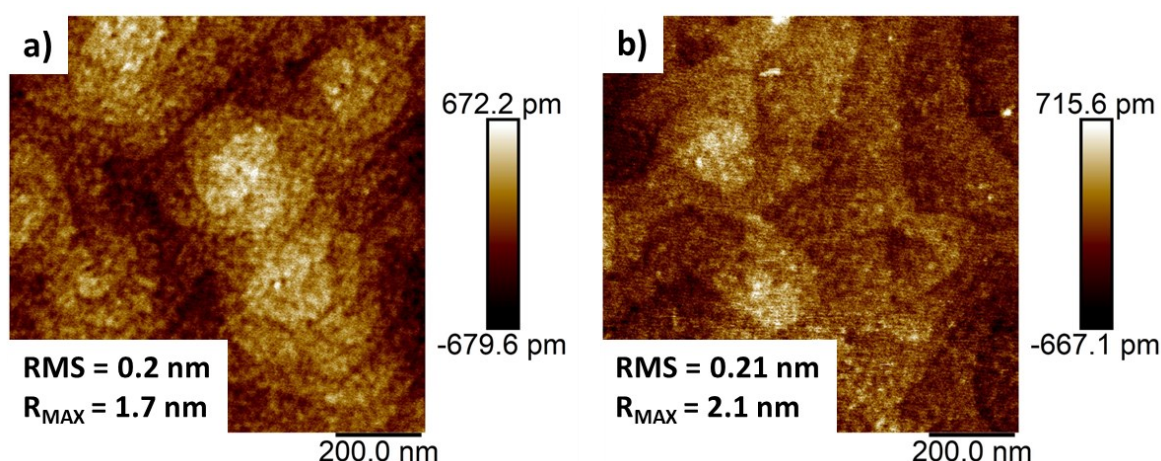


Figure V.10 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaIn pour les échantillons après gravure au plasma (c) SF₆/Ar et (d) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie d'un *stripping* O₂ et d'un traitement KOH.

2.3.3. Après gravure SiN par les procédés alternatifs

En ce qui concerne la rugosité de surface après les procédés alternatifs (cf. Figure V.11), nous remarquons que pour le procédé *Smart Etch 1* (BOE) (Figure V.11 (a)), il n'y a pas de grande différence par rapport à la référence après le nettoyage au KOH sauf l'apparition de petits points blancs. En revanche, dans le cas du *Smart Etch 2* avec le plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (voir Figure V.11 (b)), l'étape de nettoyage élimine tous les

résidus de gravure et restaure ainsi la morphologie de surface qui devient similaire à celle de l'échantillon de référence. Toutefois, pour l'échantillon uniquement gravé avec le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (cf. Figure V.11 (c)), nous observons que le KOH retire une grande partie des résidus de gravure, ce qui est confirmé par la rugosité RMS et la R_{MAX} . Cependant, cela ne rétablit pas complètement la morphologie de surface (les marches atomiques ne sont pas visibles et des résidus persistent).

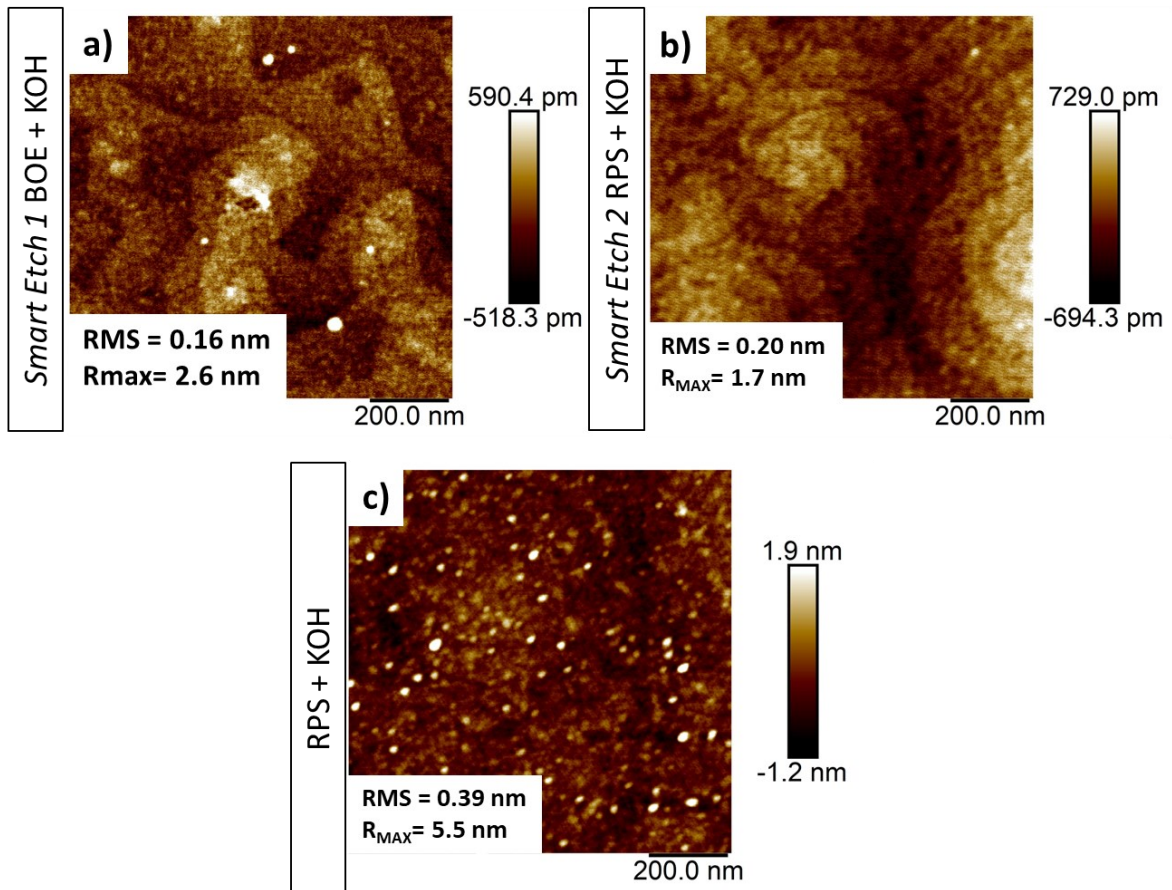


Figure V.11 : Mesures AFM de la surface de la couche AlGaIn après une gravure : (a) Smart Etch 1 (BOE), (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS) et (c) plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$, suivie par l'étape de nettoyage KOH.

2.4. Analyse de l'épaisseur de la surface d'AlGaIn par TEM

Pour finalement confirmer la qualité ainsi que l'épaisseur consommée de la couche AlGaIn pendant l'étape de gravure suivie du nettoyage au KOH, nous avons procédé à des mesures en coupe transversale à l'aide d'un microscope électronique en transmission (TEM). Cependant, en raison de contraintes de temps et de ressources, nous n'avons pas pu effectuer les mesures TEM pour toutes les conditions étudiées. Par conséquent, nous présentons ici

les conditions que nous considérons les plus pertinentes, à savoir les plasmas fluorés à basse énergie et les trois procédés alternatifs.

Les [Figure V.12 \(a\), \(b\), et \(c\)](#) présentent des images TEM en coupe transversale des couches AlGaN/GaN de l'échantillon décrit dans la [Figure II.12 \(a\), Chapitre II](#) avant la gravure du SiN, et des échantillons gravés avec un plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV), suivis d'un traitement post-gravure au KOH. Avant la gravure du SiN, l'épaisseur de la couche barrière AlGaN est de 5,8 nm. Après une gravure par plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie d'un traitement au KOH, l'épaisseur de l'AlGaN se réduit à 5 nm et 4,8 nm, respectivement. Ainsi, la gravure de la couche cap SiN entraîne un retrait d'environ 0,8 nm et 1 nm de la couche AlGaN pour les procédés plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie, respectivement. Cette réduction est attribuable à l'élimination par le KOH de la couche réactive d'AlGaNF_x, dont l'épaisseur a été estimée par AR-XPS à environ 1 nm dans les deux cas (cf. [Figure III.22 \(a\) et \(b\), Chapitre III](#)). Il est délicat de conclure que le retrait est plus conséquent dans le cas du CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie étant donné que l'épaisseur de l'AlGaN post-épitaxie peut présenter une variabilité de ± 0,4 nm par rapport aux spécifications du fournisseur.

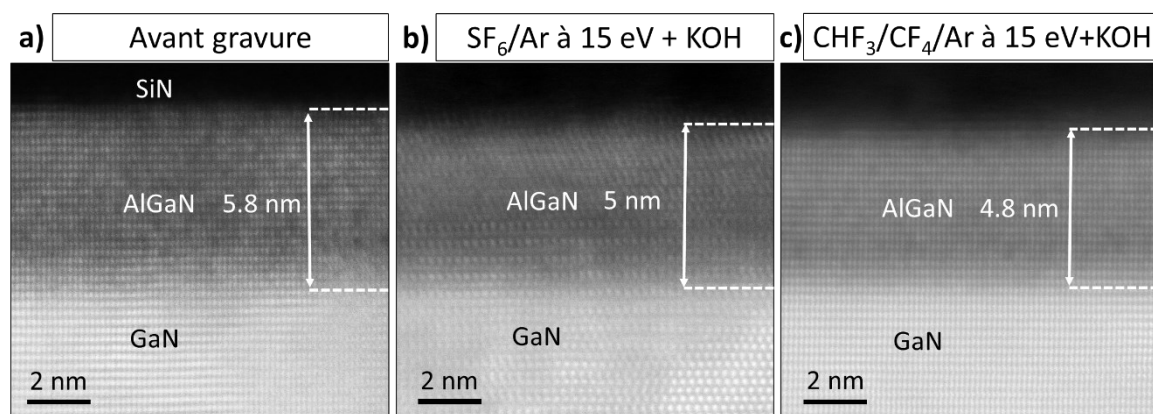


Figure V.12 : Image TEM en coupe des couches SiN/AlGaN/GaN pour (a) avant la gravure du SiN, l'échantillon après la gravure par plasma (b) SF₆/Ar et (c) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie par nettoyage KOH.

Pour la seconde série d'échantillons, nous avons effectué des mesures TEM en coupe transversale des couches AlGaN/GaN après l'étape de gravure de la couche SiN par les procédés alternatifs (cf. [Chapitre IV](#)). Les résultats sont présentés à la [Figure V.13](#) pour (a) *Smart Etch 1* avec BOE, (b) *Smart Etch 2* avec plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS) et (c) uniquement plasma post-décharge NF₃/NH₃/He (RPS), suivis d'un traitement post-gravure au KOH. Il est important de noter que ces échantillons proviennent d'un lot différent

de ceux présentés précédemment (cf. [Figure V.12](#)). Dans ce lot, l'épaisseur de l'AlGaN avant gravure est de 7,8 nm, contre 5,8 nm pour le lot précédent. Par conséquent, une comparaison directe avec les échantillons précédents n'est pas possible, cependant, une comparaison entre eux est réalisable.

La [Figure V.13](#) met en évidence que les deux procédés *Smart Etch* entraînent une consommation significative de la couche AlGaN, d'environ 4,5 nm. Rappelons que, comme il est évoqué dans [Chapitre IV](#), l'épaisseur de la couche fluorée est approximativement de 1 nm. Ainsi, cela démontre que le KOH, dans ces conditions, ne se limite pas à éliminer uniquement la couche fluorée, mais affecte également une partie significative de la couche AlGaN.

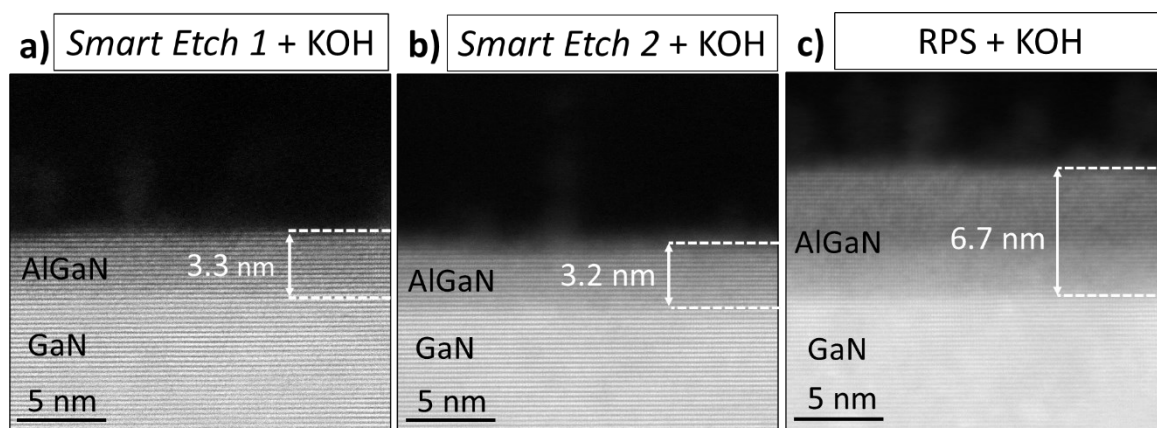


Figure V.13 : Image TEM en coupe des couches SiN/AlGaN/GaN pour l'échantillon après la gravure (a) Smart Etch 1 avec BOE, (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS) et (c) plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$ (RPS), suivie par l'étape de nettoyage KOH.

Cette consommation est probablement due à une implantation importante d'hydrogène dans la couche AlGaN lors de l'étape de modification et à sa réaction ultérieure avec le KOH qui grave la couche modifiée (en raison de la diminution de l'énergie d'activation de la réaction chimique causée par l'hydrogène implanté). Ce résultat est quelque peu surprenant car une épaisseur de 6,0 nm de SiN devait protéger suffisamment la couche barrière AlGaN contre une implantation profonde d'hydrogène. Une explication plausible est que, suite à l'étape de gravure principale avec $CHF_3/CF_4/Ar$ à 260 eV, l'épaisseur résiduelle de SiN était inférieure aux 6,0 nm attendus, possiblement en raison de fluctuations dans le procédé. Cela met en lumière la difficulté associée à la maîtrise du procédé de gravure *Smart Etch*, où il est nécessaire de contrôler avec une précision nanométrique l'épaisseur de SiN restant avant de passer à l'étape d'implantation.

Concernant l'échantillon gravé uniquement avec le plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS), nous observons une consommation de 1,0 nm de la couche AlGaIn, ce qui correspond à la valeur de la couche modifiée mesurée par AR-XPS à 0,9 nm.

Il est important de souligner que pour les trois échantillons, nous constatons une qualité cristalline similaire à celle de la référence et aucune couche amorphe n'est observée.

3. Comparaison de différente solution humide pour le nettoyage post-gravure

Les sections précédentes ont souligné que le traitement à base de KOH peut effectivement retirer la couche modifiée et restaurer la stœchiométrie ainsi que la qualité de la surface de la couche AlGaIn après tous les procédés de gravure testés.

Toutefois, d'autres solutions chimiques pourraient être utilisées pour l'étape de nettoyage de la surface de matériaux III-V (notamment pour l'étape de post-gravure) comme le HCl, TMAH, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ainsi que différents solvants organiques [51], [53], [55]. De plus, d'après les recherches d'Ahmed Chakroun [51], un procédé multi-étapes de nettoyage de la surface GaN a été élaboré et adopté comme protocole de référence au sein du groupe GaN de l'Université de Sherbrooke. Cette méthode a notablement amélioré les propriétés électriques du GaN. Le procédé débute par l'utilisation de solvants organiques (SO) tels que l'acétone et l'isopropanol (IPA), dédiés au nettoyage des résidus de résine et des composants à base de carbone. Ces étapes sont ensuite suivies de traitements au KOH, puis au HCl, qui sont consacrés à la désoxydation et au nettoyage de la couche endommagée lors de la gravure (couche réactive/modifiée). Le tout se termine par un rinçage à l'eau désionisée.

Face à ces résultats, nous avons été motivés à explorer d'autres alternatives, cherchant à évaluer leur capacité à éliminer efficacement les résidus de gravure tout en conservant les caractéristiques et l'intégrité de la couche barrière AlGaIn.

3.1. Description du protocole

Dans cette section, nous avons décidé d'analyser l'impact de différentes solutions chimiques sur des échantillons préalablement gravés à l'aide du plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique (15 eV). Ces échantillons ont par la suite été traités avec diverses solutions

chimiques (la nature de la solution et la durée du traitement sont précisées dans le [Tableau V-1](#)). Ils ont ensuite été rincés dans de l'eau désionisée (H_2O_{DI}) pendant 5 minutes puis séchés par un jet d'azote. Une fois ce traitement post-gravure effectué, les échantillons ont été analysés par AR-XPS.

Tableau V-1 : Solutions chimiques utilisés dans la présente partie.

| Traitement post-gravure | Solution chimique | | |
|-------------------------|--|-----------|----------|
| | SO (solvants organiques) Acétone et IPA | KOH | HCl |
| 1 (SO) | ✓ (10 min) | | |
| 2 (KOH) | | ✓(2 min) | |
| 3 (HCl) | | | ✓(2 min) |
| 4 (KOH+HCl) | | ✓(2 min) | ✓(2 min) |
| 5 (SO+KOH+HCl) | ✓ (10 min) | ✓ (2 min) | ✓(2 min) |

3.2. Analyse de la composition chimique de la surface

La [Figure V.14](#) illustre l'analyse AR-XPS de la composition de la surface (à un angle de $76,25^\circ$) des échantillons de référence et gravés par le plasma $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique (15 eV), suivis par une étape de nettoyage, en fonction de la solution chimique utilisée. Comme le montre la [Figure V.14](#), à l'exception du traitement 1 (SO), tous les traitements ont entièrement éliminé la couche modifiée à base de fluor. Les échantillons après les traitements 2, 3, 4 et 5 présentent des compositions chimiques de surface de la couche AlGaN comparables entre eux. De plus, le degré d'oxydation est similaire entre ces quatre échantillons et l'échantillon de référence. Cependant, la distinction majeure entre ces quatre échantillons et l'échantillon de référence réside dans le niveau de contamination à base de carbone, qui est supérieur pour tous les échantillons après le traitement post-gravure, notamment pour celui traité par HCl (traitement 4).

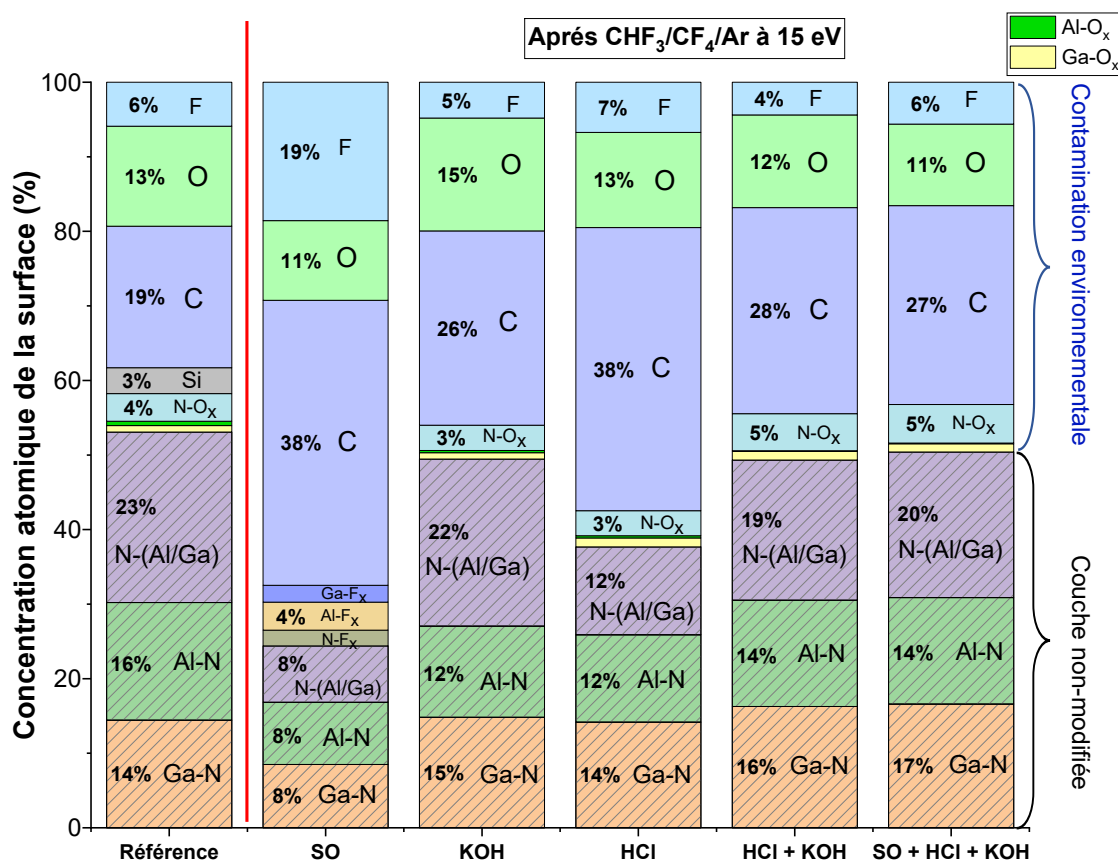


Figure V.14 : Composition chimique de la surface des échantillons d'AlGaN à l'angle de $76,25^\circ$ (surface) pour l'échantillon de référence et les échantillons après gravure de SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique (15 eV) suivis par l'étape de nettoyage humide en fonction des solutions chimiques.

La Figure V.15 illustre la stœchiométrie de la surface d'AlGaN en fonction des solutions chimiques employées. Il est à noter que seuls deux traitements se distinguent nettement : le traitement 1 (SO) et le traitement 3 (HCl), qui entraînent une déplétion notable en azote (N) en surface. Pour les autres solutions chimiques, les résultats sont semblables et se rapprochent de ceux obtenus pour la surface de référence.

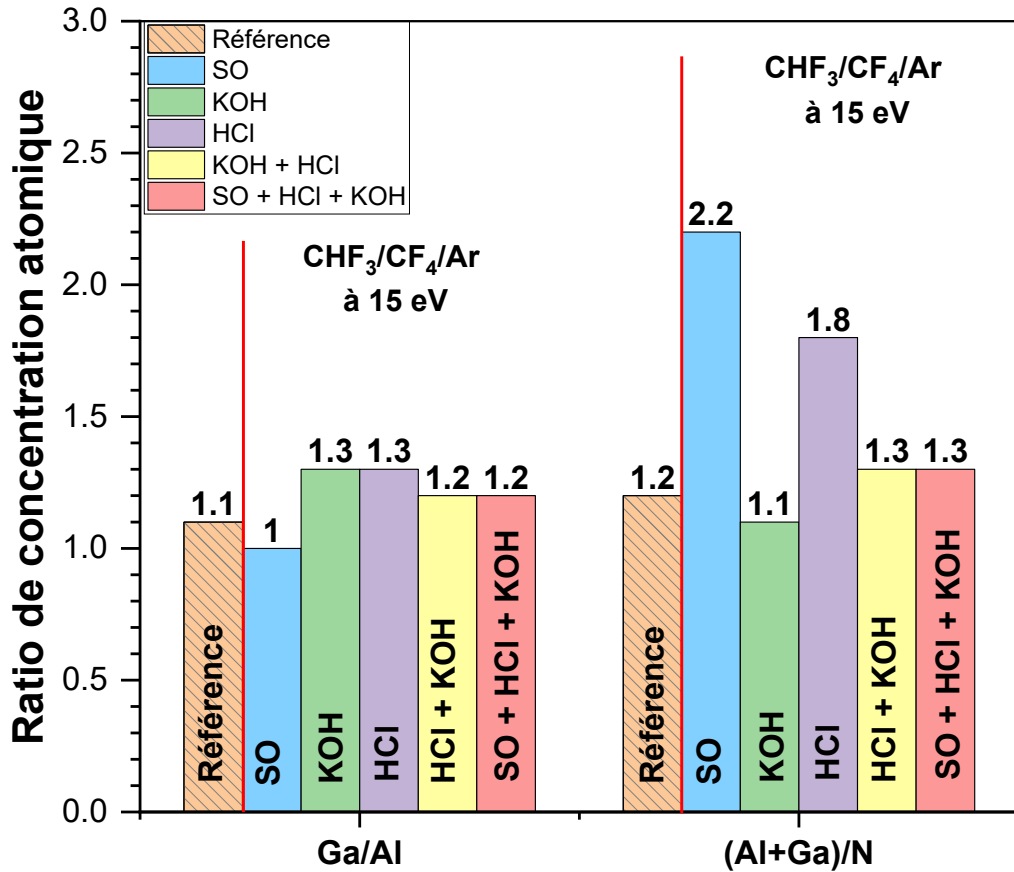


Figure V.15 : Les ratios stœchiométriques Ga/Al et (Al+Ga)/N de la surface de la couche AlGaN à l'angle rasant de 76,25° (surface) après gravure du SiN par le plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV), suivie par l'étape de nettoyage humide en fonction des solutions chimiques.

Également, il est important de souligner que toutes ces solutions chimiques n'ont aucun impact significatif sur le niveau de Fermi ($E_F - E_{VBM}$) ainsi que sur la morphologie de la surface de la couche AlGaN (mesures AFM non montrées ici).

En conclusion, le traitement 1 à base de solvants organiques (SO) ne parvient pas à éliminer la couche modifiée à base de fluor. Par conséquent, il ne peut pas être utilisé seul comme étape post-gravure. Le traitement 3 (HCl) provoque une déplétion significative en azote, le rendant ainsi non idéal. Les traitements 2, 4 et 5 éliminent complètement la couche fluorée et affichent des résultats similaires entre eux. Ils peuvent donc être utilisés comme étapes de nettoyage post-gravure pour la surface de la couche AlGaN.

Conclusion du chapitre

Pour résumer, le [Tableau V-2](#) présente un récapitulatif des principaux résultats physicochimiques obtenu dans ce chapitre.

Tableau V-2 : Tableau récapitulatif des résultats d'analyses physicochimiques obtenu pour les échantillons traités par différents procédés de gravure SiN suivis par l'étape de nettoyage KOH. Les valeurs non mesurées sont indiquées par NM.

| Traitement | Stœchiométries | | Contamination surfacique, % | | | Rugosité RMS, nm | Δ AlGa _N , nm |
|--|----------------|-------|-----------------------------|----|----|------------------|--------------------------|
| | Al/Ga | III-V | Si | O | C | | |
| Barre d'erreur | | | | | | | |
| Référence | 1,1 | 1,2 | 3 | 13 | 19 | 0,15 | - |
| Procédés de gravure conventionnelle | | | | | | | |
| SF ₆ /Ar 260 eV | 1,3 | 1,7 | 4 | 19 | 23 | 0,21 | NM |
| SF ₆ /Ar 15 eV | 1,3 | 1,5 | 4 | 20 | 27 | 0,23 | 0,8 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar 260 eV | 1,3 | 1,2 | 0 | 14 | 32 | 0,18 | NM |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar 15 eV | 1,3 | 1,1 | 0 | 15 | 26 | 0,23 | 1,0 |
| Procédés de gravure alternative | | | | | | | |
| <i>Smart Etch 1</i> (BOE) | 1,3 | 1,1 | 6 | 14 | 18 | 0,16 | 4,5 |
| <i>Smart Etch 2</i> (RPS) | 1,3 | 1,5 | 9 | 17 | 17 | 0,20 | 4,5 |
| RPS | 1,2 | 1,1 | 5 | 14 | 36 | 0,39 | 0,9 |

Lors de l'utilisation d'un plasma conventionnel, le traitement au KOH permet l'élimination totale de la couche réactive de AlGaNF_x ou de AlGaNF_xO_y présente en surface. Cette suppression engendre une diminution d'épaisseur de 1 à 1,5 nm dans la couche AlGa_N, correspondant à l'épaisseur de la couche réactive de AlGaNF_x ou de AlGaNF_xO_y précédemment présente. Après le traitement au KOH, nous constatons une légère altération de la stœchiométrie de l'AlGa_N, caractérisée par une réduction des proportions d'aluminium (Al) et d'azote (N), plus prononcée dans le cas du plasma à haute énergie. De plus, ce traitement rétablit le niveau de Fermi pour le plasma SF₆/Ar. Concernant la morphologie, aucun changement significatif n'est noté après le traitement au KOH, celle-ci restant similaire à l'échantillon de référence.

En ce qui concerne les procédés alternatifs, le KOH permet également d'ôter la couche altérée lors de la gravure par plasma. Cependant, dans le cas du *Smart Etch*, ce procédé provoque une consommation de la couche AlGa_N importante, environ 4,5 nm, ce

qui n'est pas admissible pour notre application. Il est donc nécessaire d'optimiser davantage l'étape d'implantation H_2 . Malgré tout, l'étape de nettoyage permet de restaurer intégralement la morphologie de surface et d'éliminer les résidus de gravure dans le cas du *Smart Etch 2* avec RPS. Pour la gravure uniquement en plasma post-décharge, la morphologie de la surface est légèrement impactée, mais bien moins que suite à la gravure.

En outre, nous avons exploré d'autres solutions chimiques pour le nettoyage de la surface après la gravure $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique (15 eV). Cette étude montre qu'en place du KOH, il est possible d'adopter une série de traitements successifs basés sur l'application de HCl suivi de KOH ou d'un solvant organique (SO) suivi de HCl et de KOH. Néanmoins, l'effet demeure similaire à celui du KOH et la surface de la couche AlGaIn ne subit pas de modification notable.

En somme, la capacité du KOH à éliminer efficacement la couche modifiée tout en laissant intacte la couche (quasiment non modifiée) sous-jacente est un résultat crucial. Il atteste de la sélectivité du procédé et du potentiel d'utilisation de cette méthode pour des applications nécessitant une gravure précise et contrôlée de la couche AlGaIn. Cependant, aucun procédé ne permet de retrouver à la fois une stœchiométrie, une courbure de bande, et une rugosité identique à la référence ainsi qu'une consommation de la couche AlGaIn inférieur à 1 nm. Le choix du procédé de gravure dépendra donc du paramètre ayant de plus d'impact sur le comportement électrique des dispositifs.

Chapitre VI

Étude de l'impact de différents procédés de gravure sur les propriétés électriques de la capacité MOS-HEMT GaN

L'objectif de ce chapitre est d'examiner l'impact des procédés de gravure de la couche de cap SiN, du retrait de la résine (*stripping*) et de différentes méthodes de nettoyage humide post-gravure, sur les caractéristiques électriques d'une capacité MOS-HEMT GaN. L'impact de ces procédés sur les propriétés physico-chimiques de la couche barrière AlGaN sont examinés en détail dans les chapitres précédents. Une corrélation entre ces résultats et les performances électriques est discutée à l'issue de ce chapitre de façon à définir le procédé le plus adéquat à appliquer.

Un dispositif de test constitué d'une capacité MOS-HEMT GaN et de mesures électriques (courant-tension, capacité/conductance-tension vs fréquence) est utilisé pour mener à bien cette évaluation. La méthode choisie consiste à utiliser une capacité de référence (traitée par voie humide) à partir de laquelle toutes les autres capacités (traitées par différents procédés plasmas) sont comparées de manière relative.

1. Caractérisations électriques de la structure MOS

La mesure capacité-tension (C-V) est une technique très utilisée dans le domaine des semi-conducteurs et de la science des matériaux pour étudier les propriétés électroniques des semi-conducteurs et des structures semi-conductrices. De plus, la mesure (C-V) est une technique largement utilisée pour caractériser la densité des pièges d'interface (D_{it}) dans les dispositifs semi-conducteurs, tels que les transistors à base de GaN [46], [51], [119], [120]. La mesure C-V consiste à mesurer la capacité d'une structure métal-oxyde-semiconducteur (MOS) ou d'une diode Schottky en fonction de la tension appliquée. L'analyse des courbes C-V permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur des couches, la qualité de l'oxyde et

du semiconducteur ainsi que de leur interface, le D_{it} (Densité de défauts à l'interface), la concentration de dopants, ainsi que la tension de seuil (V_{th}) et d'autres propriétés électriques.

1.1. Capacité MOS

Le composant fondamental pour les mesures C-V est la capacité MOS. Il se compose d'une grille métallique, d'une couche d'oxyde (ou isolante) et d'un substrat semi-conducteur (cf. [Figure VI.1](#)). Outre les paramètres géométriques (surface, épaisseur) et les propriétés des matériaux (constante diélectrique), la capacité de cette structure est principalement influencée par la tension appliquée à la grille métallique.

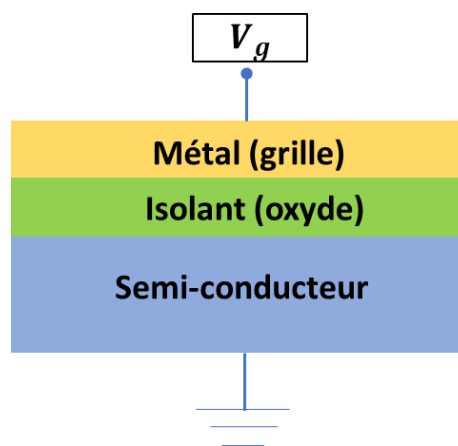


Figure VI.1 : Vue schématique d'une capacité MOS.

1.2. La capacité MOS idéale

Lorsqu'un métal est mis en contact avec un isolant et un semiconducteur, un transfert de charges s'effectue jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. La [Figure VI.2](#) illustre le diagramme de bandes énergétiques d'une structure Metal-Oxide-Semiconductor (MOS) idéale, basée sur un semiconducteur de type N. Dans une capacité MOS idéale, l'isolant possède une résistance infinie, empêchant ainsi tout transport de porteurs de charge à travers la couche diélectrique lorsqu'une tension de polarisation est appliquée entre le métal et le semiconducteur. De plus, dans une structure idéale, il n'y a pas de défauts ni d'impuretés présents au sein de la structure :

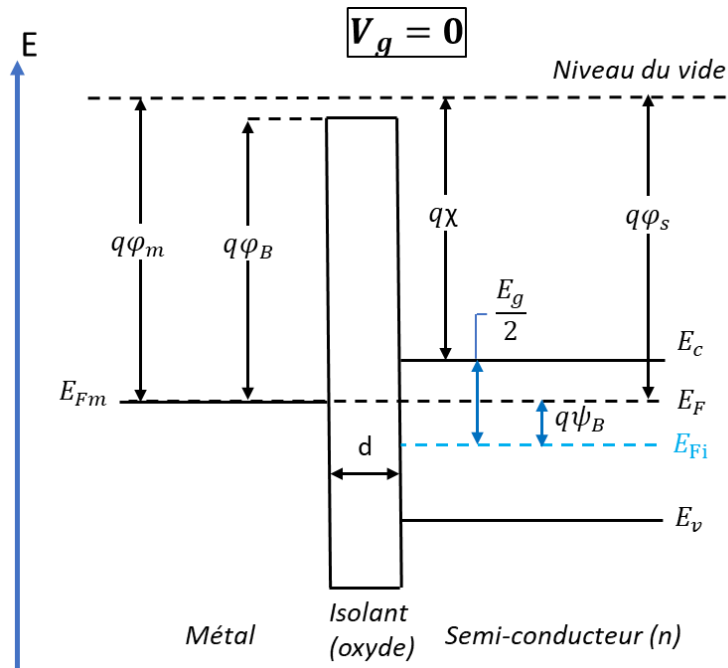


Figure VI.2 : Diagramme de bandes d'une structure MOS idéale.

Où E_C et E_V sont les énergies de bandes de conduction et de valence, respectivement ; E_i représente le niveau de Fermi intrinsèque d'un semi-conducteur. La différence de potentiel est ψ_B définie comme la différence entre E_F et E_i , où E_F est le niveau de Fermi du système ; q est la charge élémentaire ; χ est l'affinité électronique du semiconducteur. Enfin, Φ_m et Φ_s correspondent respectivement aux hauteurs de barrière (travail de sorti) entre le métal et l'oxyde, ainsi qu'entre l'oxyde et le semiconducteur.

La couche barrière AlGaIn que nous utilisons est non intentionnellement dopée n (à cause de défauts à la surface). Par conséquent, on représentera les exemples des capacités n-MOS, ainsi que ces comportements en fonction de la tension appliquée. La Figure VI.3 (a) présente les diagrammes de bandes d'une capacité n-MOS à l'équilibre ($V_g = 0$), le niveau de Fermi du métal est aligné avec le niveau de Fermi du semi-conducteur.

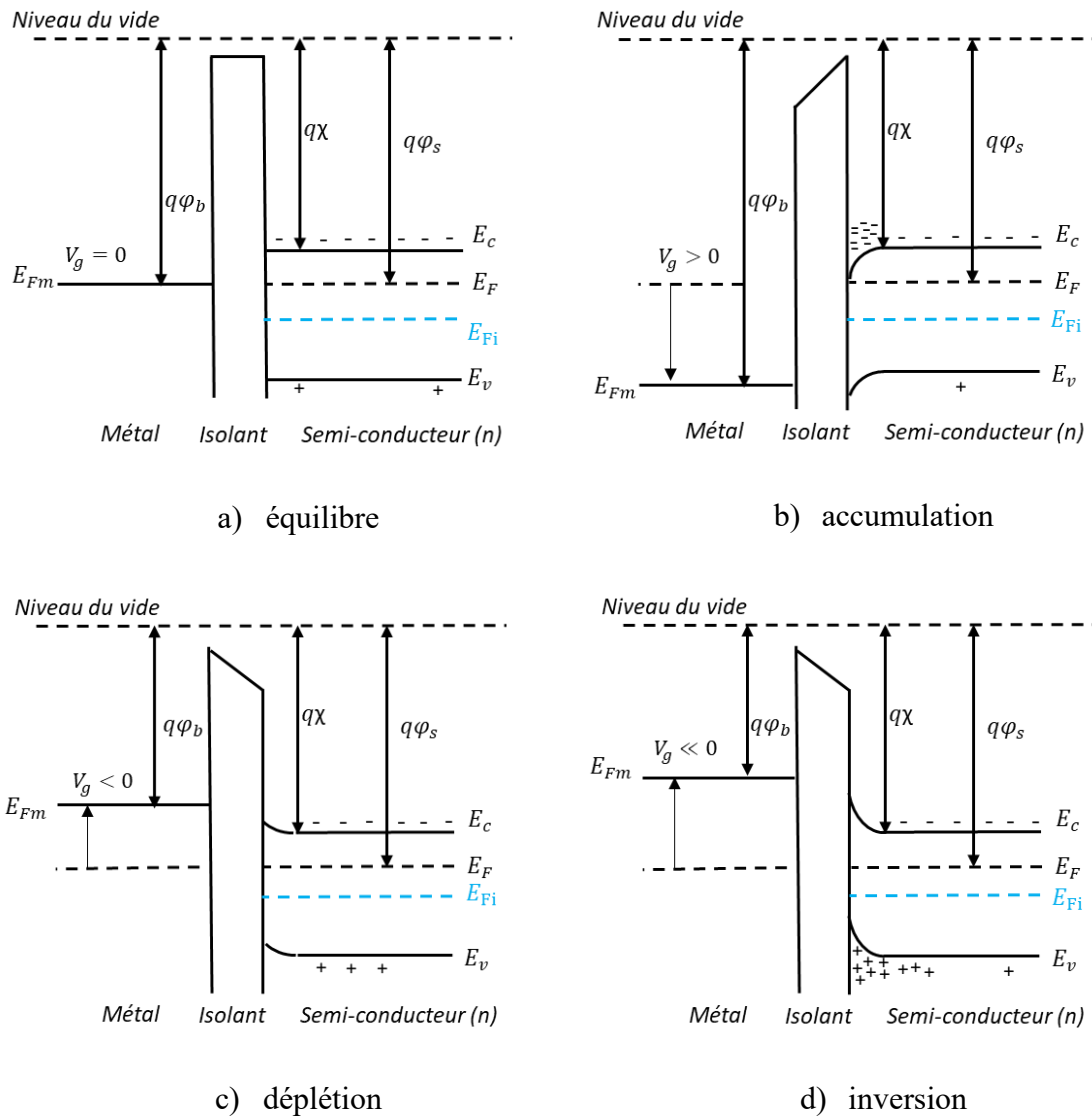


Figure VI.3 : Capacité n-MOS idéale a) à l'équilibre, b) en accumulation, c) en déplétion et d) en inversion.

Lorsqu'une tension positive ($V_g > 0$) est appliquée à la grille, le dispositif entre dans le régime d'accumulation (cf. Figure VI.3 (b)). Dans ce cas, les électrons, qui sont les porteurs majoritaires dans les semi-conducteurs de type n, sont attirés vers l'interface semi-conducteur-oxyde, ce qui augmente la densité d'électrons à la surface.

Lorsqu'une petite tension négative ($V_g < 0$) est appliquée, le dispositif passe au régime de déplétion (cf. Figure VI.3 (c)). La tension négative repousse les porteurs majoritaires (électrons) loin de l'interface semi-conducteur-oxyde, créant une région dépourvue de porteurs de charge libres et laissant derrière elle des atomes donneurs ionisés.

Lorsque la tension négative est encore augmentée ($V_g \ll 0$), le dispositif entre dans le régime d'inversion faible (cf. [Figure VI.3 \(c\)](#)). Dans cette phase, les porteurs minoritaires (trous) commencent à s'accumuler à l'interface. Le champ électrique intensifié, dû à la tension de grille négative plus élevée attire les trous (les porteurs minoritaires), vers la surface, initiant la formation d'une couche qui se comporte de manière opposée au substrat semi-conducteur de type n.

Il est toutefois important de préciser que, dans le cas des structures MOS-GaN ou MOS-HEMT, le régime d'inversion n'existe pas en raison de la large bande interdite et du nombre négligeable de porteurs minoritaires.

1.3.La capacité MOS réelle

La structure idéale du MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) est une abstraction théorique qui constitue une approximation raisonnable pour décrire un comportement électrique de ce type de structure. Toutefois, dans les structures MOS réelles (cf. [Figure VI.4](#)), divers défauts sont présents à la fois au sein de la couche diélectrique et à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur. Ces défauts peuvent être essentiellement regroupés en trois catégories distinctes : les charges mobiles (Q_m), les charges fixes (Q_f) et les états d'interface (Q_{it}).

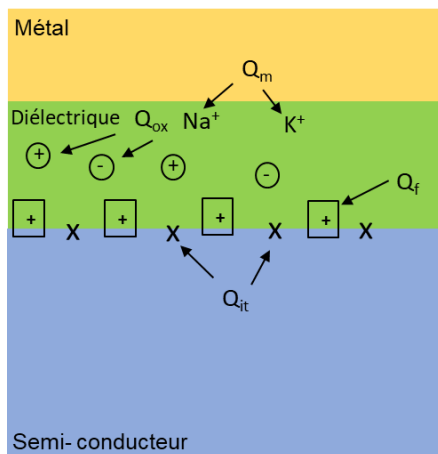


Figure VI.4 : Schéma représentatif des différents types de charges présents dans la structure MOS.

Avec :

- Q_m (charges ioniques mobiles dans l'oxyde) : ces charges résultent principalement de la présence d'impuretés lors du processus de microfabrication ou du dépôt du

diélectrique. Elles sont liées à des contaminants, tels que les métaux lourds et sont responsables du phénomène d'hystérésis. Les charges Q_m se déplacent lentement dans l'oxyde.

- Q_{ox} (charges fixes dans l'oxyde) : ces charges sont générées en raison de défauts dans l'isolant. Elles peuvent être induites pendant la polarisation de la structure MOS. Les charges Q_{ox} sont piégées dans l'oxyde et peuvent influencer les caractéristiques électriques du dispositif.
- Q_f (charges fixes proches de l'interface) : ces charges se forment principalement lors du dépôt de l'isolant. Dans une structure MOS, leur influence majeure est de provoquer un décalage de la tension de bande plate (V_{FB}), ce qui peut avoir un impact significatif sur les performances du dispositif.
- Q_{it} (charges d'interface) : parmi toutes les charges, les charges Q_{it} présentes à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur sont les plus préoccupantes et indésirables dans une capacité MOS. Ce sont des défauts situés à l'interface qui piègent les porteurs de charge. Les états d'interface induisent un décalage et un étirement de la courbe C-V. En présence d'une forte densité d'états d'interface (D_{it}), le niveau de Fermi est "ancré", ce qui signifie qu'il ne peut plus être modulé, entraînant des dégradations importantes dans le comportement du dispositif.

1.4.Extraction des propriétés et caractéristiques électriques à partir des mesures C-V

Les mesures C-V permettent d'obtenir plusieurs caractéristiques et paramètres électriques essentiels qui aident à caractériser les propriétés du matériau et du dispositif. Certains de ces paramètres sont les suivants :

1. Tension de la bande plate (V_{FB}) : la tension de bande plate est la tension appliquée pour laquelle les bandes d'énergie sont plates et il n'y a pas de courbure des bandes à l'interface semi-conducteur-isolant. La V_{FB} peut être déterminée à partir de la courbe C-V comme la tension à laquelle la capacité présente un changement abrupt.
2. Tension de seuil (V_{th}) : la tension de seuil est la tension appliquée pour laquelle la surface du semi-conducteur subit un changement dans le type de porteurs majoritaires, formant une couche d'inversion. Les mesures C-V permettent également de déterminer la tension de seuil (V_{th}). Celle-ci est déterminée à partir de l'intersection entre l'axe des abscisses et

une ligne verticale tracée à partir de l'intersection entre la courbe C-V et une ligne horizontale située à mi-hauteur de la capacité en accumulation (C_{MOS}).

3. Concentration de dopage (N_D ou N_A) : la concentration de dopage représente le nombre d'atomes de dopant par unité de volume dans le matériau semi-conducteur. La concentration de dopage peut être extraite de la courbe C-V en analysant la pente de la courbe dans la région de déplétion. La pente est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration de dopage.
4. Les mesures permettent d'obtenir aussi la capacité en accumulation (C_{MOS}), qui dans notre cas correspond à la somme de deux capacités en série : la capacité de la couche d'oxyde Al_2O_3 (C_{OX}) et la capacité de la couche barrière AlGaN (C_{SC}). Ces capacités peuvent être calculées à l'aide des formules suivantes :

$$C_{OX} = \varepsilon_0 \varepsilon_{OX} \frac{A}{d_{OX}} \quad (VI-3)$$

$$C_{SC} = \varepsilon_0 \varepsilon_{SC} \frac{A}{d_{SC}} \quad (VI-4)$$

$$C_{MOS} = \frac{C_{OX} C_{SC}}{C_{SC} + C_{OX}} \quad (VI-5)$$

Où ε est la permittivité du matériau, A est la surface de la capacité et d est l'épaisseur respective de la couche à considérer.

5. L'hystérésis est aussi une des caractéristiques qui peut être extraite lors des mesures capacité-tension. L'hystérésis est estimée arbitrairement à $C_{MOS}/2$ à titre comparatif d'un échantillon par rapport à la référence. La présence et le sens de rotation de l'hystérésis permet de renseigner sur le caractère non-idéal de la capacité : pièges à l'interface oxyde/SC, dans l'oxyde, dans le SC, rugosité électrostatique au niveau de l'interface etc...
6. De plus, les mesures C-V sont couramment utilisées pour donner une estimation rapide de la densité d'états de surface (D_{it}) et de la distribution des pièges dans le gap. En combinant les mesures C-V et G-V, il est possible de calculer la densité d'états d'interface (D_{it}) selon la théorie de Nicollian-Goetzberger [121] appliquée à une fréquence unique

[122]. Cette méthode permet d'estimer la densité d'états de surface D_{it} à partir de l'équation VI-6 dans un domaine de validité autour du MHz [122]².

$$D_{it} = \frac{2}{qA} * \frac{\frac{G_{m,max}}{\omega}}{\left(\frac{G_{m,max}}{\omega C_{ox}}\right)^2 + \left(1 - \frac{C_m}{C_{ox}}\right)^2} \quad (VI-6)$$

Où q est la charge électronique élémentaire, A est la surface de la capacité, $G_{m,max}$ est la valeur pic de la conductance, $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence, C_{ox} est la capacité dans la région d'accumulation (C_{MOS} dans notre cas), et C_m est la capacité associée à $G_{m,max}$.

Nous pouvons également déterminer la densité des porteurs de charges n_s dans le canal 2DEG à partir de la courbe C-V en appliquant l'équation suivante [123] :

$$n_s = \frac{1}{qA} \int_{V_{th}}^0 C(V) dV \quad (VI-7)$$

Dans cette équation, q représente la charge électronique élémentaire et A est la surface de la capacité, exprimée en cm^2 . Pour les capacités que nous avons fabriquées à partir de l'hétérostructure épitaxiale AlGaIn/GaN, la densité moyenne des porteurs de charge (n_s) est de l'ordre de $10^{13} cm^{-2}$ [124].

2. Protocole expérimental

2.1. Fabrication des capacités MOS-HEMT

Afin de s'affranchir d'une électrode face arrière du fait de la présence d'un substrat isolant électrique et de l'empilement des couches constituant le socle/couche tampon de la zone active de l'hétérostructure AlGaIn/GaN, nous avons opté pour des contacts redresseurs MOS-HEMT planaires disposés sur le même niveau et définissant deux capacités parallèles. La surface de chaque capacité est définie de telle sorte que celle de l'électrode centrale (C_1) est considérablement plus petite que celle de l'autre (C_2), c'est-à-dire que C_2 est largement supérieure à C_1 . La capacité totale est donc donnée par la formule suivante :

² Cette méthode n'est pas applicable aux pièges profonds et particulièrement aux nitrures à large bande interdite.

$$C_{tot} = \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)^{-1} \quad (\text{VI-1})$$

$$C_{tot} \approx C_1 \quad (\text{VI-2})$$

Ainsi, la capacité à déterminer est obtenue au moyen d'un procédé technologique simple à un niveau de métallisation comme illustré sur la [Figure VI.5](#).

Les étapes de fabrication se déroulent comme suit : les deux premières étapes (1 et 2) se composent de la gravure de la couche de cap SiN suivie du nettoyage de la surface de la couche barrière AlGaN. L'étape de gravure est définie selon divers procédés détaillés dans les [Chapitres III et IV](#). L'étape de nettoyage chimique est décrite et étudiée dans le [Chapitre V](#). Elle est constituée d'un procédé multi-étape qui débute par l'utilisation de solvants organiques (acétone et IPA), suivi d'un traitement successif au KOH et HCl et se termine par un rinçage à l'eau désionisée.

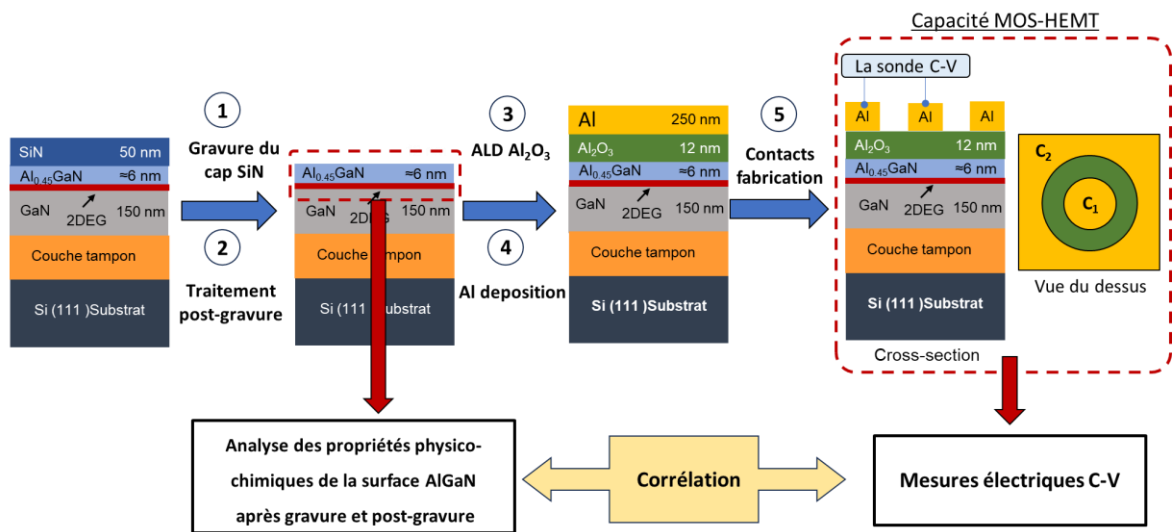


Figure VI.5 : Schéma de fabrication d'une capacité MOS-HEMT type.

La troisième étape consiste à déposer une couche diélectrique sur la surface de la couche barrière AlGaN nettoyée. L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) est choisi comme isolant de grille et déposée par la méthode de dépôt couche atomique par couche atomique (ALD thermique). La couche Al₂O₃ a été déposée dans le réacteur FlexAL de *Oxford Instruments*. Ce procédé de dépôt conforme consiste en plusieurs cycles successifs d'injections pulsées de TMA (Triméthylaluminium) utilisé comme précurseur suivi d'une étape d'oxydation par H₂O en phase vapeur à 300°C.

La quatrième étape correspond à réaliser un dépôt métallique par évaporation d'une couche d'aluminium sur la surface du diélectrique Al_2O_3 . Le dépôt de métal Al (250 nm) a été réalisé par évaporation par faisceau d'électrons sous vide ($\leq 10^{-6}$ mbar) à l'aide d'un équipement MEB550 de PLASSYS.

La cinquième et dernière étape est consacrée à la définition des contacts électriques obtenus par photolithographie et gravure humide de la couche métallique par la voie humide (en utilisant la solution chimique « *Al etch* » de Fujifilm).

Le diamètre d'une capacité circulaire C_1 est de 200 μm et la distance entre capacités (C_1 et C_2) est de 20 μm , comme illustré sur la [Figure VI.6](#) avec une image obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une capacité MOS-HEMT fabriquée. Il convient de noter que différentes distances entre capacités ont été testées afin de déterminer l'impact des capacités parasites ou de bords. Cependant, selon les mesures C-V effectuées (non présentées ici), l'impact de ces capacités parasites sur les capacités mesurées est négligeable.

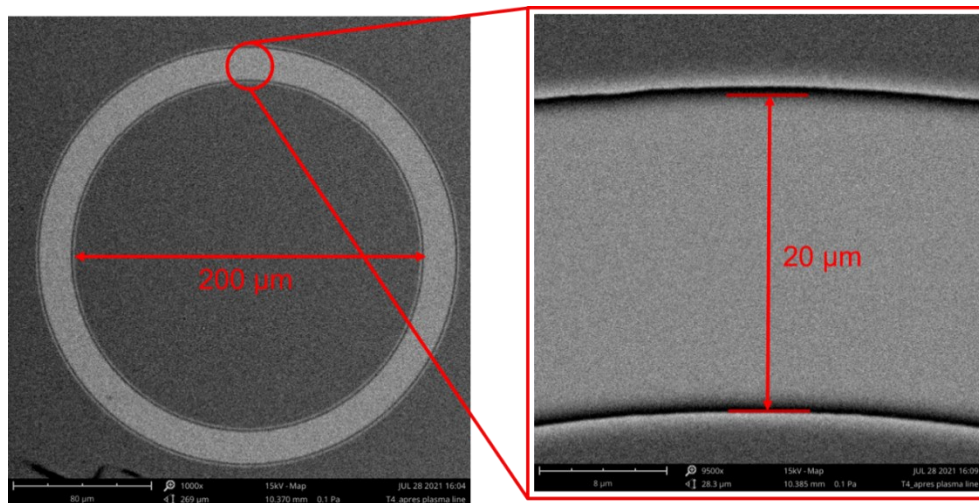


Figure VI.6 : Exemple de vue de dessus d'une capacité MOS-HEMT prise au microscope électronique à balayage (MEB).

2.2. Mesures C-V des capacités MOS-HEMT

Toutes les mesures C-V et G-V ont été réalisées avec un analyseur Agilent B1500A, sous une excitation d'amplitude de 15 mV avec le pas de 10 mV et de fréquence variable de 10 kHz à 1 MHz. Pour chaque échantillon, ces mesures ont été effectuées après leur fabrication. Cependant, les résultats obtenus n'étaient pas représentatifs du fait de l'instabilité des composants. Pour y remédier, nous avons soumis chaque échantillon à un

recuit rapide à 420°C sous azote pendant 40 minutes. Il est important de souligner qu'il est nécessaire, même après ce recuit, de répéter plusieurs fois les mesures C-V (jusqu'à 10 fois) pour obtenir une stabilisation satisfaisante de l'échantillon.

2.3. Caractérisation C-V et G-V des capacités MOS-HEMT de référence

La Figure VI.7 présente les caractéristiques C-V et G-V de structures MOS-HEMT fabriquées à partir de l'échantillon de référence (couche cap SiN gravée par voie humide au BOE). Les mesures C-V et G-V ont été effectués avec une variation de la tension de 0 V à -10 V, avant de revenir à 0 V.

Comme nous pouvons voir sur la Figure VI.7, la capacité de référence montre une modulation nette du potentiel de surface. Cette modulation révèle clairement les régions d'accumulation, de déplétion et de déplétion profonde. La capacité à 0 V correspond aux deux capacités en série relatives au semi-conducteur en accumulation et à la couche d'oxyde (tel que mentionné sur le graphe C_{MOS}) et vaut 350 nF/cm². Son augmentation en accumulation révèle une légère fuite de courant.

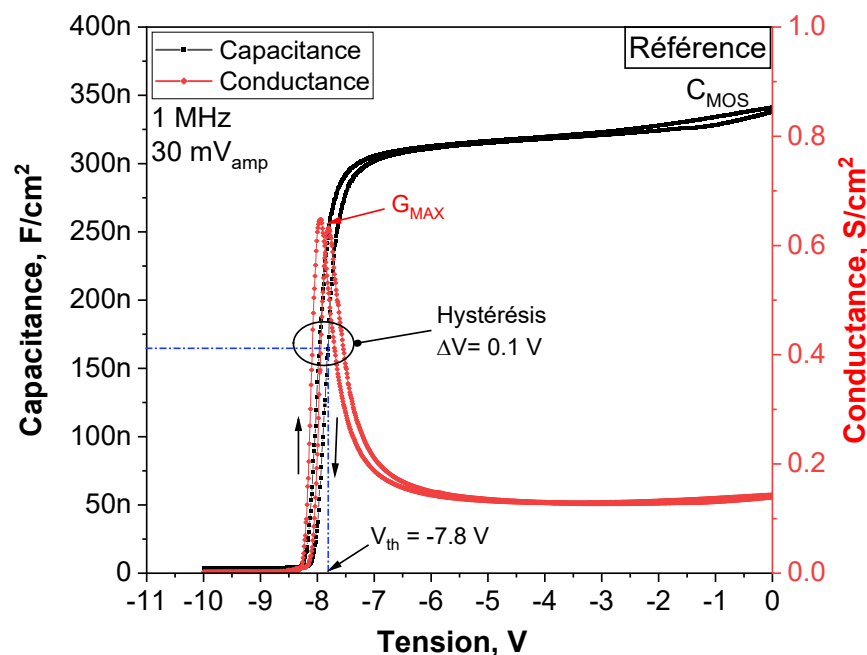


Figure VI.7 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT de référence, mesuré à 1MHz.

La tension de seuil (V_{th}) est estimée à -7,8 V et est associée à une hystérésis (ΔV) de 100 mV qui tourne dans le sens horaire. L'origine de cette hystérésis peut être attribuée à des électrons piégés dans la couche d'oxyde ou à l'interface oxyde-semiconducteur. Au voisinage

de la tension de seuil, l'allure abrupte de la courbe C-V ne présente ni étirement, ni autres types d'aberrations. Comme montré sur la [Figure VI.7](#), la conductance est quasi-nulle ($0,002 \text{ S/cm}^2$) dans la zone de déplétion profonde et présente un comportement conforme à une capacité fonctionnelle avec une conductance résiduelle de $0,18 \text{ S/cm}^2$ dans la zone d'accumulation.

La [Figure VI.8](#) présente les mesures (a) C-V et (b) G-V effectuées à différentes fréquences, allant de 1 MHz à 10 kHz pour l'échantillon de référence. La [Figure VI.8 \(a\)](#) met clairement en évidence qu'une modulation nette du potentiel de surface se produit pour la capacité de référence, quelle que soit la fréquence utilisée. Par ailleurs, aucune dispersion significative en fonction de la fréquence n'est observée dans la fenêtre de 10 kHz jusqu'à 500 kHz. Les courbes G-V-F, illustrées à la [Figure VI.8 \(b\)](#), montrent un comportement type où la conductance baisse quand la fréquence diminue, sans dispersion particulière. Cette capacité de référence présente donc une bonne « qualité » à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaIn}$ et relativement peu de pièges actifs électriquement.

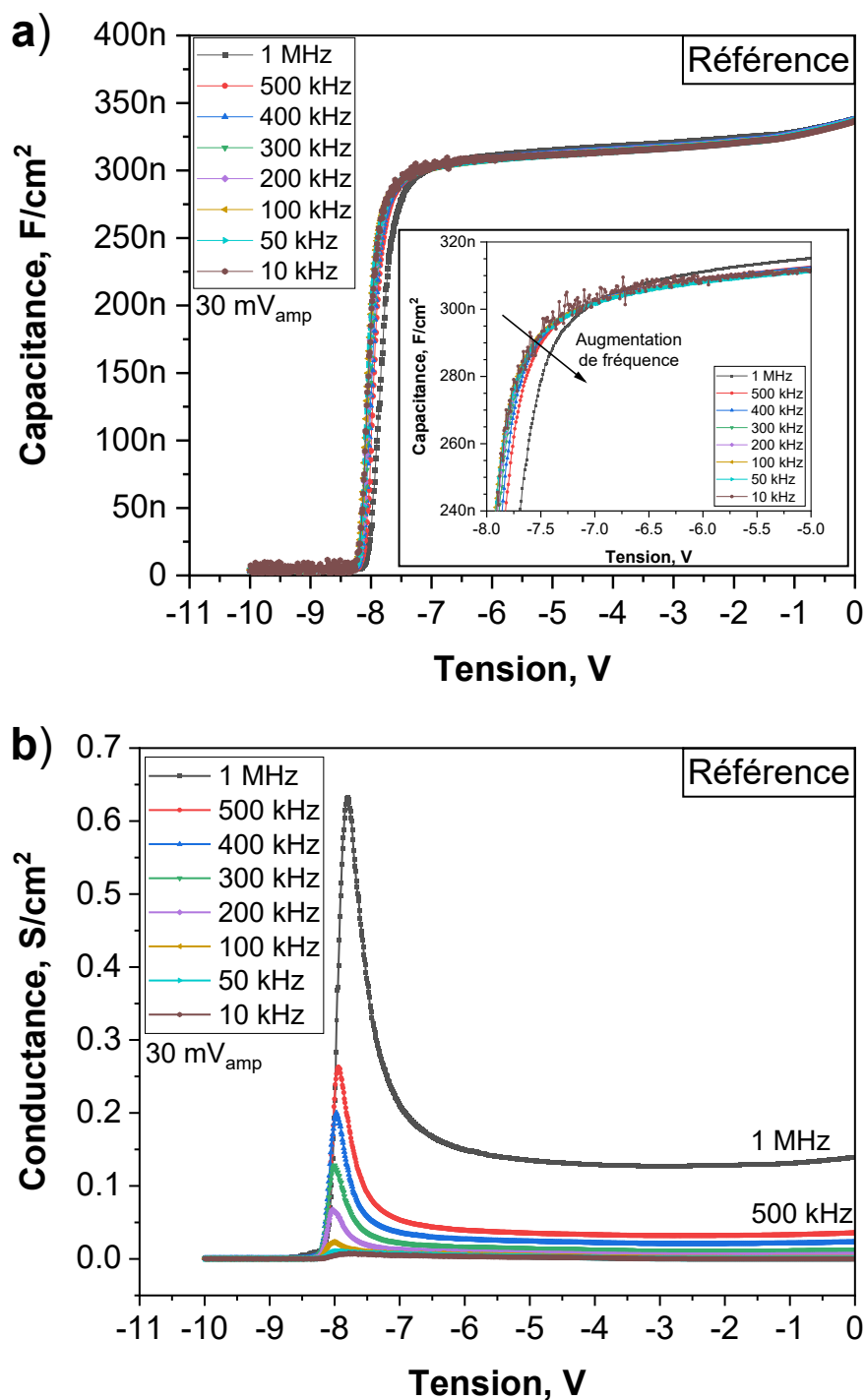


Figure VI.8 : (a) Mesures de la capacité ($C-V$) et (b) et la conductance ($G-V$), en fonction de la fréquence, pour un capacité MOS-HEMT de référence.

La Figure VI.9 montre la densité de courant de fuite J_L de la capacité MOS-HEMT de référence, en fonction de la polarisation appliquée. La densité de courant est quasi-invariable autour de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'intervalle $(-6 - 0) \text{ V}$ et montre une fuite significative

jusqu'à 5 mA/cm² en dessous de -6 V. Ce comportement pourrait suggérer que le mécanisme du courant de fuite est intrinsèque à l'hétérostructure AlGaN/GaN en volume.

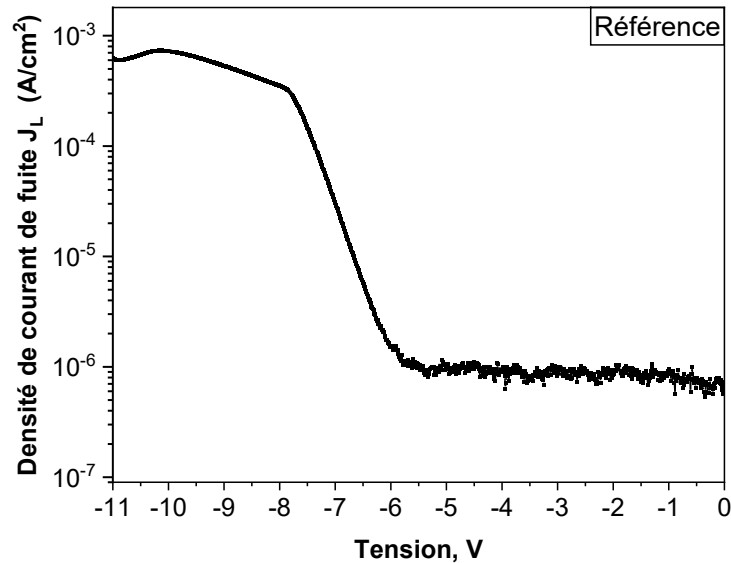


Figure VI.9 : Densité de courant de fuite J_L (A/cm²) en fonction de la polarisation électrique appliquée (V) sur la capacité MOS-HEMT de référence.

Le [Tableau VI-1](#) synthétise les résultats obtenus pour le capacité MOS-HEMT de référence analysée. En utilisant les formules [\(VI-6\)](#) et [\(VI-7\)](#), nous avons déterminé la densité d'électrons (n_s) dans le canal 2DEG, ainsi que la densité d'états de surface pour notre capacité de référence. Comme le montre le tableau, la n_s est de $1,54 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, une valeur caractéristique pour ce type d'hétérostructure [124] et similaire à celle obtenue avec la simulation 1D Schrödinger-Poisson (cf. [Figure I.7, Chapitre I](#)). Par ailleurs, la densité d'états d'interface (D_{it}) calculée s'établit à $4,13 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, une valeur également typique pour cette configuration [125].

Tableau VI-1 : Résumé des différents paramètres extraits à partir des mesures C-V et G-V de la capacité MOS-HEMT de référence.

| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10^{13} cm^{-2}) | Densité d'états de surface D_{it} ($10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |

3. Impact de différents procédés de gravure standard du SiN

3.1. Gravure par plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à haute énergie ionique

La [Figure VI.10](#) présente les mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT suite à la gravure du SiN par deux types de plasma à haute énergie ionique (260 eV) : (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar. Dans le cas du plasma SF₆/Ar, un "ancrage" du niveau de Fermi est observé. Ce phénomène se présente dans les semi-conducteurs lorsque le niveau de Fermi reste fixe en surface malgré la modulation de la tension appliquée sur l'électrode de commande. La cause est toujours associée à un degré significatif d'endommagement de la structure en surface/interface, laquelle est probablement induite dans ce cas par le bombardement ionique. Il est important de noter qu'après des analyses physico-chimiques, réalisées dans ces conditions et détaillées au [Chapitre III](#), une dégradation significative de la surface de l'AlGaN a été révélée immédiatement après gravure. Cette dégradation est notable notamment en termes de stœchiométrie, avec une déplétion importante en azote, et de composition chimique de la surface, caractérisée par la formation d'une couche modifiée d'AlGaNF_x d'environ 1,5 nm d'épaisseur. On observe également un changement dans la position des niveaux de Fermi ($E_F - E_{VBM}$). Malgré une élimination complète de la couche modifiée (ce qui induit le retrait de 1,5 nm de la couche AlGaN) et la restauration des niveaux de Fermi après le nettoyage post-gravure, comme mentionné au [Chapitre V](#), une restauration complète n'a pas été obtenue, particulièrement en ce qui concerne la déplétion de la surface en azote.

Dans le cas du plasma CHF₃/CF₄/Ar, le comportement électrique de la capacité MOS-HEMT montre une modulation du potentiel de surface, ainsi qu'un décalage de la tension de seuil V_{th} de 5-6V (de -7,8V à -2,3 V/-1,6V). Notons également une augmentation significative du décalage en tension de l'hystérésis (défini à $C_{MOS}/2$) de 100 mV à 730 mV/1V, ainsi que de son sens de rotation. Cet important décalage des caractéristiques C-V est induit par une dégradation de l'interface Al₂O₃/AlGaN laquelle s'accompagne d'une réduction drastique de la densité d'électrons n_s dans le canal ($3,8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Il convient de rappeler que ce comportement coïncide avec la réduction de l'épaisseur (autour de 1,5 nm) et la dégradation de la couche barrière AlGaN (notamment la déplétion en azote) et faible changement de niveaux de Fermi ($E_F - E_{VBM}$), observées après l'étape de gravure, suivie de l'étape de nettoyage post-gravure, comme illustré dans les [Chapitres III](#) et [V](#). Notons

également que ces dégradations, de la surface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}$ et/ou au niveau du gaz d'électrons à l'interface AlGaN/GaN , sont irréversibles car ce comportement reste inchangé même après plusieurs tentatives de réparations par recuits successifs.

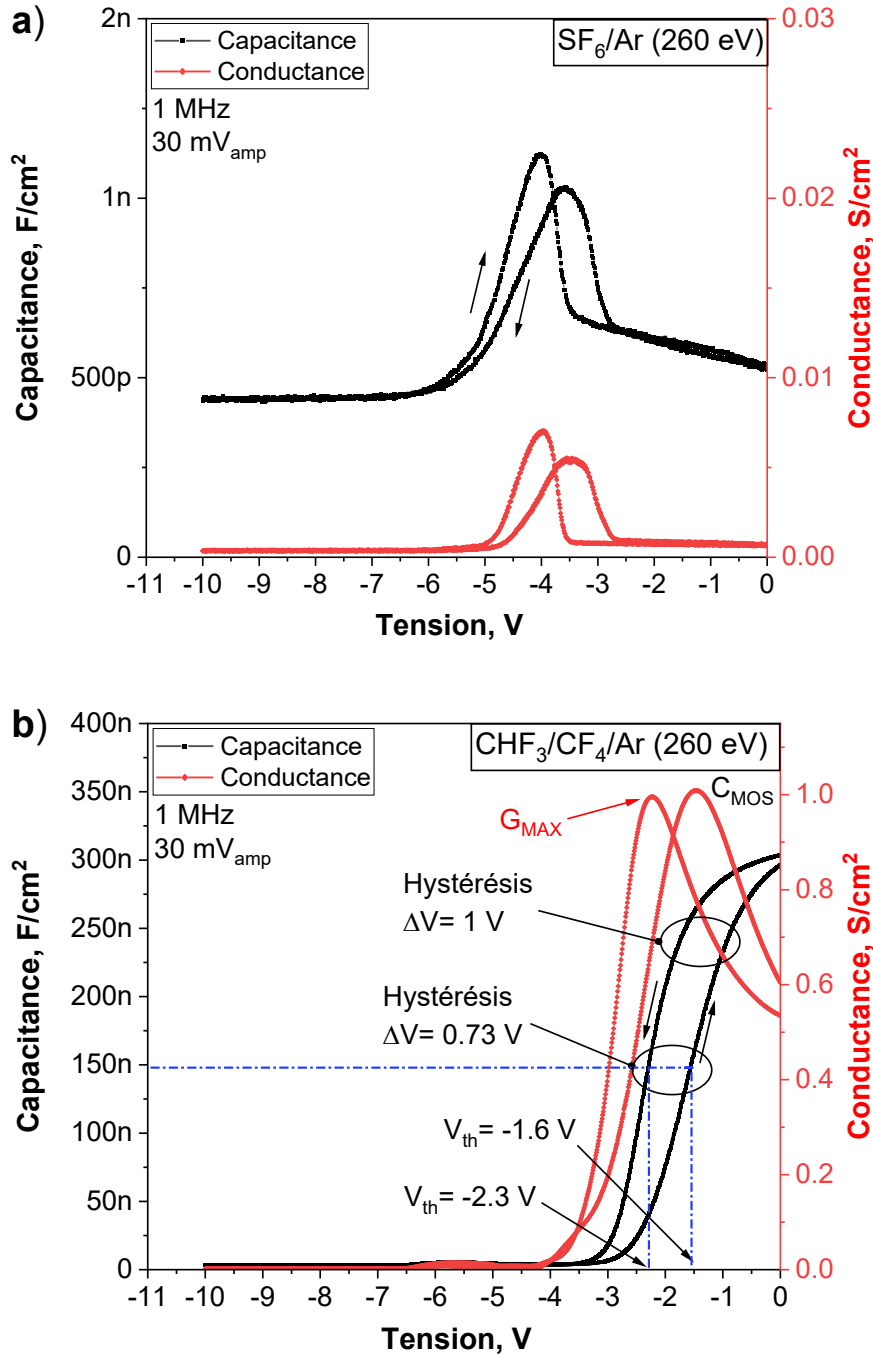


Figure VI.10 : Mesures de la capacité ($C-V$) et la conductance ($G-V$), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma (a) SF_6/Ar et (b) $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$, à haute énergie ionique (260 eV).

De surcroît, les résultats du Chapitre V ont mis en évidence qu'après l'étape de nettoyage, la surface d'AlGaN traitée par le procédé SF_6/Ar montre une déplétion en azote

(N) plus prononcée par rapport à celle traitée avec le procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ (cf. [Figure V.3](#), [Chapitre V](#)). Cette particularité pourrait expliquer l'ancrage des niveaux de Fermi qui est observé dans le cas du plasma SF_6/Ar .

La [Figure VI.11](#) présente les mesures (a) C-V et (b) G-V réalisées sur une capacité MOS-HEMT (après gravure de SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à haute énergie ionique (260 eV) à différentes fréquences de 1 MHz à 10 kHz. La [Figure VI.11](#) (a) montre que la modulation du potentiel de surface est effective quelle que soit la fréquence d'excitation, avec une dispersion significative due à la densité de pièges actifs notamment lorsque la fréquence diminue. Ceci peut être observée avec un shift de la tension de seuil vers les tensions négatives élevées (de -2 à -4 V) associées à une pente plus abrupte lorsque la fréquence diminue. Relevons également que les basses fréquences permettent d'observer l'activation de pièges laquelle révèle une capacité supplémentaire observable autour de -6 V. Les courbes de conductance confirment ce même comportement.

Ces résultats, lorsqu'on les compare à ceux de l'échantillon de référence, démontrent que les gravures fluorées (SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$) du SiN à haute énergie ionique ont un impact significatif et irréversible sur les défauts formés en surface et à l'interface.

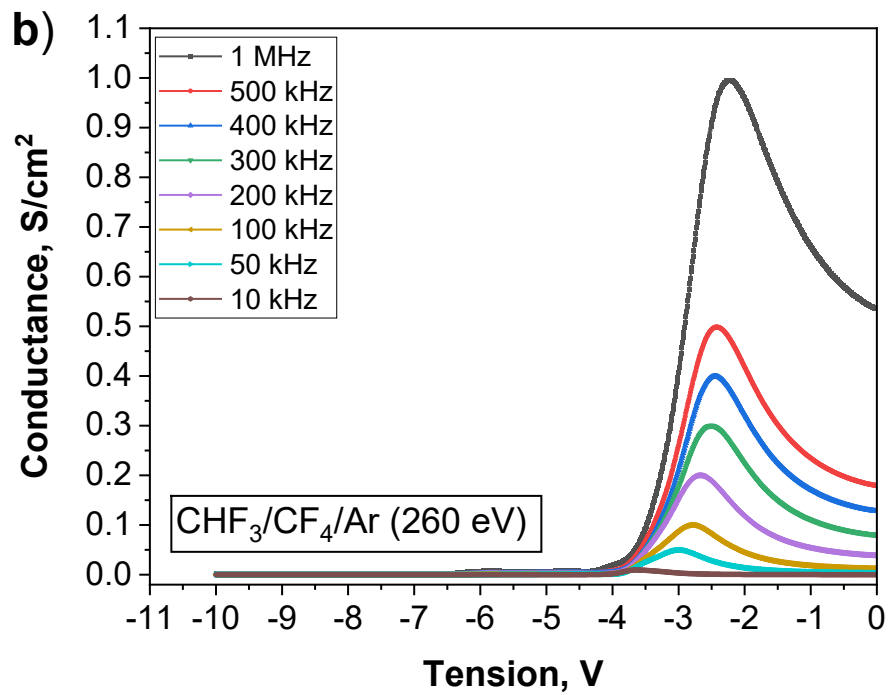
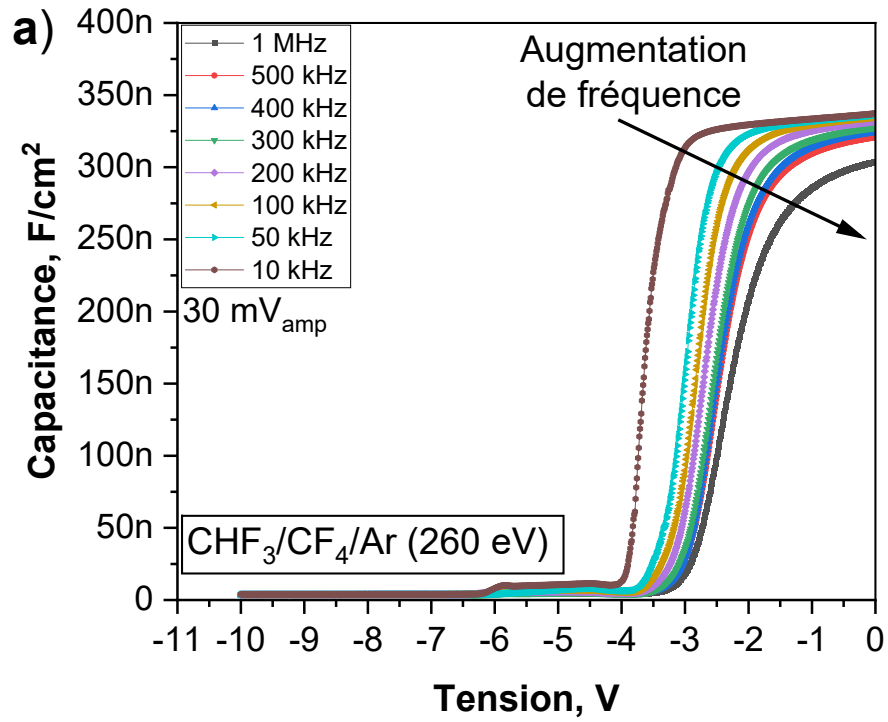


Figure VI.11 : Mesures (a) C-V et (b) G-V en fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par plasma CHF₃/CF₄/Ar à haute (260 eV) énergie ionique.

3.2. Gravure par plasma SF₆/Ar et CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique

La

Figure VI.12 présente les caractéristiques (C-V) et (G-V) mesurées pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV).

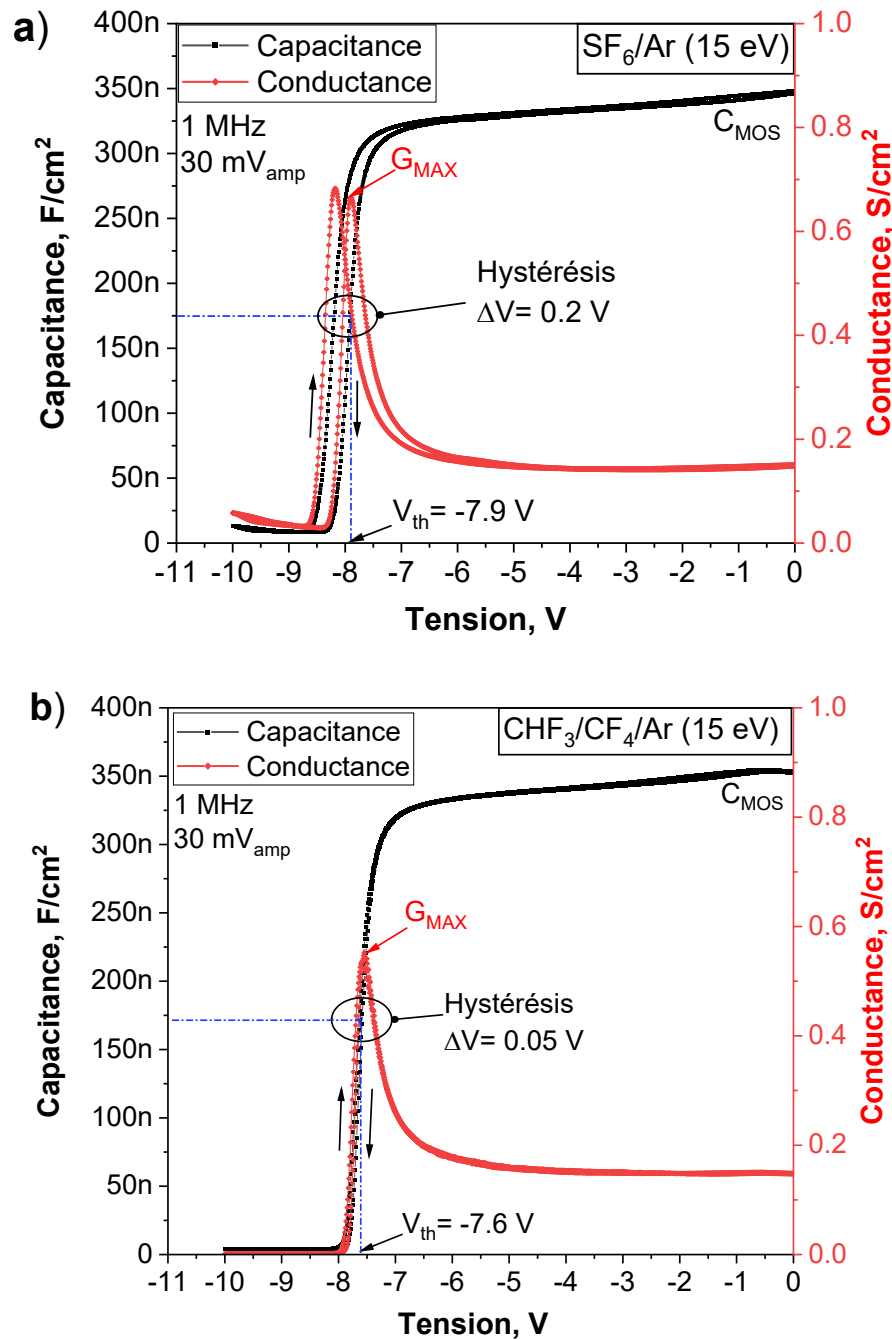


Figure VI.12 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN au plasma : (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV).

Ces deux traitements de gravure permettent une modulation efficace du potentiel de surface avec une tension de seuil (V_{TH}) de -7,9 V (similaire à l'échantillon de référence) avec SF₆/Ar vs -7,6 V avec CHF₃/CF₄/Ar. La capacité C_{MOS} en accumulation est invariable autour de 350 nF/cm². Notons cependant que le traitement avec SF₆/Ar présente une légèrement plus grande hystérésis horaire (ΔV) autour de 0,2 V, ce qui n'est pas du tout le cas avec le plasma CHF₃/CF₄/Ar, comparativement à l'échantillon de référence.

La [Figure VI.13](#) présente les mesures de capacitance (C-V) réalisées à différentes fréquences de 1 MHz à 10 kHz, sur un capacité MOS-HEMT dont la couche cap SiN est gravée au plasma (a) SF₆/Ar et (b) CHF₃/CF₄/Ar, à basse énergie ionique (15 eV). Dans les deux cas, aucune dispersion n'est observée en fonction de la fréquence, ce qui témoigne de l'impact négligeable de la technique de gravure sur la formation de défauts/pièges en surface de AlGa_{0.3}N et à l'interface Al₂O₃/AlGa_{0.3}N.

Toutefois, dans le cas de l'utilisation d'un plasma SF₆/Ar, la zone de déplétion profonde (<-8V) exhibe une capacité parasite supplémentaire due à l'activation de pièges à basse fréquence. Sur la base de ces résultats, l'utilisation d'un plasma à basse énergie ionique montre une très nette moindre dégradation de la couche barrière AlGa_{0.3}N comparé à des plasmas fluorés énergétiques. Et particulièrement, l'utilisation d'un plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique, se révèle être un procédé de choix pour réaliser la gravure souhaitée. Ce dernier est d'autant plus bénéfique qu'il introduit une hystérésis en tension et une dispersion fréquentielle à peine perceptibles, surpassant même les caractéristiques de l'échantillon de référence.

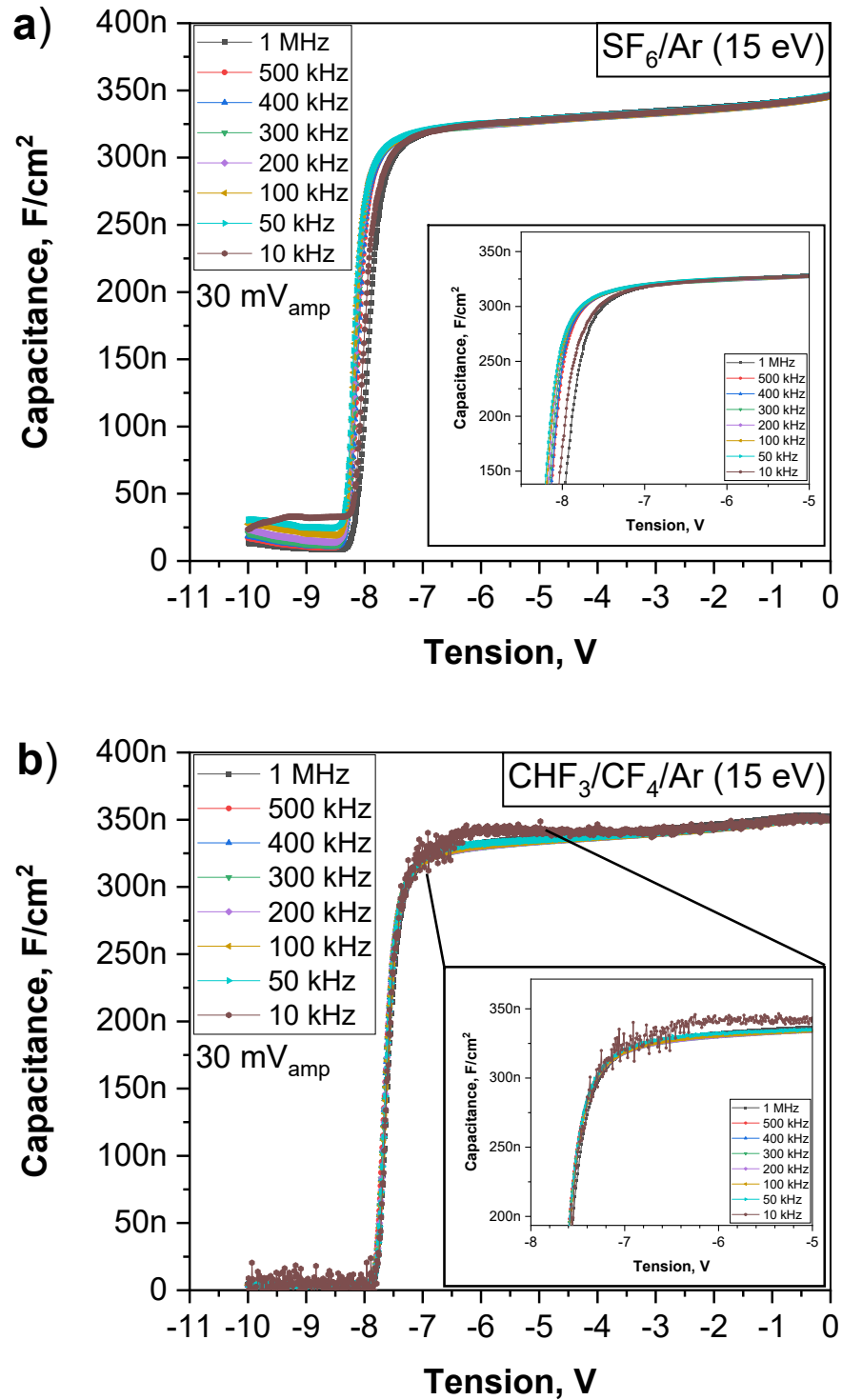


Figure VI.13 : Mesures de la capacité (C - V) du MOS-HEMT GaN en fonction de la fréquence, après gravure du SiN par le plasma (a) SF_6/Ar et (b) $CHF_3/CF_4/Ar$, à basse énergie ionique (15 eV).

Comme il a été présenté dans le [Chapitre I](#), les transistors HEMT à base de GaN sont extrêmement sensibles aux variations de l'épaisseur, de la stœchiométrie, ainsi qu'à la

présence de contaminants dans la couche barrière AlGaN. En effet, des variations dans le profil de concentration entraînent des modifications dans la polarisation spontanée et piézoélectrique au sein de la couche AlGaN. De plus, les contaminants peuvent jouer un rôle en tant que dopants, ou agir comme des charges fixes ou mobiles (cf. [Chapitre I](#)). Afin d'approfondir la compréhension des effets de la gravure à base de CHF₃/CF₄/Ar sur les propriétés électriques, une analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (TOF-SIMS) (cf. [Chapitre II](#)) est réalisée sur différents échantillons juste après l'étape de dépôt ALD (correspondant à la troisième étape comme illustrée sur la [Figure VI.5](#)). Trois échantillons sont ainsi analysés : un échantillon de référence (gravé au BOE) et deux autres échantillons gravés avec le plasma CHF₃/CF₄/Ar, à haute et basse énergie ionique (260 eV et 15 eV).

La [Figure VI.14](#) représente la reconstruction des profils de concentration en fonction de la profondeur pour différents ions : Ga⁺, Al⁺, AlGaNCs²⁺ (pour évaluer plus précisément l'épaisseur de la couche AlGaN). Ces reconstructions, notamment avec Ga⁺ et AlGaNCs²⁺, permettent de déterminer les interfaces Al₂O₃/AlGaN et AlGaN/GaN, ce qui nous permet de déduire l'épaisseur de la couche barrière AlGaN pour les trois échantillons. Selon ces résultats, pour l'échantillon de référence, la couche barrière AlGaN a une épaisseur approximative de 10 nm et est constituée de deux sous-couches : la première, du côté Al₂O₃, est riche en aluminium et a une épaisseur d'environ 4,1 nm ; la seconde, située à l'interface entre la première sous-couche et le canal GaN, présente une teneur en aluminium qui diminue graduellement. De plus, une diminution de l'épaisseur de la couche AlGaN est observée pour les échantillons après la gravure, suivie par l'étape de nettoyage post-gravure, qui est de 0,8 et 1,5 nm pour le plasma à basse et haute énergie ionique, respectivement. Ceci est conforme aux analyses TEM du [Chapitre V](#) (le plasma à haute énergie, suivi par le nettoyage, induit une couche modifiée plus épaisse après gravure). Il est également important de noter que la couche AlGaN n'est pas homogène pour aucun des trois échantillons.

En ce qui concerne la reconstruction du profil de concentration des ions Cs₂F⁺, une quantité non négligeable de fluor est observée dans la couche d'oxyde, provenant du réacteur de dépôt ALD. De plus, trois pics de fluor sont clairement identifiés : le premier est situé à la surface de Al₂O₃, le second à l'interface Al₂O₃/AlGaN et le troisième dans le volume de la couche barrière AlGaN. Les deux premiers pics sont attribués à une contamination environnementale, tandis que le troisième pic, dans le cas de la gravure plasma, est associé

à l'implantation des ions de fluor. Notons toutefois que pour les deux échantillons traités par plasma, la concentration en fluor est plus élevée dans la couche d' Al_2O_3 que dans l'échantillon de référence. De plus, la concentration de fluor dans le volume de la couche AlGaN est supérieure de plus d'un ordre de grandeur pour l'échantillon gravé par le plasma à haute énergie ionique par rapport à l'échantillon de référence. Ces résultats laissent penser qu'une partie du fluor de la couche barrière a diffusé après l'étape finale de recuit dans l' Al_2O_3 . Ainsi, malgré l'étape de nettoyage, la couche d'AlGaN contient du fluor notamment dans le cas où le SiN a été gravé par le procédé avec de fortes énergies ioniques. Malheureusement, ni l'étape de nettoyage post-gravure, ni les recuits successifs ne parviennent à restaurer complètement la couche AlGaN.

De plus, il est important de noter que le plasma à haute énergie ionique induit également une oxydation plus prononcée de la couche AlGaN.

En conclusion, la gravure à haute énergie ionique (260 eV) induit des modifications irréversibles sur la couche AlGaN. Ces modifications se traduisent par un changement dans la composition chimique de l'AlGaN avec une augmentation significative des impuretés en fluor et une oxydation accrue. Lors de la gravure à haute énergie ionique, les modifications des profils de concentration en aluminium entraînent un nouveau gradient de concentration, affectant ainsi le champ de polarisation (tant spontanée que piézoélectrique) interne à la couche barrière AlGaN. En conséquence, on observe une diminution de la densité d'électrons dans le gaz 2DEG et du potentiel de surface, influençant ainsi la tension de seuil V_{th} (déplacement vers les valeurs positives) et les performances électriques du dispositif. De plus, l'implantation de fluor induit également un décalage de la tension de seuil vers des valeurs plus positives, dû à la déplétion d'électrons de 2DEG [46] et augmente également l'hystérésis due à la création de charges mobiles

En revanche, la gravure à basse énergie ionique (15 eV) présente des résultats similaires à ceux de l'échantillon de référence en termes de profils de concentration, à l'exception d'une légère réduction de l'épaisseur de la couche barrière. Ceci est en corrélation avec les résultats électriques obtenus.

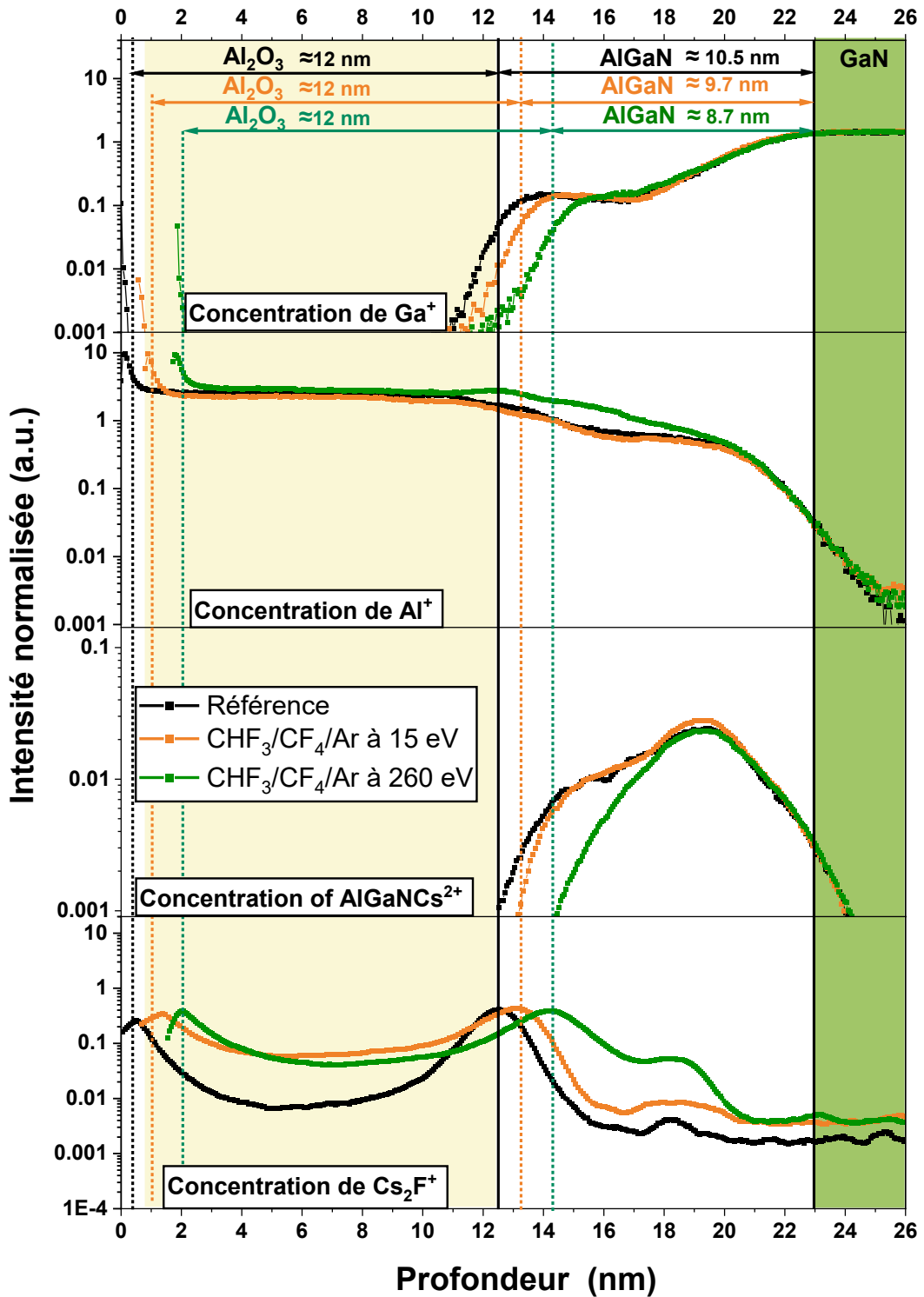


Figure VI.14 : Reconstruction du profil de concentration des ions Ga^+ , Al^+ , AlGaNCS_2^{2+} , Cs_2F^+ , extraite des caractérisations TOF-SIMS de l'hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$, en fonction du procédé de gravure de la couche cap SiN .

Tous les échantillons de cette section ont subi un nettoyage post-gravure qui consistait en une combinaison successive de solutions d'acétone, IPA, KOH et HCl. Cependant, les résultats du [Chapitre V](#) montrent peu de différences entre ce type de procédé de nettoyage et celui utilisant uniquement le KOH. L'impact de ces deux procédés de nettoyage chimique est étudié sur le comportement électrique d'une capacité réalisée après gravure au plasma CHF₃/CF₄/Ar à faible énergie ionique.

Comme présenté sur la [Figure VI.15](#), le nettoyage au KOH seul permet une modulation efficace du potentiel de surface, avec une tension de seuil (V_{th}) de -7,2 V, soit un décalage de + 0,6 V par rapport à l'échantillon de référence. Une hystérésis est observée dans le sens horaire, associé à un écart en tension maximale (ΔV) de 50 mV. Notons cependant que le traitement au KOH seul induit une diminution de la capacité C_{MOS} en accumulation, atteignant approximativement 300 nF/cm².

Des mesures C-V en fréquence ont été réalisées sur cet échantillon (non présentées ici) et n'ont révélé aucune dispersion significative / activation de pièges observable.

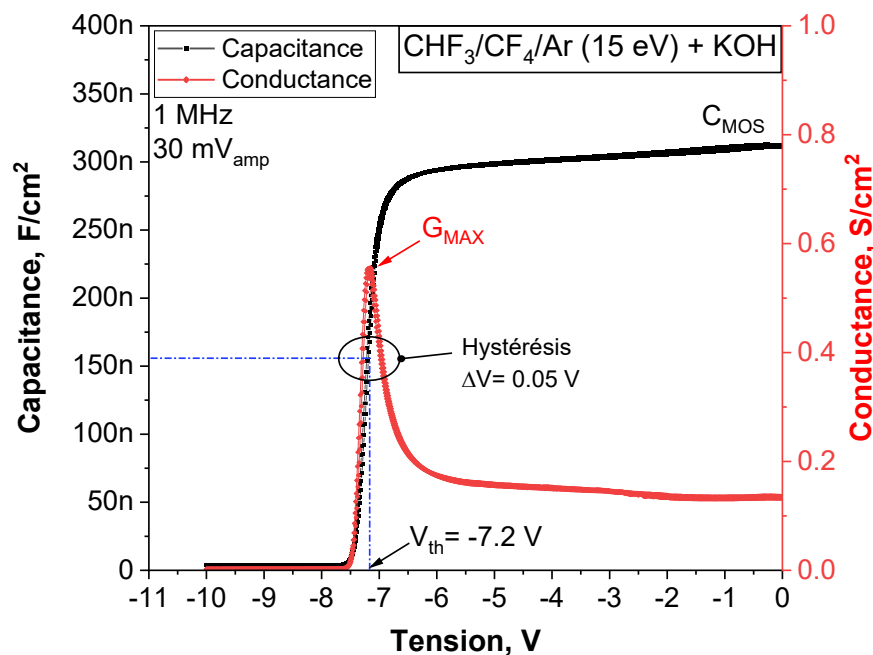


Figure VI.15 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV), suivi par l'étape de nettoyage humide KOH.

3.3.Résumé

Le **Tableau VI-2** synthétise les caractéristiques électriques extraites à partir des mesures C-V. Il apparaît que la densité d'états d'interface (D_{it}) est modérée et invariable pour l'ensemble des échantillons. Cette constatation suggère deux hypothèses : d'une part, la méthode de calcul de D_{it} pourrait ne pas être appropriée ; d'autre part, l'impact de l'étape de gravure/nettoyage pourrait être négligeable compte tenu des valeurs de D_{it} initialement élevée.

L'analyse de ces résultats révèle que la gravure par plasma à haute énergie ionique engendre des endommagements plus marqués, lesquels se répercutent sur les propriétés électriques de la couche barrière AlGaIn. Ces effets sont encore plus prononcés avec le plasma SF₆/Ar jusqu'à l'ancrage du niveau de Fermi. C'est pourquoi l'adoption d'un procédé de gravure à basse énergie ionique (15 eV) est préférable, et particulièrement lorsqu'il est associé au plasma CHF₃/CF₄/Ar. De plus, en comparant les étapes de nettoyage post-gravure impliquant l'utilisation de plusieurs solutions chimiques successives à celles utilisant uniquement du KOH, les résultats observés sont similaires dans les deux cas (à l'exception d'un décalage de V_{th} de 0,4 eV vers des valeurs positives, un phénomène qui demeure inexplicable).

Tableau VI-2 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT fabriquées avec utilisation de différents procédés de gravure standard du SiN.

| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10 ¹³ cm ⁻²) | Densité d'états de surface D_{it} (10 ¹² eV ⁻¹ cm ⁻²) |
|--|------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |
| SF ₆ /Ar (260 eV) | Ancrage du niveau de Fermi | | | | |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar (260 eV) | 1,2 | -2,3 | 300 | 0,38 | 4,15 |
| SF ₆ /Ar (15 eV) | 0,2 | -7,9 | 350 | 1,62 | 4,3 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar (15 eV) | 0,05 | -7,6 | 350 | 1,58 | 4,3 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar (15 eV) Nettoyage KOH | 0,05 | -7,2 | 310 | 1,33 | 4,2 |

4. Impact du procédé de retrait de la résine par plasma O₂

Comme évoqué dans le [Chapitre III](#), le procédé de retrait de la résine photosensible (PR) par plasma O₂ (*stripping* O₂) amplifie les modifications de la couche réactive subsurface (en termes d'épaisseur, de stœchiométrie et de cristallinité) initialement induites lors de la gravure de SiN. Notons également que l'hydrogène atomique (cf. [Figure III.4](#), [Chapitre III](#)) est détecté dans le plasma lors de l'étape de *stripping* O₂ d'une plaque de Si recouverte par de la résine. Cette présence pourrait potentiellement nuire aux propriétés électriques du dispositif MOS-HEMT. Il serait donc judicieux de mieux appréhender l'impact de ce procédé.

Pour cela, les échantillons sont soumis à un procédé d'ouverture du cap SiN par le plasma CHF₃/CF₄/Ar à faible énergie ionique (15 eV/ 0 W_{bias}). Suite à cette gravure, l'échantillon traité est exposé à une étape de retrait de résine par *stripping* O₂. Deux configurations sont adoptées pour cette expérience : le premier échantillon est fixé sur un substrat de Si, tandis que le second est placé sur un substrat de Si préalablement recouvert de résine. Cette dernière configuration a pour but de simuler la présence d'hydrogène et d'autres espèces libérées lors de l'étape de *stripping* O₂. Ces traitements durent 90 secondes, (durée fixée pour éliminer entièrement la résine photosensible (PR)). Cette étape de la fabrication du dispositif MOS-HEMT se situe entre la première et la seconde étape, comme détaillé dans le schéma de la [Figure VI.5](#). Les étapes subséquentes du procédé de fabrication demeurent inchangées.

La [Figure VI.16](#) présente les caractéristiques (C-V) et (G-V) mesurées pour une capacité MOS-HEMT après gravure de SiN par plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivie par l'étape de *stripping* O₂, sans et en présence de résine photosensible (PR). Ces deux traitements de gravure permettent une modulation efficace du potentiel de surface associée respectivement à une tension de seuil (V_{th}) de -7,1 V et -7,2 V. La capacité C_{MOS} en accumulation reste invariable autour de 350 nF/cm². Notons cependant la présence d'une plus grande hystérésis dans le sens horaire associée à un écart en tension (ΔV) autour de 0,2 et 0,3 V.

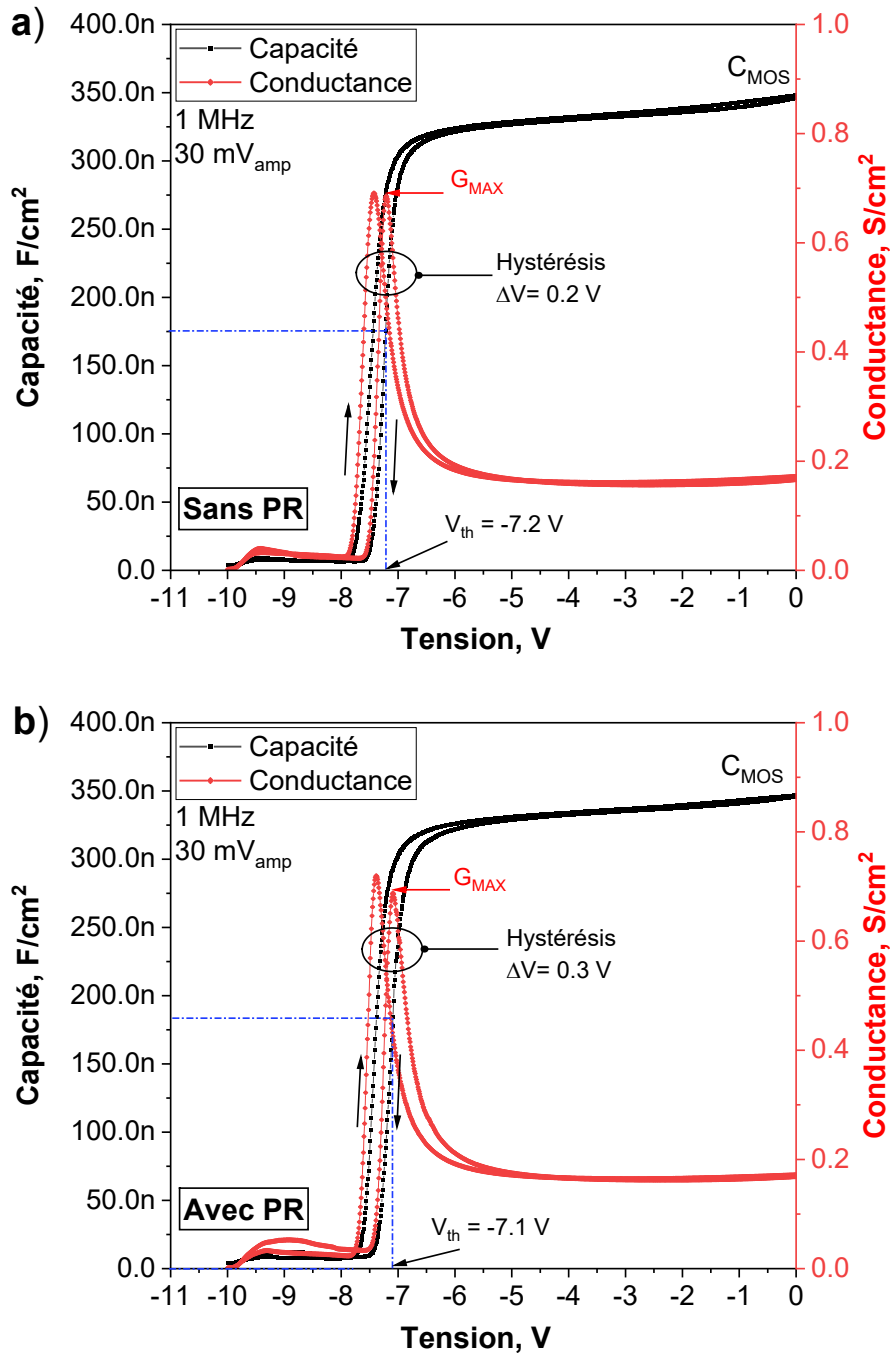


Figure VI.16 : Mesures de la capacité ($C-V$) et $G(V)$ mesurées sur une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le plasma $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique (15 eV) suivi par l'étape de stripping O_2 (a) sans et (b) en présence de la résine photosensible (PR).

La Figure VI.17 présente les mesures de capacité ($C-V$) réalisées à différentes fréquences de 1 MHz à 10 kHz, sur une capacité MOS-HEMT, après gravure et stripping O_2 , sans (Figure VI.17 (a)) et en présence (Figure VI.17 (b)) de résine photosensible (PR). Dans les deux cas, aucune dispersion significative de la tension de seuil, n'est observée en fonction de la fréquence. Cependant, lorsque l'échantillon est en présence de résine, la

moindre variation de la tension de seuil observée pourrait être attribuée à la passivation par l'hydrogène de certains pièges actifs électriquement.

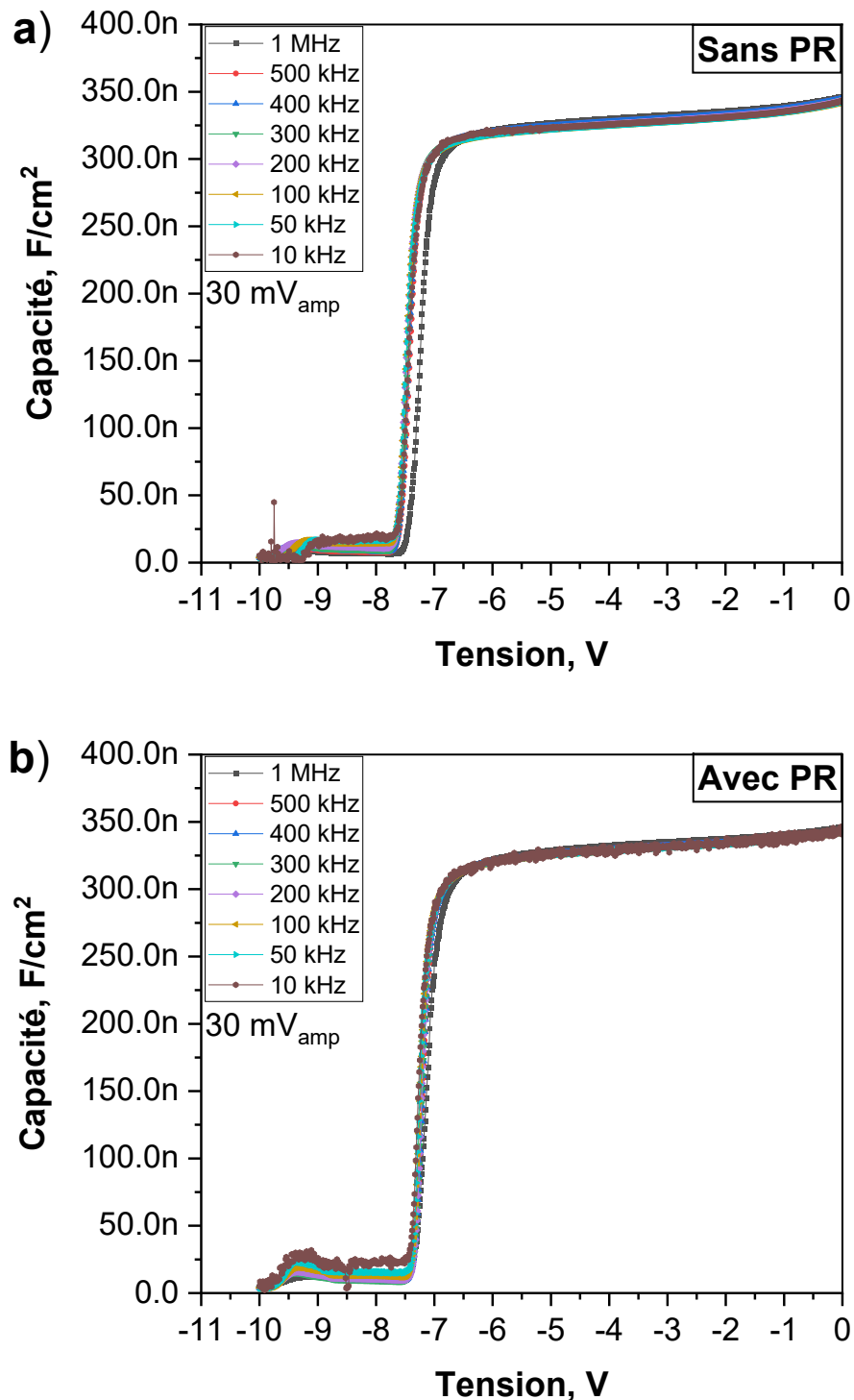


Figure VI.17 : Mesures de la capacité (C - V) et fonction de la fréquence, pour une capacité MOS-HEMT après gravure de SiN par le plasma $CHF_3/CF_4/Ar$ à basse énergie ionique (15 eV) suivi de l'étape de stripping O_2 , (a) sans et (b) avec la résine photosensible (PR).

Toutefois, l'examen de la zone de déplétion profonde révèle une capacité parasite supplémentaire observable autour de -9 V laquelle est accentuée lorsque l'échantillon est exposé à l'hydrogène. Ce comportement laisse à penser que l'hydrogène interagit avec des défauts à l'interface AlGaIn/GaN dans le 2DEG ainsi que dans le canal conducteur GaN 3D.

Le **Tableau VI-3** présente une synthèse des paramètres électriques obtenus à partir des mesures C-V. L'analyse de ces résultats révèle un impact modéré de l'étape de *stripping* O₂, ainsi que de la présence de résine photosensible (en particulier les ions d'hydrogène dans le plasma) sur l'augmentation du décalage de la tension d'hystérésis ΔV (atteignant respectivement jusqu'à 0,2 et 0,3 V). Il convient de noter qu'un décalage de V_{th} a été observé dans les deux cas, associé à une plus grande consommation de la couche barrière AlGaIn lors de l'étape de nettoyage, comme indiqué dans les chapitres III et V. Cependant, il est essentiel de souligner que la capacité exposée à l'hydrogène lors l'étapes de *stripping* O₂ montre un ancrage du niveau de Fermi immédiatement après la fabrication, ce qui n'était pas le cas pour l'échantillon ayant subi un *stripping* O₂ sans résine. Néanmoins, cet effet est entièrement atténué lors des étapes de recuit ultérieures.

Tableau VI-3 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT élaborées au moyen des procédés de gravure SiN par le plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15 eV) suivi de l'étape de stripping O₂.

| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10 ¹³ cm ⁻²) | Densité d'états de surface D_{it} (10 ¹² eV ⁻¹ cm ⁻²) |
|---|------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar (15 eV) | 0,05 | -7,6 | 350 | 1,58 | 4,3 |
| <i>Stripping</i> O ₂ , sans (PR) | 0,2 | -7,2 | 350 | 1,46 | 4,25 |
| <i>Stripping</i> O ₂ , avec (PR) | 0,3 | -7,1 | 350 | 1,47 | 4,08 |

5. Impact des rayonnements UV

La couche barrière ultra-mince AlGaIn est extrêmement sensible, en particulier lors de l'étape de gravure plasma. Cette gravure peut provoquer des dommages causés par des radicaux, des ions et des photons, chacun ayant des effets spécifiques qui s'opèrent à différentes profondeurs. Les radicaux ont une énergie limitée et n'interagissent qu'en surface. En revanche, les ions peuvent pénétrer de 0,5 nm à 10,0 nm en fonction de leur masse et de leur énergie. Quant aux photons ultraviolets, l'irradiation inhérente générée lors de la

gravure plasma peut également entraîner une dégradation significative des performances du dispositif comme l'ont démontré M. Minami [126] et H. Fukumizu [127].

En effet, les plasmas froids utilisés émettent des rayonnements de l'UV profond à l'IR. Les irradiations UV d'intérêt peuvent exciter les électrons des matériaux III-N à large bande interdite de façon réversible ou non, selon leurs énergies. La structure cristalline de la couche barrière AlGa_{0.45}N est affectée de manière irréversible pour une énergie supérieure à 9,12 eV relative à la liaison Ga-N (correspondant à la longueur d'onde λ de 135 nm).

La Figure VI.18 illustre l'expérience réalisée pour étudier l'impact de l'exposition aux UV de l'hétérostructure AlGa_{0.45}N/GaN. Pour cela, l'échantillon de référence (dont la couche de SiN est gravée chimiquement au BOE) est exposé aux mêmes UV issus du plasma de gravure CHF₃/CF₄/Ar utilisé. L'échantillon est préalablement recouvert d'un filtre MgF₂ transparent exclusivement aux photons dans la gamme 8000 nm (infrarouge) à 120 nm (EUV). Ce dernier permet également de protéger l'échantillon de tout bombardement ionique et autres radicaux présents dans le plasma, afin de limiter drastiquement toute interaction plasma/matière.

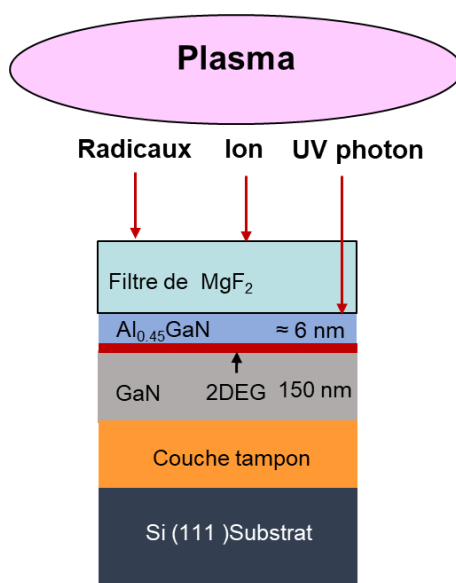


Figure VI.18 : Représentation schématique de l'exposition aux UV d'un échantillon HEMT GaN, au travers d'une fenêtre (filtre) de protection MgF₂, lors d'une gravure plasma.

L'émission optique du plasma CHF₃/CF₄/Ar est présentée dans la Figure III.3 du Chapitre III. Il est cependant important de noter que ce type de plasma peut émettre des radiations dans différentes longueurs d'ondes énergétiques (inférieures à 200 nm). Par exemple, le fluor (F) peut émettre intensément à plusieurs longueurs d'ondes inférieures à

100 nm (notamment à 60,6 nm et 95,4 nm), mais ces émissions seront bloquées par notre filtre MgF_2 . Il en va de même pour l'argon (Ar), qui peut émettre un spectre de radiations entre 48 et 106 nm, également bloquées par notre filtre. En revanche, le carbone (C) présente des lignes d'émission situées entre 120 et 200 nm.

Après l'étape d'exposition de l'échantillon au plasma au travers d'un filtre MgF_2 , le procédé de fabrication suit son cours comme décrit [Figure VI.5](#), en commençant par l'étape de nettoyage post-gravure multi-étapes.

La [Figure VI.19](#) présente les caractéristiques (C-V) et (G-V) réalisées sur une capacité MOS-HEMT après gravure de SiN par BOE et exposée aux photons UV. Ces mesures montrent que ce procédé permet une modulation efficace du potentiel de surface avec une tension de seuil (V_{th}) de -7,2 V (soit un décalage de +0,6 V par rapport à l'échantillon de référence). Une hystérésis est observée dans le sens horaire, associé à un écart en tension maximale (ΔV) de 100 mV. Il est important de noter que le traitement aux UV induit une diminution de la capacité C_{MOS} en accumulation, atteignant approximativement 325 nF/cm^2 .

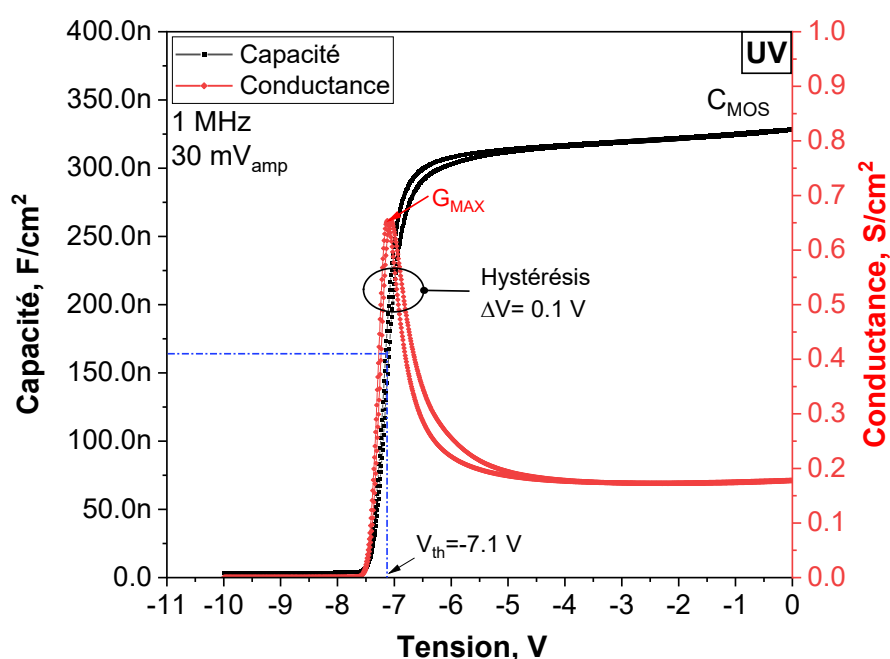


Figure VI.19 : Mesures de la capacité (C-V) et la conductance (G-V), pour d'une capacité MOS-HEMT de référence avec exposition aux photons UV.

La Figure VI.20 montre des mesures C-V à différentes fréquences réalisées sur cette capacité ainsi traitée et ne révèle pas de dispersion significative ou d'effets notoires vis à vis de l'échantillon de référence.

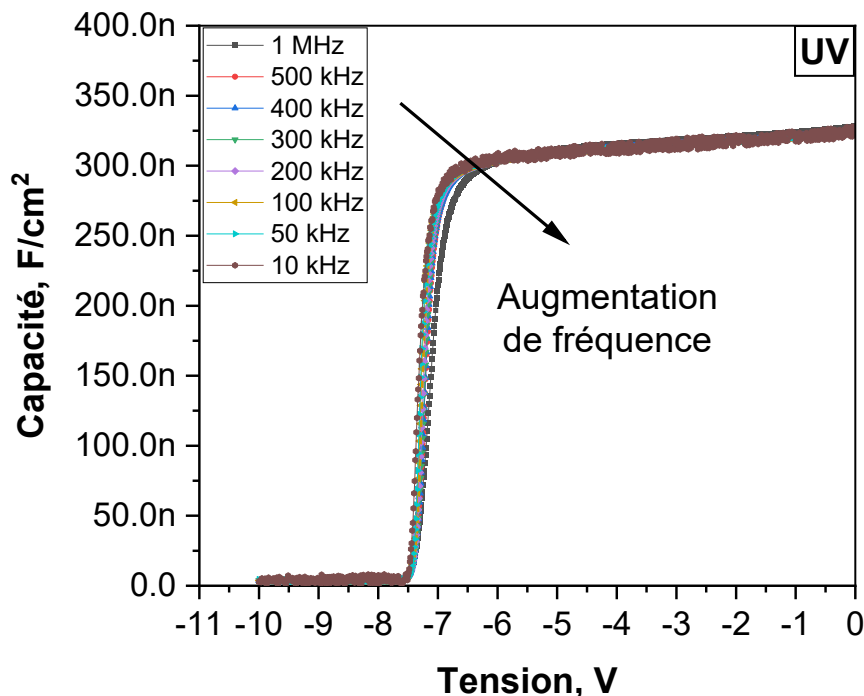


Figure VI.20 : Mesures de la capacité (C-V) et fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT de référence exposée exclusivement aux photons UV.

Le Tableau VI-4 présente une synthèse des paramètres électriques obtenus à partir des mesures C-V pour une capacité soumise à une exposition aux photons UV. L'analyse de ces données indique un décalage notable de la tension de seuil (V_{th}) de + 0,6 V.

Tableau VI-4 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V d'une capacité MOS-HEMT de référence, sans et avec exposition aux photons UV.

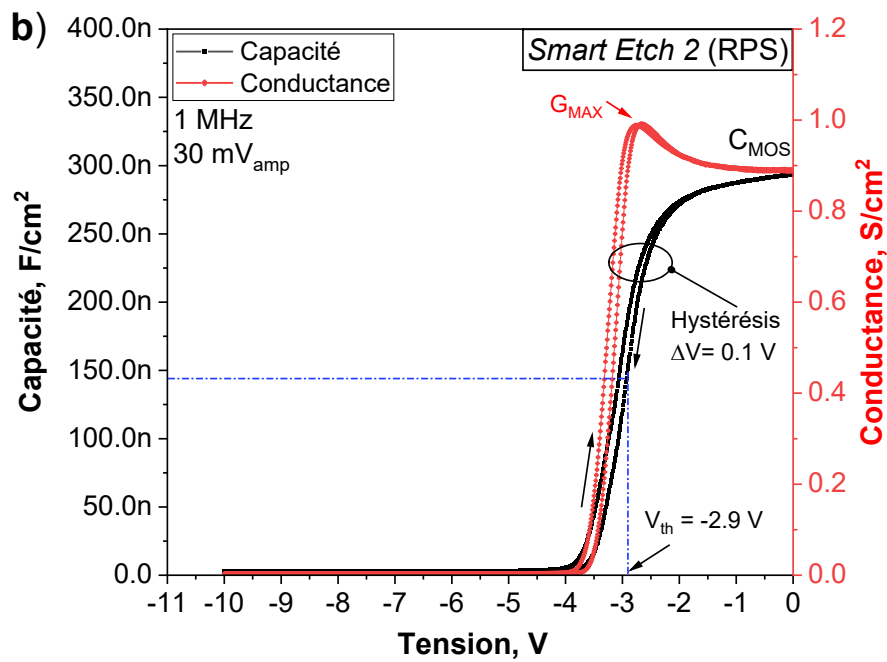
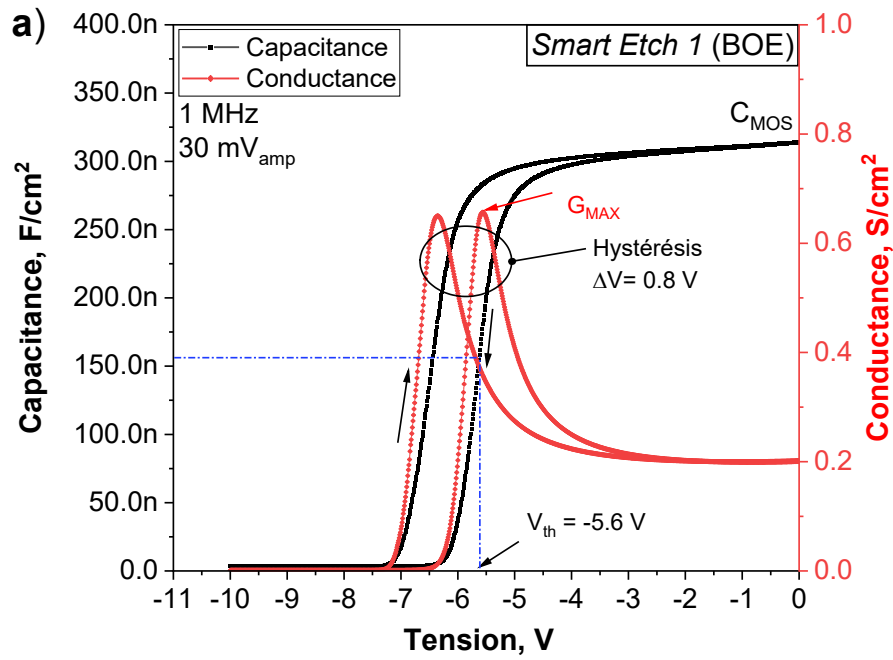
| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10 ¹³ cm ⁻²) | Densité d'états de surface D_{it} (10 ¹² eV ⁻¹ cm ⁻²) |
|---|------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |
| Référence + UV | 0,1 | -7,1 | 325 | 1,38 | 4,49 |
| CHF ₃ /CF ₄ /Ar (15 eV) | 0,05 | -7,6 | 350 | 1,58 | 4,3 |

6. Impact des procédés de gravure SiN alternatifs

Comme démontré dans les [Chapitres IV et V](#), trois procédés alternatifs pourraient être utilisés pour réaliser la gravure de couches SiN. La [Figure VI.21](#) présente les mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT après gravure de la couche SiN par les trois procédés de gravure alternatifs définis précédemment. Dans le cas de l'utilisation du procédé *Smart Etch 1* (implantation H₂ par plasma CCP et gravure chimique au BOE) (cf. [Figure VI.21 \(a\)](#)), une modulation efficace du potentiel de surface et une tension de seuil (V_{th}) de -5,6 V sont obtenues. Cette dernière correspond donc à un décalage de +2,2 V par rapport à l'échantillon de référence. Une hystérésis dans le sens horaire est également observée, laquelle est associée à un écart en tension maximal (ΔV) de 800 mV et à une capacité C_{MOS} en accumulation légèrement inférieure à sa valeur de référence autour de 325 nF/cm².

Dans le cas de l'utilisation du procédé *Smart Etch 2* (implantation H₂ par plasma CCP et gravure par plasma post-décharge (RPS) NF₃/NH₃/He (cf. [Figure VI.21 \(b\)](#)), une modulation efficace du potentiel de surface associé à une tension de seuil (V_{th}) de -2,9 V sont observées. Cette dernière correspond donc à un décalage plus élevé de +4,9 V par rapport à l'échantillon de référence. Cependant, la courbe G-V montre une conductance maximale 30% supérieure par rapport à son homologue de référence. De plus, ce dernier reste élevé en régime d'accumulation autour de 0,9 S/cm², ce qui laisse suggérer un courant de fuite important. Une hystérésis dans le sens horaire est également observée, associée à un écart en tension maximal (ΔV) de 100 mV et une capacité C_{MOS} en accumulation en diminution jusqu'à 290 nF/cm².

Dans le cas d'utilisation du procédé de gravure par plasma post-décharge (RPS) NF₃/NH₃/He (cf. [Figure VI.21 \(c\)](#)), une modulation efficace du potentiel de surface et une tension de seuil (V_{th}) de -5,3 V sont obtenues. Cette dernière valeur correspond donc à un décalage en tension de +2,5 V par rapport à l'échantillon de référence. Une hystérésis dans le sens horaire est également observée, associée à un écart en tension maximale (ΔV) de 400 mV et une diminution de la capacité C_{MOS} en accumulation, atteignant approximativement 320 nF/cm².



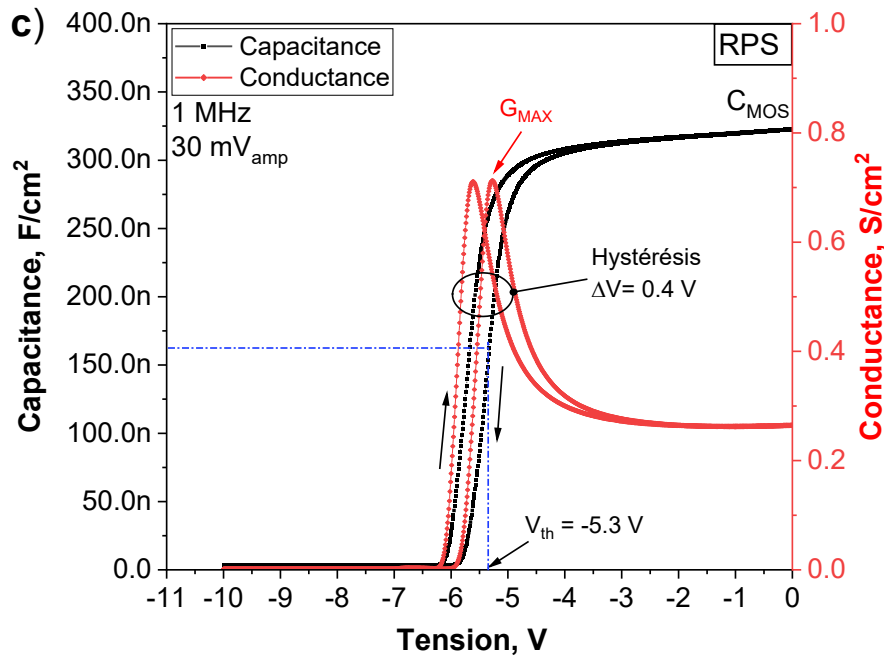
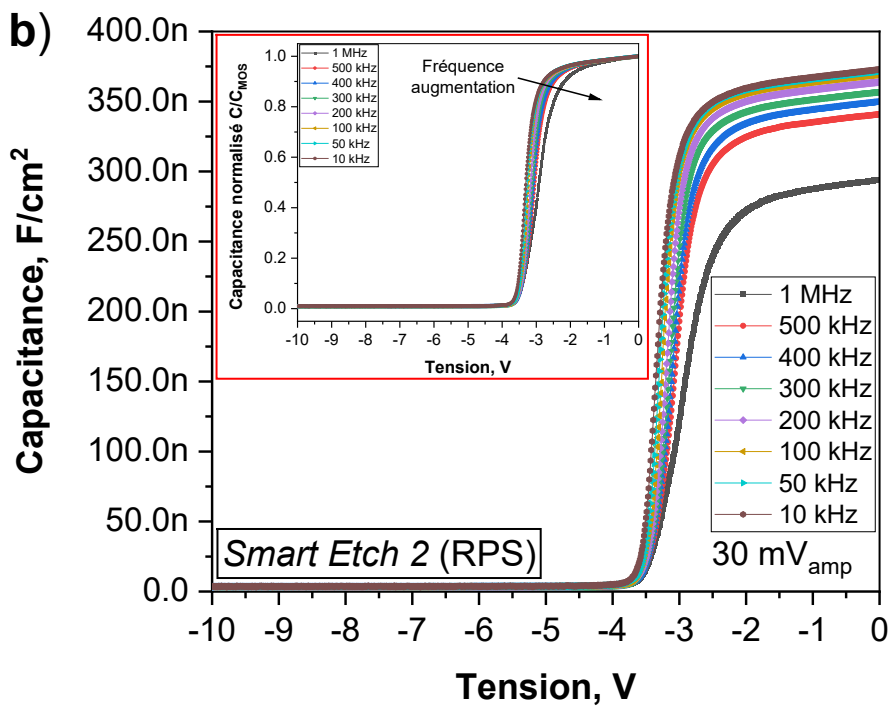
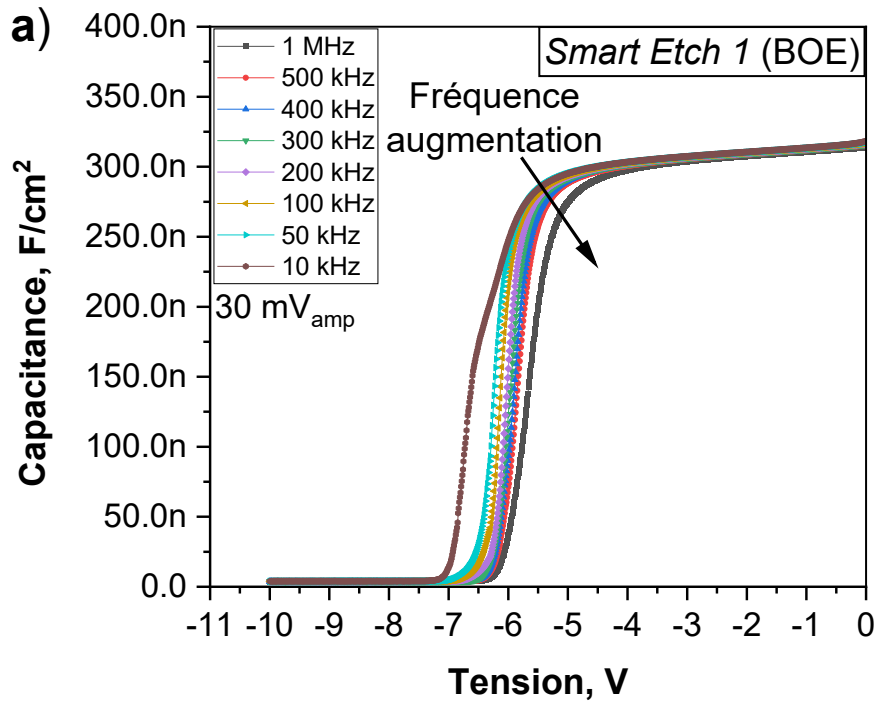


Figure VI.21 : Mesures de la capacité (C - V) et la conductance (G - V) obtenues sur une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par les procédés : (a) Smart Etch 1, (b) Smart Etch 2 et (c) plasma post-décharge (RPS) $NF_3/NH_3/He$.

La Figure VI.22 présente les mesures de C - V réalisées sur une capacité MOS-HEMT à différentes fréquences de 1 MHz à 10 kHz, et ce après gravure selon les procédés : *Smart Etch 1* (Figure VI.22 (a)), *Smart Etch 2* (Figure VI.22 (b)) et plasma post-décharge (RPS) $NF_3/NH_3/He$ (Figure VI.22 (c)). Avec ces deux procédés *Smart Etch*, deux différentes dispersions significatives est observée en fonction de la fréquence, la première est observable sur la tension de seuil (*Smart Etch 1*) et la seconde sur la capacité en accumulation (*Smart Etch 2*). Cependant, en utilisant le procédé *Smart Etch 2*, la capacité normalisée à la valeur C_{MOS} montre un étirement en amont de la tension de seuil lorsque la fréquence diminue. Ce comportement est typique de l'activation électrique d'un piège ponctuel.

Dans le cas de l'utilisation du plasma post-décharge (RPS) $NF_3/NH_3/He$ seul (Figure VI.22 (c)), une dispersion sur la tension de seuil est également observée mais elle est beaucoup moins marquée.

Notons toutefois que l'examen de la zone de déplétion profonde ne révèle aucune capacité parasite supplémentaire pour tous les trois traitements étudiés et ce point mériterait une étude en soi.



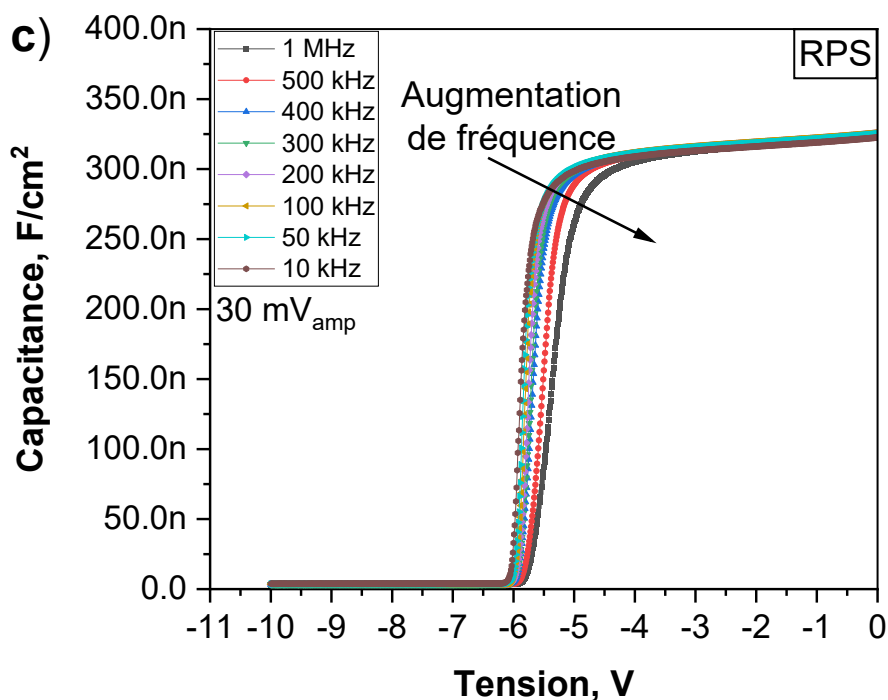


Figure VI.22 : Mesures de la capacité (C-V) et fonction de la fréquence, pour une capacité MOS-HEMT après gravure du SiN par le procédé : (a) Smart Etch 1 avec BOE, (b) Smart Etch 2 avec le plasma post-décharge (RPS) $NF_3/NH_3/He$ et (c) plasma post-décharge $NF_3/NH_3/He$.

Le Tableau VI-5 présente un récapitulatif des principales caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V pour les capacités MOS-HEMT fabriquées selon les différents procédés de gravure alternatifs.

Notons qu'une analyse physico-chimique réalisée dans les conditions de gravure ainsi définies et détaillées aux Chapitres IV et V, révèle une consommation significative de la couche AlGaN subsurface (~ 3 nm) lorsqu'un procédé usant de l'implantation hydrogène (*Smart Etch 1* et *Smart Etch 2*) est utilisé. De plus, nous pensons que les ions d'hydrogène énergétiques peuvent s'infiltrer profondément au sein de la couche barrière AlGaN, voire s'enfoncer davantage vers le canal GaN, occasionnant ainsi des dommages conséquents. Ceci explique pourquoi un décalage significatif de la tension de seuil V_{th} est observé. Cela dit, le Chapitre V montre également que la surface de la couche AlGaN traitée avec le procédé *Smart Etch 2*, présente une déplétion en azote. Cette déplétion pourrait accentuer le décalage en tension induit par la diminution de l'épaisseur de la couche AlGaN, ainsi qu'être à l'origine de la conductance de fuite observée en accumulation.

Cependant, les [Chapitres IV](#) et [V](#) montrent que la gravure selon le procédé $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS) induit une légère consommation de la couche AlGaN (~ 1 nm), similaire à celle induite par le procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique, mais avec une rugosité RMS plus importante. Par conséquent, la consommation de la couche barrière AlGaN ne permet pas d'expliquer à elle seule le shift observé sur la tension de seuil. Il est important de noter que le plasma à base de NH_3 permet de restaurer les défauts liés aux vacances d'azote (V_N) et ainsi de diminuer les densités de défauts de l'état de surface dans HEMT AlGaN/GaN [128], [129].

Tableau VI-5 : Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenus à partir des mesures C-V et G-V d'un capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT fabriqués avec utilisation des procédés de gravure SiN alternatif.

| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10 ¹³ cm ⁻²) | Densité d'états de surface D_{it} (10 ¹² eV ⁻¹ cm ⁻²) |
|---|------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |
| Smart Etch 1 (BOE) | 0,8 | -5,6 | 310 | 1,07 | 4,48 |
| Smart Etch 2 (RPS) | 0,1 | -2,9 | 295 | 0,49 | 5,42 |
| $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$ (RPS) sans implantation H_2 | 0,4 | -5,3 | 320 | 1,03 | 4,81 |

Des analyses TOF-SIMS sont réalisés pour tenter d'expliquer l'impact induit par le plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$. Les profils des concentrations normalisées des espèces présentes dans les capacités étudiées $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$ (référence et échantillons après gravure au plasma post-décharge $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$) sont données dans la [Figure VI.23](#). La reconstruction des profils de concentration des ions, notamment Ga^+ , montre un profil similaire à celui obtenu avec la chimie $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ à basse énergie ionique ([Figure VI.14](#)). Ainsi cette figure confirme les résultats de mesures présentées dans les chapitres IV et V concernant la consommation de 0,8 nm de la couche AlGaN après l'exposition au plasma post-décharge (RPS) $\text{NF}_3/\text{NH}_3/\text{He}$. En examinant le profil de Al^+ , la concentration d'aluminium dans la couche canal GaN reste élevée pour l'échantillon exposé au plasma RPS. Il est à noter que cette diffusion d'aluminium est observable uniquement après recuit (RTA).

Par ailleurs, le profil de CsF^+ de l'échantillon traité au plasma RPS est très similaire à celui de la référence. De plus, il est à noter que le profil de l'hydrogène (cf. [Figure VI.24](#)) ne présente pas de différence notable selon le traitement appliqué.

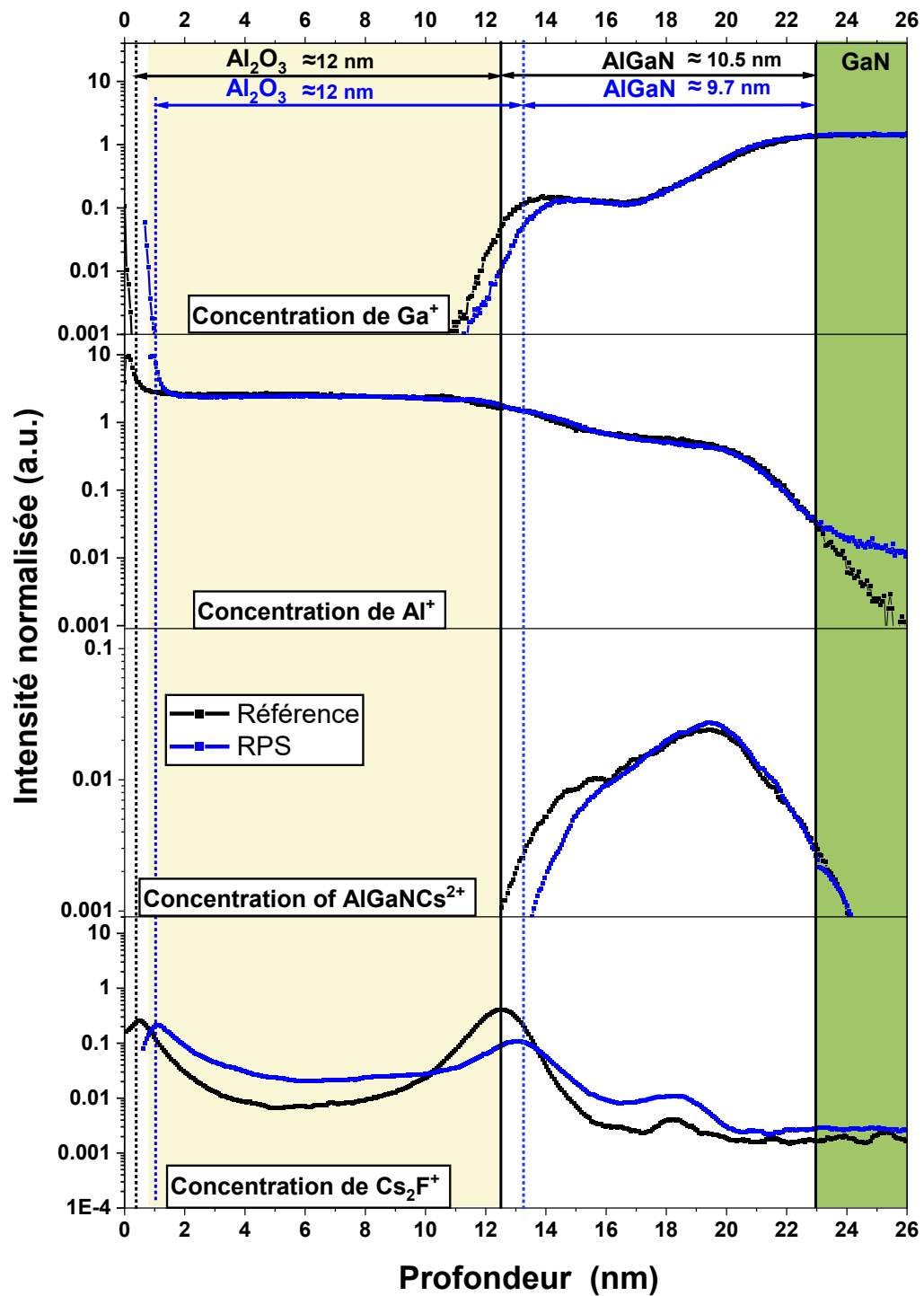


Figure VI.23 : Reconstruction du profil de concentration des ions Ga^+ , Al^+ , AlGaNcs^{2+} , Cs_2F^+ , extrait des caractérisations TOF-SIMS sur une hétérostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlGaN}/\text{GaN}$, en fonction de procédé de gravure de la couche de cap SiN utilisé.

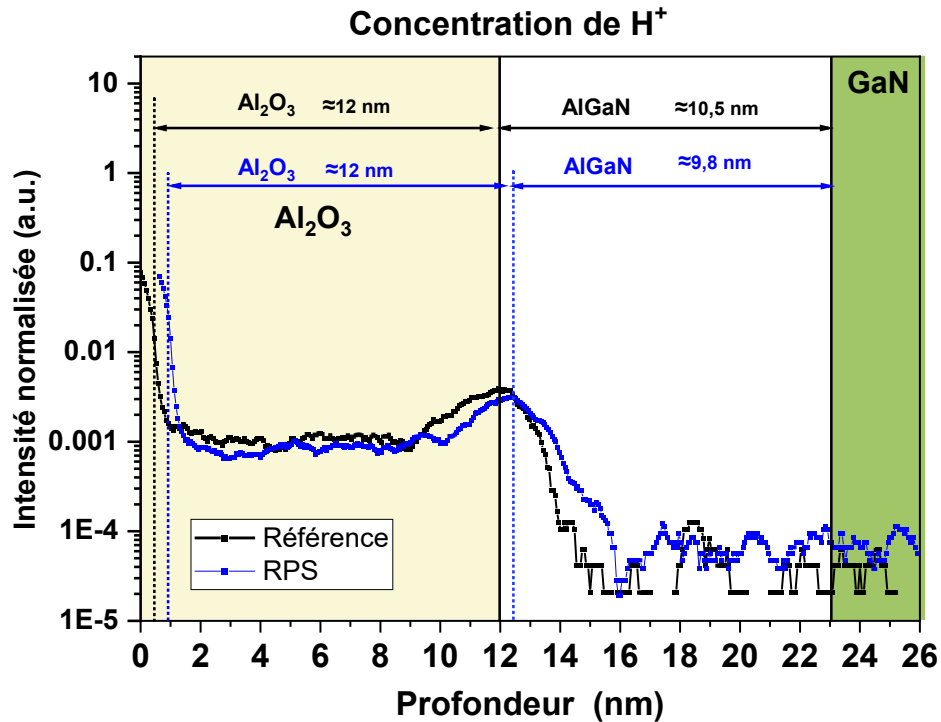


Figure VI.24 : Reconstruction du profil de concentration des ions H⁺ extrait des caractérisations TOF-SIMS sur une hétérostructure Al₂O₃/AlGaN/GaN, en fonction de procédé de gravure de la couche de cap SiN utilisé.

7. Impact du traitement post-gravure par le plasma post-décharge (RPS) H₂

Les résultats décrits dans la partie précédente ont mis en évidence l'intérêt quant à l'utilisation d'un plasma post-décharge (RPS). Ce type de plasma pourrait être particulièrement adéquat dans le cadre de la fabrication d'un MOS-HEMT « *Normally OFF* ». En effet, le plasma RPS permet de modifier chimiquement la surface de la couche barrière AlGaN sans recourir au bombardement ionique ou à l'exposition aux rayons ultraviolets.

Cette section a pour but d'exploiter le potentiel qu'offre un plasma RPS H₂, non pour graver la couche de cap SiN mais plutôt pour traiter la couche barrière AlGaN. L'objectif étant de décaler la tension de seuil vers des valeurs plus positives tout en minimisant la dégradation des propriétés de transport des électrons dans le 2DEG. L'hydrogène est judicieusement choisi pour alimenter le plasma RPS en raison de la capacité de l'hydrogène à passiver des impuretés qui pourraient être néfastes au bon fonctionnement du dispositif

MOS-HEMT GaN [47]. De plus, certains auteurs ont démontré que le traitement H₂ est efficace pour réparer la surface de AlGaN ou de GaN après l'étape de gravure [130].

Afin de réaliser cela, l'échantillon de référence (qui a subi une gravure chimique de la couche de SiN au BOE) est exposé au plasma RPS H₂, dont les conditions sont détaillées dans le [Tableau VI-6](#). Les autres étapes de fabrication des capacités MOS-HEMT restent inchangées, comme illustré dans la [Figure VI.5](#).

Tableau VI-6 : Conditions du plasma utilisées

| Procède | Paramètres | | | | | Température (°C) |
|-----------------------------|----------------|--------------|------------------|---------------------------------|-------|------------------|
| | Gaz | Débit (sccm) | Pression (mTorr) | Puissance RF (W _{RF}) | | |
| | | | | CCP 1 | CCP 2 | |
| Traitement post-gravure RPS | H ₂ | 100 | 2500 | - | 250 | 100 |

La [Figure VI.25](#) présente les mesures C-V et G-V d'un MOS-HEMT après un traitement par plasma RPS H₂ réalisé sur un échantillon de référence.

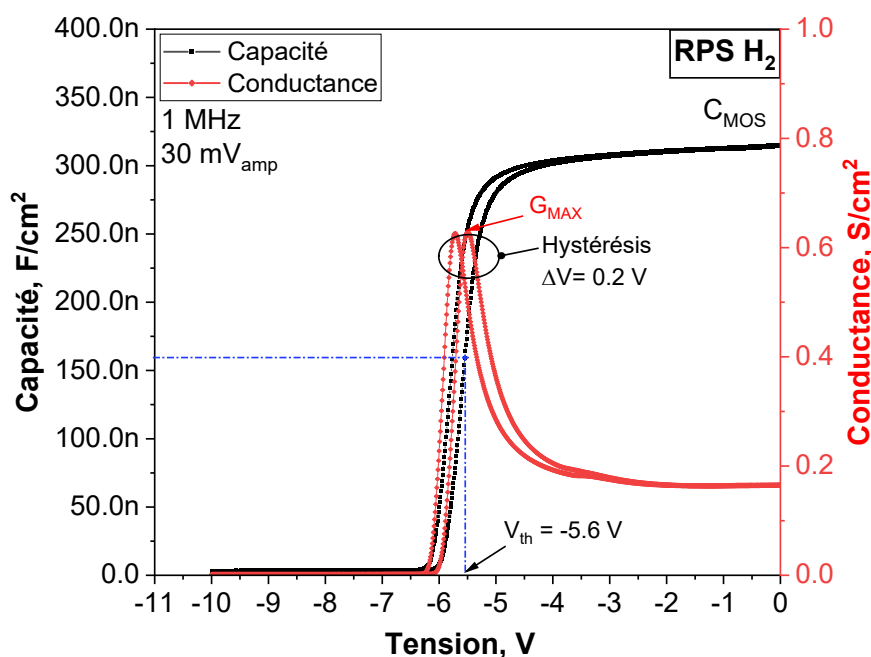


Figure VI.25 : Mesures de la capacité (C-V) et de la conductance (G-V), pour une capacité MOS-HEMT de référence, et après exposition au plasma post-décharge H₂.

Ce traitement est effectué immédiatement après l'étape de gravure au BOE. Une modulation efficace du potentiel de surface est obtenue associée à une tension de seuil (V_{th}) de -5,6 V. Une hystérésis dans le sens horaire est également observée, correspondant à un écart de

tension maximum (ΔV) de 200 mV. Une capacité C_{MOS} en accumulation autour de 325 nF/cm est obtenue, laquelle est légèrement inférieure à sa valeur de référence.

La [Figure VI.26](#) montre des mesures C-V réalisées à différentes fréquences sur cette capacité ainsi traitée et ne révèle pas de dispersion significative par rapport à l'échantillon de référence.

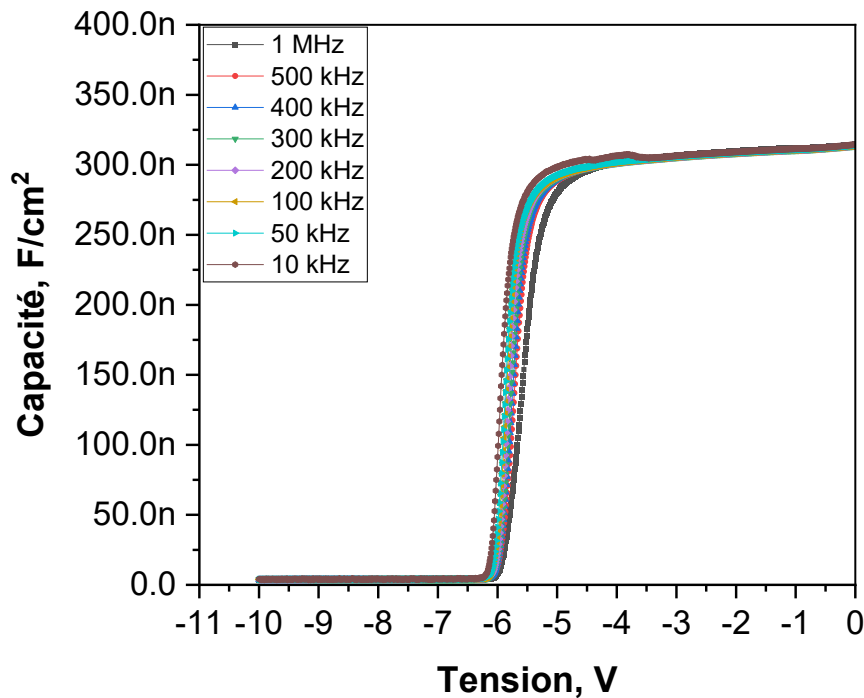


Figure VI.26 : Mesures de la capacité (C-V) en fonction de la fréquence utilisée, pour une capacité MOS-HEMT de référence avec l'exposition au plasma post-décharge H₂.

Cependant, nous pouvons observer un léger épaulement dans la zone d'accumulation.

Le [Tableau VI-7](#) donne un récapitulatif des principales caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V pour les capacités MOS-HEMT fabriquées après traitement RPS H₂. Ce traitement induit un décalage de la tension de seuil V_{th} de +2,2 V par rapport à l'échantillon de référence. Notons également qu'aucune consommation de la couche barrière AlGa_N n'est observée et que ce traitement augmente légèrement l'hystérésis dans le sens horaire. Pour conclure, le traitement RPS H₂ induit un décalage de la tension de seuil vers les valeurs positives sans pour autant affecter les caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT. Par conséquent, ce traitement se révèle prometteur pour la fabrication d'un transistor de type « Normally-OFF », même si le décalage actuellement observé ne permet pas encore d'atteindre le comportement d'un transistor « Normally-OFF ».

Tableau VI-7: Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques électriques obtenues à partir des mesures C-V et G-V d'une capacité MOS-HEMT de référence et des capacités MOS-HEMT de référence après exposition au plasma post-décharge H₂.

| Échantillon (Gravure appliqué) | Hystérésis ΔV (V) | Tension de seuil V_{th} (V) | Capacité en accumulation C_{MOS} (nF/cm ²) | Densité des électrons n_s (10 ¹³ cm ⁻²) | Densité d'états de surface D_{it} (10 ¹² eV ⁻¹ cm ⁻²) |
|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
| Référence | 0,1 | -7,8 | 350 | 1,54 | 4,13 |
| Plasma RPS H ₂ | 0,2 | -5,6 | 315 | 1,04 | 4,50 |

Conclusion du chapitre

Le présent chapitre permet de mettre en évidence l'impact de différents procédés de gravure sur les propriétés électriques d'une capacité MOS-HEMT GaN. Pour y parvenir, différentes capacités MOS-HEMT sont fabriquées, mesurées puis étudiées selon une procédure comprenant différents procédés de gravure plasma suivi d'un nettoyage spécifique par des solvants organiques suivis par KOH et HCl.

Les résultats capacité-tension montrent que les deux procédés de gravure standard de gravure du SiN à haute énergie ionique, induisent des dommages irréversibles aux dispositifs comme le plasma SF₆/Ar à 260 eV menant à l'ancrage du niveau de Fermi. Toutefois, la réduction de l'énergie ionique (jusqu'à 15 eV) permet, quelle que soit la chimie de plasma utilisée, d'améliorer les caractéristiques électriques du dispositif de manière parfaitement reproductible et stable, en comparaison avec l'échantillon de référence, lequel est gravé par voie humide. De plus il est important de noter que le plasma CHF₃/CF₄/Ar à basse énergie ionique (15eV) permet d'avoir des caractéristiques électriques qui sont légèrement meilleures que celles de l'échantillon de référence. Ajoutons également que la stratégie de nettoyage post-gravure consistant à plusieurs étapes de nettoyage et traitement successives suivi par RTA, permet d'être plus fidèle aux caractéristiques de l'échantillon de référence.

L'étape de *stripping* O₂ réalisée après la gravure plasma, n'affecte pas de manière significative les caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT. Cependant, ce traitement mène à une consommation accrue de la couche barrière AlGaIn. Il est important de souligner que l'hétérostructure interagit avec l'hydrogène libéré lors de cette étape en présence de résine, ce qui entraîne systématiquement un ancrage du niveau de Fermi. Cet effet indésirable reste néanmoins réversible et peut être très nettement atténué voire annihilé par un simple recuit adéquat (non montré mais observé dans d'autres expériences)

De plus, les mesures C-V révèlent que l'exposition de l'hétérostructure AlGaN/GaN, aux UV produits lors de la gravure plasma, n'affecte pas de manière significative les caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT étudiée à l'exception d'un décalage mineur de la tension de seuil V_{th} (+0.7 V).

Les résultats montrent également que les méthodes de gravure alternatives de SiN, ont un impact notable sur les caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT. Cet effet est particulièrement marqué pour les échantillons exposés à une implantation d'hydrogène lors des deux procédés *Smart Etch*. Ceci pourrait s'expliquer par le bombardement des ions d'hydrogène énergétiquement, capables de pénétrer profondément dans l'hétérostructure au-delà du canal conducteur GaN. Toutefois, la gravure au moyen d'un plasma RPS, entraîne une modification importante de la tension de seuil, sans pour autant altérer les autres caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT. En conséquence, l'utilisation de ce type de plasma semble pertinente pour la réalisation de HEMT « *Normally-OFF* ». Cette hypothèse est confortée par un traitement de surface de la couche barrière AlGaN réalisé au moyen d'un plasma RPS H₂, qui montre un décalage significatif de la tension de seuil sans dégradation d'autres caractéristiques électriques de la capacité MOS-HEMT.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé, optimisé et étudié les différents procédés de gravure plasma de la couche cap SiN et des procédés humides post-gravure afin de préserver l'intégrité de la couche barrière AlGa_N ultra mince pour la fabrication de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) à base d'hétérostructures AlGa_N/Ga_N. Tous les travaux de cette thèse sont réalisés dans le cadre de la cotutelle entre l'Université Grenoble Alpes (LTM) et l'Université de Sherbrooke (LN2).

Les semi-conducteurs en Nitrure de Gallium (Ga_N), constituent des matériaux prometteurs pour la fabrication de transistors à haute mobilité électronique (HEMT) pour les prochaines générations de dispositifs de puissance, grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles adaptées aux applications à haute tension, température, et fréquence.

La performance exceptionnelle des HEMT est, en pratique, limitée par plusieurs contraintes et défis techniques et technologiques. Parmi ces défis et contraintes, figurent la non-maturité intrinsèque du matériau, les difficultés dans la production de couches épitaxiales à faible densité de défauts et à faible coût, l'architecture de transistor et les défis associés aux différentes étapes de fabrication de transistor. Au cours des deux dernières décennies, bon nombre de ces défis ont été au cœur des travaux de nombreux chercheurs, et plusieurs d'entre eux ont fait l'objet d'améliorations substantielles.

Dans le cadre de cette thèse nous utilisons l'architecture avec une couche barrière ultra-mince (<10 nm) d'AlGa_N à forte teneur en aluminium (45%). Cela se révèle potentiellement intéressant à la fois pour la conception de circuits intégrés et la fabrication de transistors MOS-HEMT Ga_N « *Normally-ON* » ainsi que « *Normally-OFF* ». Cependant, le recours à une couche barrière ultra-mince présente d'importants défis, particulièrement lors de l'étape de fabrication de la grille HEMT ou MOS-HEMT. Cette étape comprend la gravure plasma et son interaction avec la couche barrière AlGa_N. Cette interaction peut influencer de manière significative les propriétés physico-chimiques et électriques de la couche barrière AlGa_N, l'interface AlGa_N/Ga_N avec 2DEG, ainsi que l'interface isolant/AlGa_N.

Tout d'abord dans [Chapitre I](#), ce manuscrit de thèse présente une synthèse des éléments clés de la littérature concernant les semiconducteurs III-N à large bande interdite (Ga_N et AlGa_N), mettant en évidence leurs propriétés physiques exceptionnelles et l'intérêt

de leur utilisation dans les composants de haute puissance, notamment dans les transistors à haute mobilité électronique (HEMT). Nous avons également démontré les principales architectures et solutions existantes de HEMT et souligné l'importance des étapes de fabrication, notamment celle de la grille MOS-HEMT. Plus particulièrement, l'accent est mis sur l'importance des étapes de la gravure et du nettoyage post-gravure, qui vont interagir avec la couche barrière AlGaIn.

Dans le [Chapitre II](#), nous détaillons les différents dispositifs expérimentaux et outils, ainsi que la méthodologie employée au cours de cette étude, en commençant par les réacteurs de gravure plasma jusqu'à la caractérisation du plasma et de la surface du matériau.

Le [Chapitre III](#) de cette thèse met en lumière les impacts des procédés conventionnels de gravure plasma du SiN à base de fluor (SF_6/Ar et $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$) développés dans des ICP sur les propriétés physico-chimiques de la surface de la couche barrière ultra-mince AlGaIn. Il a été constaté que le procédé SF_6/Ar génère un flux ionique quatre fois supérieur à celui du procédé $\text{CHF}_3/\text{CF}_4/\text{Ar}$ dans les conditions utilisées, conduisant à des vitesses de gravure plus élevées et une réduction de la sélectivité, bien qu'une sélectivité infinie puisse être atteinte avec l'utilisation d'un procédé à base énergie ionique (15 eV) pour les deux chimies étudiées. De plus, l'étude a révélé que, indépendamment de la chimie du plasma et de l'énergie des ions, une couche fortement fluorée de AlGaInF_x se forme à la surface de la couche AlGaIn, avec une épaisseur variante entre 0,8 et 2,0 nm qui dépend principalement de l'énergie des ions. Cette couche bloque la gravure de la couche AlGaIn, permettant une sélectivité de gravure élevée (jusqu'à infinie pour la gravure à basse énergie ionique). Cependant, cette couche change la stœchiométrie et la position de niveau de Fermi en surface de la couche AlGaIn. L'utilisation de flux et d'énergie d'ions plus élevés ainsi qu'un temps d'exposition (sur-gravure) plus important résulte en un changement stœchiométrique plus prononcé (notamment une plus forte déplétion d'azote) et une augmentation de la fluoration de la surface AlGaIn. L'étude a également mis en évidence que l'étape de stripping post-gravure en plasma d'oxygène accentue légèrement les dommages sur la surface de la couche barrière AlGaIn. Cependant l'oxydation partielle qui se produit pendant cette étape compense certains effets négatifs de la fluoration, en rétablissant le niveau de Fermi à sa position initiale. Une approche recommandée pour la gravure du SiN est une gravure en deux étapes : d'abord une gravure à haute énergie ionique pour graver la majorité de la couche SiN, suivie d'une gravure à basse énergie pour atterrir doucement sur la couche AlGaIn, afin de

minimiser les dommages et préserver la « qualité » ainsi que les propriétés de la surface de la couche barrière AlGaN.

Le [Chapitre IV](#) explore trois méthodes alternatives pour la deuxième étape d'atterrissage en douceur (*soft-landing*). Les deux premiers procédés sont des techniques *Smart Etch*, qui alternent des étapes de modification du SiN (effectuées par le plasma CCP H₂) et de retrait sélectif de la couche modifiée (effectué soit par BOE (*Smart Etch 1*), soit par un plasma post-décharge (RPS) NF₃/NH₃/He (*Smart Etch 2*)). La troisième méthode implique l'utilisation exclusive du plasma RPS NF₃/NH₃/He, ce dernier faisant intervenir uniquement des espèces neutres réactives, notamment fluorées. Dans le cas de l'utilisation de *Smart Etch*, l'étude révèle que l'épaisseur du SiN avant l'implantation d'hydrogène est cruciale, par exemple pour des conditions d'implantation de 50 W_{RF} durant 60 secondes, l'hydrogène peut s'infiltrer dans la couche barrière AlGaN, provoquant des modifications, notamment une oxydation accrue. Une épaisseur de 6 nm de SiN est identifiée comme étant optimale pour la protection de la couche AlGaN pendant l'étape d'implantation. Le procédé *Smart Etch 1* avec BOE s'est avéré être le plus adapté pour préserver la surface de la couche AlGaN. À l'opposé, les méthodes utilisant le RPS NF₃/NH₃/He modifient le premier nanomètre de la couche AlGaN, la transformant en une couche fluorée réactive, altérant la stœchiométrie de la surface. De plus, ces procédés RPS ont tendance à laisser des résidus, bien que ceux-ci puissent être éliminés par KOH, comme cela est abordé dans le [Chapitre V](#). Ces résidus et modifications pourraient compromettre les performances des dispositifs HEMT.

Le problème commun observé dans l'utilisation des procédés de gravure conventionnels et alternatifs à base de fluor est la formation indésirable d'une couche AlGaNF_x fluorée, (à l'exception du procédé *Smart Etch 1* (BOE)). Cette couche fluorée, en modifiant les propriétés physico-chimiques de la surface, pourrait nuire aux performances du dispositif HEMT.

Le [Chapitre V](#) examine les traitements post-gravure humides afin de restaurer la surface de la couche barrière AlGaN modifiée pendant la gravure. L'utilisation de KOH suite à un procédé de gravure fluoré conventionnel montré qu'il pouvait complètement retirer la couche modifiée (AlGaNF_x ou AlGaNF_xO_y), résultant en une diminution d'épaisseur de 1 à 1,5 nm de la couche AlGaN. Concernant les procédés alternatifs, le KOH peut également éliminer la couche altérée durant la gravure. Toutefois, si un procédé *Smart Etch* avec

L'implantation des ions H_2 a été utilisé pour la gravure du SiN, l'étape de nettoyage post-gravure humide par KOH provoque une consommation excessive de la couche AlGaN (4,5 nm). Cela est attribuée à une modification plus profonde de l'AlGaN due à la pénétration des ions d'hydrogène. Cela suggère la nécessité d'optimiser davantage l'étape d'implantation H_2 . De plus, le nettoyage par KOH ne réussit pas à restaurer la morphologie de la surface et à éliminer tous les résidus de gravure introduits par les procédés RPS. Finalement, d'autres méthodes de nettoyage, telles que l'application successive de solvants organiques, de HCl et KOH, ont également été explorées, montrant des effets similaires au KOH seul en termes de nettoyage de la surface de la couche AlGaN après gravure.

Le [Chapitre VI](#) se focalise sur l'analyse de l'impact des différents procédés de gravure sur les propriétés électriques des capacités MOS-HEMT GaN. Des expériences ont été menées en fabriquant et en évaluant des capacités MOS-HEMT en utilisant divers procédés de gravure plasma, complétées par des nettoyages humides spécifiques. Il est révélé que les deux procédés de gravure standard de SiN à haute énergie ionique, notamment le plasma SF_6/Ar à 260 eV, endommagent irréversiblement les dispositifs en ancrant le niveau de Fermi. Toutefois, en réduisant l'énergie ionique pendant la gravure, les caractéristiques électriques du dispositif sont améliorées, les rapprochant de celles d'un échantillon de référence gravé par voie humide. De plus, bien que l'étape de *stripping* O_2 en présence de résine photosensible suivant la gravure ne modifie pas considérablement les propriétés électriques, elle consomme davantage la couche barrière AlGaN. Elle provoque aussi un ancrage du niveau de Fermi en raison de l'interaction avec l'hydrogène libéré pendant la réaction chimique entre l'oxygène et résine, un effet cependant réversible avec un post-recuit adéquat. L'exposition de la surface de la couche AlGaN à des UV pendant la gravure plasma entraîne un léger décalage de la tension de seuil V_{th} , sans impacter grandement les autres caractéristiques. Cependant, les méthodes de gravure alternatives de SiN influencent notablement les propriétés électriques de la couche AlGaN, notamment dans le cas de procédés *Smart Etch* où une étape d'implantation des ions H_2 est utilisée (en raison de pénétration d'ions hydrogène dans le volume d'hétérostructure et l'interaction avec canal 2DEG). De plus, la gravure avec un plasma poste-décharge (RPS) change considérablement la tension de seuil en la décalant vers des valeurs positives, sans affecter les autres propriétés électriques. Les raisons exactes conduisant à ces phénomènes ne sont pas bien comprises mais cela ouvre une voie prometteuse pour la réalisation de HEMT « *Normally-OFF* ».

PERSPECTIVES

La complexité des mécanismes de détérioration des propriétés électriques des HEMT GaN générée par les étapes successives du procédé de fabrication du contact de grille, laisse présager de nombreux travaux en perspective pour permettre une amélioration substantielle de cette électrode de commande qu'elle soit de nature Métal/SC ou MIS. Ces futurs travaux devront démontrer les origines physiques du blocage du niveau de Fermi et autres manifestations électriques néfastes de ce contact électrique.

C'est pourquoi des études approfondies à partir de caractéristiques électriques de type (C,G/V) en fonction de la fréquence et de la température, de la spectroscopie de transitoires de capacité, pourraient contribuer également à déterminer l'impact des procédés de préparation de la surface de grille avant dépôt de l'oxyde de grille ou de la passivation sur le continuum d'états de surface et les pièges ponctuels qui y sont générés. Une modélisation précise du schéma équivalent de la capacité MOS-HEMT et ce, pour chaque condition de traitement physico-chimique utilisé. Ces caractérisations électriques pourraient être adossées à des simulations numériques qui comporteraient la signature exacte des défauts induits par les procédés appliqués. Ceci permettra une interprétation plus rigoureuse et plus proches de la nature des dispositifs et des mécanismes intrinsèques dont résultent les propriétés électriques et physico-chimiques observés. Ces résultats pourraient être couplés avec d'autres mesures de type XPS et UPS afin d'appréhender davantage la nature précise et le comportement de cette nano-surface de grille.

De plus, étant donné que le procédé de fabrication des transistors HEMT GaN « *Normally-OFF* » nécessite une gravure partielle ou totale de la couche barrière AlGaIn afin de rendre le procédé plus attrayant aux yeux des industriels, il serait souhaitable de développer un procédé de gravure plasma de matériaux III-N, couche atomique par couche atomique (avec une précision sub-nanométrique), ainsi qu'une nano-oxydation/passivation de ces mêmes éléments nitrurés pour minimum autant qu'il se peut les états électroniques en surface. Cette investigation pourrait être conduite par une gravure cryogénique, laquelle a pour effet de réduire la réaction chimique des espèces réactives en surface et par conséquent de réduire l'épaisseur modifiée de la couche à graver et les endommagements surfaciques associés. Ces travaux permettraient une avancée significative pour toujours repousser davantage les performances des dispositifs exploitant les potentialités du GaN.

LISTE DES CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES

ARTICLES

1. O. Fesiienko; C. Petit-Etienne; M. Darnon; A. Soltani; H. Maher; E. Pargon. “*Plasma induced damage on AlGaIn/GaN heterostructure during gate opening for power devices*”. J. Vac. Sci. Technol. A 41, 033004 (2023)

PRÉSENTATIONS ORALES

1. **AVS 67 Virtual Symposium.** “*Comparative study of low damage plasma etching processes on AlGaIn layers of GaN HEMT during gate opening*”. USA, 25-28 October 2021;
2. **48th Conference of Micro and Nano Engineering (MNE): Plasma Etch and Strip for Microtechnology (PESM).** “*Development of low-damage plasma process for the gate opening step in the AlGaIn/GaN MOS HEMT integration*”. Leuven, Belgium, 19-23 September 2022.

POSTERS

1. **Compound Semiconductor Week (CSW).** “*Development of low-damage plasma etching processes for preserving AlGaIn/GaN heterostructure integrity in MOS HEMT*”. Online at Ann Arbor, MI, 1-3 June 2022;
2. **Colloque LN2.** “*Development of low-damage plasma etching processes for preserving AlGaIn/GaN heterostructure integrity in MOS HEMT*”. Balcons du lac d’Annecy, France, 5-8 July 2022.

REFERENCES

- [1] G. Majumdar, M. Fukunaga, and T. Ise, “Trends of intelligent power module,” *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 143–153, 2007, doi: 10.1002/tee.20120.
- [2] F. Roccaforte, G. Greco, P. Fiorenza, and F. Iucolano, “An Overview of Normally-Off GaN-Based High Electron Mobility Transistors,” *Materials*, vol. 12, no. 10, Art. no. 10, Jan. 2019, doi: 10.3390/ma12101599.
- [3] A. Lidow, M. de Rooij, J. Strydom, D. Reusch, and J. Glaser, *GaN Transistors for Efficient Power Conversion*. John Wiley & Sons, 2019.
- [4] F. Roccaforte *et al.*, “Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices,” *Microelectronic Engineering*, vol. 187–188, pp. 66–77, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.mee.2017.11.021.
- [5] M. Meneghini *et al.*, “GaN-based power devices: Physics, reliability, and perspectives,” *Journal of Applied Physics*, vol. 130, no. 18, p. 181101, Nov. 2021, doi: 10.1063/5.0061354.
- [6] F. Roccaforte, F. Giannazzo, F. Iucolano, J. Eriksson, M. H. Weng, and V. Raineri, “Surface and interface issues in wide band gap semiconductor electronics,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 19, pp. 5727–5735, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.097.
- [7] “Gallium nitride,” *Wikipedia*. Sep. 25, 2023. Accessed: Sep. 25, 2023. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Gallium_nitride&oldid=1177052162
- [8] O. Ambacher *et al.*, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, Mar. 1999, doi: 10.1063/1.369664.
- [9] R. Dingle, H. L. Störmer, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, “Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 33, no. 7, pp. 665–667, Aug. 2008, doi: 10.1063/1.90457.
- [10] T. Mimura, “The early history of the high electron mobility transistor (HEMT),” *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 50, no. 3, pp. 780–782, Mar. 2002, doi: 10.1109/22.989961.

-
- [11] H. L. Störmer, R. Dingle, A. C. Gossard, W. Wiegmann, and M. D. Sturge, “Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface,” *Solid State Communications*, vol. 29, no. 10, pp. 705–709, Mar. 1979, doi: 10.1016/0038-1098(79)91010-X.
- [12] M. Leszczynski *et al.*, “Comparison of Si, Sapphire, SiC, and GaN Substrates for HEMT Epitaxy,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 3, p. 163, Mar. 2013, doi: 10.1149/05003.0163ecst.
- [13] J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and U. K. Mishra, “Polarization effects, surface states, and the source of electrons in AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistors,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 2, pp. 250–252, Jul. 2000, doi: 10.1063/1.126940.
- [14] Y. Zhang *et al.*, “Polarization effects and transport in AlGaIn/GaN system,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 18, no. 4, pp. 2322–2327, Jul. 2000, doi: 10.1116/1.1306298.
- [15] E. T. Yu *et al.*, “Schottky barrier engineering in III–V nitrides via the piezoelectric effect,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 13, pp. 1880–1882, Sep. 1998, doi: 10.1063/1.122312.
- [16] M. Charles, Y. Baines, R. Bouis, and A.-M. Papon, “The Characterization and Optimization of GaN Cap Layers and SiN Cap Layers on AlGaIn/GaN HEMT Structures Grown on 200 mm GaN on Silicon,” *physica status solidi (b)*, vol. 255, no. 5, p. 1700406, 2018, doi: 10.1002/pssb.201700406.
- [17] U. K. Mishra, P. Parikh, and Y.-F. Wu, “AlGaIn/GaN HEMTs—an overview of device operation and applications,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 90, no. 6, pp. 1022–1031, Jun. 2002, doi: 10.1109/JPROC.2002.1021567.
- [18] H.-K. Ahn *et al.*, “Effect of Fluoride-based Plasma Treatment on the Performance of AlGaIn/GaN MISHFET,” *ETRI Journal*, vol. 38, no. 4, pp. 675–684, 2016, doi: 10.4218/etrij.16.0015.0040.
- [19] G. Greco, F. Iucolano, and F. Roccaforte, “Review of technology for normally-off HEMTs with p-GaN gate,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 78, pp. 96–106, May 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.09.027.
- [20] F. Le Roux, N. Possémé, P. Burtin, P. Gergaud, and V. Delaye, “Characterization of AlGaIn/GaN degradations during plasma etching for power devices,” *Microelectronic Engineering*, vol. 249, p. 111619, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mee.2021.111619.
-

-
- [21] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry—An important effect in plasma etching," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 5, pp. 3189–3196, Jul. 2008, doi: 10.1063/1.326355.
- [22] E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, "Simulation of reactive ion etching pattern transfer," *Journal of Applied Physics*, vol. 66, no. 10, pp. 4664–4675, Nov. 1989, doi: 10.1063/1.343823.
- [23] C. Hedlund, H. -O. Blom, and S. Berg, "Microloading effect in reactive ion etching," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 12, no. 4, pp. 1962–1965, Jul. 1994, doi: 10.1116/1.578990.
- [24] G. Cunge, B. Pelissier, O. Joubert, R. Ramos, and C. Maurice, "New chamber walls conditioning and cleaning strategies to improve the stability of plasma processes," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 3, p. 599, Aug. 2005, doi: 10.1088/0963-0252/14/3/025.
- [25] O. Joubert, G. Cunge, B. Pelissier, L. Vallier, M. Kogelschatz, and E. Pargon, "Monitoring chamber walls coating deposited during plasma processes: Application to silicon gate etch processes," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 22, no. 3, p. 553, 2004, doi: 10.1116/1.1697484.
- [26] K. Eriguchi, "Defect generation in electronic devices under plasma exposure: Plasma-induced damage," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 6S2, p. 06HA01, May 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.06HA01.
- [27] K. Eriguchi and K. Ono, "Quantitative and comparative characterizations of plasma process-induced damage in advanced metal-oxide-semiconductor devices," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 2, p. 024002, Jan. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/2/024002.
- [28] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2014.
- [29] J. W. Coburn and H. F. Winters, "Plasma etching—A discussion of mechanisms," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 2, pp. 391–403, Mar. 1979, doi: 10.1116/1.569958.
- [30] V. M. Donnelly and A. Kornblit, "Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 31, no. 5, p. 050825, Sep. 2013, doi: 10.1116/1.4819316.
- [31] M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Rueger, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, and J. M. Cook, "Study of the SiO₂-to-Si₃N₄ etch selectivity mechanism in inductively coupled fluorocarbon plasmas and a comparison with the SiO₂-to-Si mechanism," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, no. 1, pp. 26–37, Jan. 1999, doi: 10.1116/1.582108.
-

-
- [32] M. Schaepkens, G. S. Oehrlein, C. Hedlund, L. B. Jonsson, and H.-O. Blom, "Selective SiO₂-to-Si₃N₄ etching in inductively coupled fluorocarbon plasmas: Angular dependence of SiO₂ and Si₃N₄ etching rates," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 16, no. 6, pp. 3281–3286, Nov. 1998, doi: 10.1116/1.581534.
- [33] N. Posseme, O. Pollet, and S. Barnola, "Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 5, p. 051605, août 2014, doi: 10.1063/1.4892543.
- [34] V. Renaud, "Vers une rupture technologique des procédés plasma pour la structuration de la matière avec une précision sub-nanométrique," phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2020. Accessed: May 05, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03143814>
- [35] N. Posseme, V. Ah-Leung, O. Pollet, C. Arvet, and M. Garcia-Barros, "Thin layer etching of silicon nitride: A comprehensive study of selective removal using NH₃/NF₃ remote plasma," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 34, no. 6, p. 061301, Sep. 2016, doi: 10.1116/1.4963072.
- [36] T. Takimoto, K. Takeshita, S. Nakamura, and T. Okumura, "Effects of plasma-induced defects on electrical characteristics of AlGa_N/Ga_N heterostructure before and after low-temperature annealing," *Thin Solid Films*, vol. 557, pp. 212–215, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.086.
- [37] M. I. Khan, N. U. Rehman, S. Khan, N. Ullah, A. Masood, and A. Ullah, "Spectroscopic study of CO₂ and CO₂-N₂ mixture plasma using dielectric barrier discharge," *AIP Advances*, vol. 9, no. 8, p. 085015, Aug. 2019, doi: 10.1063/1.5096399.
- [38] R. Dimitrov *et al.*, "Influence of oxygen and methane plasma on the electrical properties of undoped AlGa_N/Ga_N heterostructures for high power transistors," *Solid-State Electronics*, vol. 44, no. 8, pp. 1361–1365, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0038-1101(00)00085-X.
- [39] H. Hahn, J. Achenbach, N. Ketteniss, A. Noculak, H. Kalisch, and A. Vescan, "Oxygen addition to fluorine based Si₃N₄ etch process: Impact on the electrical properties of AlGa_N/Ga_N 2DEG and transistor characteristics," *Solid-State Electronics*, vol. 67, no. 1, pp. 90–93, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.sse.2011.09.010.
- [40] S. Hirai, M. Niibe, R. Kawakami, T. Shirahama, Y. Nakano, and T. Mukai, "Surface Analysis of AlGa_N Treated with CF₄ and Ar Plasma Etching," *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, vol. 13, no. 0, pp. 481–487, 2015, doi: 10.1380/ejssnt.2015.481.
-

-
- [41] F. Le Roux, N. Possémé, P. Burtin, P. Gergaud, and V. Delaye, “Characterization of AlGa_N/Ga_N degradations during plasma etching for power devices,” *Microelectronic Engineering*, vol. 249, p. 111619, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mee.2021.111619.
- [42] S. Linkohr *et al.*, “Plasma affected 2DEG properties on Ga_N/AlGa_N/Ga_N HEMTs,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 9, no. 3–4, pp. 938–941, Mar. 2012, doi: 10.1002/pssc.201100418.
- [43] F. A. Khan, V. Kumar, and I. Adesida, “Inductively Coupled Plasma-Induced Damage in AlGa_N/Ga_N HEMTs,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, no. 2, p. G8, Dec. 2001, doi: 10.1149/1.1430363.
- [44] R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, R. Tanaka, C. Azuma, and T. Mukai, “Characteristics of N₂ and O₂ Plasma-Induced Damages on AlGa_N Thin Film Surfaces,” *physica status solidi (a)*, vol. 214, no. 11, p. 1700393, 2017, doi: 10.1002/pssa.201700393.
- [45] Y. Kawakami, X. Q. Shen, G. Piao, M. Shimizu, H. Nakanishi, and H. Okumura, “Improvements of surface morphology and sheet resistance of AlGa_N/Ga_N HEMT structures using quasi AlGa_N barrier layers,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 300, no. 1, pp. 168–171, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.031.
- [46] J. Osvald, T. Lalinský, G. Vanko, Š. Haščík, and A. Vincze, “C–V characterization of SF₆ plasma treated AlGa_N/Ga_N heterostructures,” *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 11, pp. 2208–2210, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.mee.2010.02.004.
- [47] Y. Q. Chen *et al.*, “Effect of Hydrogen on Defects of AlGa_N/Ga_N HEMTs Characterized by Low-Frequency Noise,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 65, no. 4, pp. 1321–1326, Apr. 2018, doi: 10.1109/TED.2018.2803443.
- [48] O. Babchenko *et al.*, “Stability of AlGa_N/Ga_N heterostructures after hydrogen plasma treatment,” *Applied Surface Science*, vol. 395, pp. 92–97, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.06.105.
- [49] S. Nakamura, M. Suda, M. Suhara, and T. Okumura, “Defect Formation in Ga_N introduced during Plasma Processing,” 2006.
- [50] M. Koderá *et al.*, “Impact of Plasma-Damaged-Layer Removal on Ga_N HEMT Devices,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, no. 9, p. 1700633, May 2018, doi: 10.1002/pssa.201700633.
- [51] A. Chakroun *et al.*, “Optimized Pre-Treatment Process for MOS-Ga_N Devices Passivation,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, no. 3, pp. 318–320, Mar. 2014, doi: 10.1109/LED.2014.2298457.
-

-
- [52] F. González-Posada *et al.*, “Surface cleaning and preparation in AlGaN/GaN-based HEMT processing as assessed by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 14, pp. 6185–6190, May 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.01.016.
- [53] S. Benrabah *et al.*, “H₃PO₄-based wet chemical etching for recovery of dry-etched GaN surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 582, p. 152309, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.152309.
- [54] S. W. King *et al.*, “Cleaning of AlN and GaN surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 9, pp. 5248–5260, Nov. 1998, doi: 10.1063/1.368814.
- [55] R. Meunier *et al.*, “XPS Analysis of AlGaN/GaN Surface after Chemical and N-Containing Plasma Treatments,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 3, p. 451, Mar. 2013, doi: 10.1149/05003.0451ecst.
- [56] Y. J. Yoon *et al.*, “TMAH-based wet surface pre-treatment for reduction of leakage current in AlGaN/GaN MIS-HEMTs,” *Solid-State Electronics*, vol. 124, pp. 54–57, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.sse.2016.06.009.
- [57] D. Zhuang and J. H. Edgar, “Wet etching of GaN, AlN, and SiC: A review,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 48, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1–46, Jan. 2005. doi: 10.1016/j.mser.2004.11.002.
- [58] R. Lo Nigro, E. Schilirò, G. Greco, P. Fiorenza, and F. Roccaforte, “Surface treatments on AlGaN/GaN heterostructures for gate dielectric Al₂O₃ thin films grown by Atomic Layer Deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 617, pp. 138–142, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.02.046.
- [59] A. Lorenz *et al.*, “Influence of thermal anneal steps on the current collapse of fluorine treated enhancement mode SiN/AlGaN/GaN HEMTs,” *physica status solidi c*, vol. 6, no. S2, pp. S996–S998, 2009, doi: 10.1002/pssc.200880838.
- [60] M. Z. Peng, Y. K. Zheng, K. Wei, and X. Y. Liu, “Post-process thermal treatment for microwave power improvement of AlGaN/GaN HEMTs,” *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 12, pp. 2638–2641, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.mee.2010.07.039.
- [61] H. Kim, J. Lee, D. Liu, and W. Lu, “Gate current leakage and breakdown mechanism in unpassivated AlGaNGaN high electron mobility transistors by post-gate annealing,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 14, p. 143505, Mar. 2005, doi: 10.1063/1.1899255.
-

-
- [62] J. Lee, D. Liu, H. Kim, and W. Lu, “Post-annealing effects on device performance of AlGaIn/GaN HFETs,” in *Solid-State Electronics*, Oct. 2004, pp. 1855–1859. doi: 10.1016/j.sse.2004.05.026.
- [63] F. Qian *et al.*, “The improvement of Al₂O₃/AlGaIn/GaN MISHEMT performance by N₂ plasma pretreatment,” *Chinese Phys. B*, vol. 18, no. 7, p. 3014, Jul. 2009, doi: 10.1088/1674-1056/18/7/066.
- [64] T. Hashizume, S. Ootomo, and H. Hasegawa, “Suppression of current collapse in insulated gate AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors using ultrathin Al₂O₃ dielectric,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2952–2954, Oct. 2003, doi: 10.1063/1.1616648.
- [65] J.-M. Lee, K.-M. Chang, S.-W. Kim, C. Huh, I.-H. Lee, and S.-J. Park, “Dry etch damage in n-type GaN and its recovery by treatment with an N₂ plasma,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 11, pp. 7667–7670, Jun. 2000, doi: 10.1063/1.373438.
- [66] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [67] H. Conrads and M. Schmidt, “Plasma generation and plasma sources,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 4, p. 441, Nov. 2000, doi: 10.1088/0963-0252/9/4/301.
- [68] Y. Horiike and M. Shibagaki, “A New Chemical Dry Etching,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 15, no. S1, p. 13, Jan. 1976, doi: 10.7567/JJAPS.15S1.13.
- [69] J. W. Coburn, “Summary Abstract: Diagnostics in plasma processing,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 4, no. 3, pp. 1830–1832, May 1986, doi: 10.1116/1.573949.
- [70] I. P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*. Elsevier, 1996.
- [71] J. W. Coburn and M. Chen, “Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density,” *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 6, pp. 3134–3136, Jul. 2008, doi: 10.1063/1.328060.
- [72] D. Gahan, B. Dolinaj, and M. B. Hopkins, “Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 3, p. 033502, Mar. 2008, doi: 10.1063/1.2890100.
- [73] D. Gahan, B. Dolinaj, C. Hayden, and M. B. Hopkins, “Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, no. S1, pp. S643–S648, 2009, doi: 10.1002/ppap.200931607.
-

-
- [74] N. S. J. Braithwaite, J. P. Booth, and G. Cunge, “A novel electrostatic probe method for ion flux measurements,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 677–684, Nov. 1996, doi: 10.1088/0963-0252/5/4/009.
- [75] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The Stopping and Range of Ions in Matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science: Volume 6: Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter*, D. A. Bromley, Ed., Boston, MA: Springer US, 1985, pp. 93–129. doi: 10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [76] M. Gaillet, “Optical Characterization of Organic Semiconductors by Spectroscopic Ellipsometry”.
- [77] A. R. Forouhi and I. Bloomer, “Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 10, pp. 7018–7026, Nov. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.7018.
- [78] M. P. Seah, “The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 2, no. 6, pp. 222–239, 1980, doi: 10.1002/sia.740020607.
- [79] J. H. Scofield, “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, Jan. 1976, doi: 10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [80] A. Jablonski, “C. J. Powell, Surface and Microanalysis Science Division National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD, USA”.
- [81] R. Kawakami, M. Niibe, Y. Nakano, T. Shirahama, S. Hirai, and T. Mukai, “Comparison between AlGaN surfaces etched by carbon tetrafluoride and argon plasmas: Effect of the fluorine impurities incorporated in the surface,” *Vacuum*, vol. 119, pp. 264–269, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.06.002.
- [82] L. Edwards, P. Mack, and D. J. Morgan, “Recent advances in dual mode charge compensation for XPS analysis,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 51, no. 9, pp. 925–933, 2019, doi: 10.1002/sia.6680.
- [83] D. R. Baer *et al.*, “XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 3, p. 031204, May 2020, doi: 10.1116/6.0000057.
- [84] T. Meyer, C. Petit-Etienne, and E. Pargon, “Influence of the carrier wafer during GaN etching in Cl₂ plasma,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 40, no. 2, p. 023202, Mar. 2022, doi: 10.1116/6.0001478.
-

-
- [85] C. Petit-Etienne *et al.*, “Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 28, no. 5, pp. 926–934, Sep. 2010, doi: 10.1116/1.3483165.
- [86] G. Greczynski and L. Hultman, “A step-by-step guide to perform x-ray photoelectron spectroscopy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 132, no. 1, p. 011101, Jul. 2022, doi: 10.1063/5.0086359.
- [87] J. T. Asubar, Z. Yatabe, D. Gregusova, and T. Hashizume, “Controlling surface/interface states in GaN-based transistors: Surface model, insulated gate, and surface passivation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 129, no. 12, p. 121102, Mar. 2021, doi: 10.1063/5.0039564.
- [88] R. Sohal, P. Dudek, and O. Hilt, “Comparative study of NH₄OH and HCl etching behaviours on AlGa_N surfaces,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 7, pp. 2210–2214, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.APSUSC.2009.09.075.
- [89] R. Huang *et al.*, “Angular dependent XPS study of surface band bending on Ga-polar n-GaN,” *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 637–642, May 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.01.196.
- [90] S. Huang, H. Chen, and K. J. Chen, “Surface properties of Al_xGa_{1-x}N/GaN heterostructures treated by fluorine plasma: an XPS study,” *physica status solidi c*, vol. 8, no. 7–8, pp. 2200–2203, 2011, doi: 10.1002/pssc.201000927.
- [91] J. C. Vickerman and D. Briggs, *ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*. IM Publications, 2013.
- [92] V. Martirosyan, “Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of thin-films materials for advanced etch processes,” phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017. Accessed: Apr. 20, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-01803013>
- [93] K. Takahashi, M. H. M. Hori, and T. G. T. Goto, “Characteristics of Fluorocarbon Radicals and CHF₃ Molecule in CHF₃ Electron Cyclotron Resonance Downstream Plasma,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 8R, p. 4745, Aug. 1994, doi: 10.1143/JJAP.33.4745.
- [94] X.-J. Huang, Y. Xin, L. Yang, C. Ye, Q.-H. Yuan, and Z.-Y. Ning, “Analysis of optical emission spectroscopy in a dual-frequency capacitively coupled CHF₃ plasma,” *Physics of Plasmas*, vol. 16, no. 4, p. 043509, Apr. 2009, doi: 10.1063/1.3122937.
- [95] E. O. Degenkolb, C. J. Mogab, M. R. Goldrick, and J. E. Griffiths, “Spectroscopic Study of Radiofrequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. I. Ultraviolet Spectrum,” *Appl. Spectrosc., AS*, vol. 30, no. 5, pp. 520–527, Jul. 1976.
-

-
- [96] J. E. Griffiths and E. O. Degenkolb, "Spectroscopic Study of Radiofrequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. II. Visible Spectrum," *Appl. Spectrosc.*, *AS*, vol. 31, no. 2, pp. 134–137, Mar. 1977.
- [97] M. Meneghini *et al.*, "GaN-based power devices: Physics, reliability, and perspectives," *Journal of Applied Physics*, vol. 130, no. 18, p. 181101, Nov. 2021, doi: 10.1063/5.0061354.
- [98] P. Wan *et al.*, "Effect of Hydrogen on Radiation-Induced Displacement Damage in AlGaIn/GaN HEMTs," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 68, no. 6, pp. 1258–1264, Jun. 2021, doi: 10.1109/TNS.2021.3074379.
- [99] A. Y. Polyakov, M. Shin, S. J. Pearton, M. Skowronski, D. W. Greve, and J. A. Freitas, "The Influence of Hydrogen Plasma Passivation on Electrical and Optical Properties of AIGaN Samples Grown on Sapphire," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 423, p. 607, ed 1996, doi: 10.1557/PROC-423-607.
- [100] V. M. Bermudez, "Investigation of the initial chemisorption and reaction of fluorine (XeF₂) with the GaN(0001)-(1 × 1) surface," *Applied Surface Science*, vol. 119, no. 1, pp. 147–159, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(97)00190-6.
- [101] M. L. Yu, K. Y. Ahn, and R. V. Joshi, "Surface reactions in the chemical vapor deposition of tungsten using WF₆ and SiH₄ on Al, PtSi, and TiN," *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 2, pp. 1055–1061, Jan. 1990, doi: 10.1063/1.345791.
- [102] Ch. Cardinaud, A. Rhounna, G. Turban, and B. Grolleau, "Analyse XPS des surfaces de Si et SiO₂ exposées aux plasmas de CHF₃ et CHF₃—C₂F₆. Polymérisation et gravure," *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 24, no. 3, pp. 309–321, 1989, doi: 10.1051/rphysap:01989002403030900.
- [103] G. H. Kim, W. H. Jeong, and H. J. Kim, "Electrical characteristics of solution-processed InGaZnO thin film transistors depending on Ga concentration," *physica status solidi (a)*, vol. 207, no. 7, pp. 1677–1679, 2010, doi: 10.1002/pssa.200983742.
- [104] G. S. Oehrlein, "Effects of ion bombardment in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Real-time and postplasma surface studies," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 11, no. 1, pp. 34–46, Jan. 1993, doi: 10.1116/1.578717.
- [105] C. Steinbrüchel, "Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 19, pp. 1960–1962, Nov. 1989, doi: 10.1063/1.102336.
-

-
- [106] H. Hasegawa, T. Inagaki, S. Ootomo, and T. Hashizume, “Mechanisms of current collapse and gate leakage currents in AlGaIn/GaN heterostructure field effect transistors,” *Citation: Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing*, vol. 21, p. 1844, 2003, doi: 10.1116/1.1589520.
- [107] B. deB Darwent, “Bond dissociation energies in simple molecules,” National Standard Reference Data System, 1970.
- [108] N. M. Shrestha, Y. Li, T. Suemitsu, and S. Samukawa, “Electrical Characteristic of AlGaIn/GaN High-Electron-Mobility Transistors With Recess Gate Structure,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 66, no. 4, pp. 1694–1698, Apr. 2019, doi: 10.1109/TED.2019.2901719.
- [109] T. Hashizume and H. Hasegawa, “Effects of nitrogen deficiency on electronic properties of AlGaIn surfaces subjected to thermal and plasma processes,” *Applied Surface Science*, vol. 234, no. 1, pp. 387–394, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.05.091.
- [110] G. S. Oehrlein, “Dry etching damage of silicon: A review,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 4, no. 1–4, pp. 441–450, Oct. 1989, doi: 10.1016/0921-5107(89)90284-5.
- [111] P. Brichon, E. Despiau-Pujo, and O. Joubert, “MD simulations of low energy Cl_x⁺ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 32, no. 2, p. 021301, Mar. 2014, doi: 10.1116/1.4827016.
- [112] T. Yamada *et al.*, “Comprehensive study on initial thermal oxidation of GaN(0001) surface and subsequent oxide growth in dry oxygen ambient,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 3, p. 035303, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4974458.
- [113] C.-T. Yeh and W.-H. Tuan, “Oxidation mechanism of aluminum nitride revisited,” *J Adv Ceram*, vol. 6, no. 1, pp. 27–32, Mar. 2017, doi: 10.1007/s40145-016-0213-1.
- [114] J. Dubois, “Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l’échelle nanométrique,” These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2016. Accessed: May 06, 2023. [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2016GREAT079>
- [115] O. Mourey, “Développement de nouvelles technologies de gravure : mise en évidence de la stochasticité du bombardement ionique lors de procédés plasma industriels,” These de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2017. Accessed: Jun. 02, 2023. [Online]. Available: <https://www.theses.fr/2017GREAT027>
-

-
- [116] N. Loubet, “Mécanismes de gravure et de sélectivité de matériaux à base de silicium en plasma délocalisé NF₃/NH₃(ou H₂), pour le développement de procédés plasmas sélectif.,” phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2022. Accessed: May 05, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03944580>
- [117] H. Kim, “Effect of KOH treatment on the Schottky barrier inhomogeneity in Ni/n-GaN,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 13, no. 1, pp. 51–55, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.mssp.2010.02.007.
- [118] J.-L. Lee, J. K. Kim, J. W. Lee, Y. J. Park, and Taeil Kim, “Effect of surface treatment by KOH solution on ohmic contact formation of p-type GaN,” *Solid-State Electronics*, vol. 43, no. 2, pp. 435–438, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0038-1101(98)00265-2.
- [119] J. Osvald, “Interface traps contribution to capacitance of Al₂O₃/(GaN)AlGa_{0.3}N/GaN heterostructures at low frequencies,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 93, pp. 238–242, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.physe.2017.06.022.
- [120] J. Osvald, “Fast and slow traps in Al₂O₃/(GaN)AlGa_{0.3}N/GaN heterostructures studied by conductance technique,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 97, pp. 126–129, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.physe.2017.11.002.
- [121] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, “The si-sio₂ interface – electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique,” *The Bell System Technical Journal*, vol. 46, no. 6, pp. 1055–1033, Jul. 1967, doi: 10.1002/j.1538-7305.1967.tb01727.x.
- [122] W. A. Hill and C. C. Coleman, “A single-frequency approximation for interface-state density determination,” *Solid-State Electronics*, vol. 23, no. 9, pp. 987–993, Sep. 1980, doi: 10.1016/0038-1101(80)90064-7.
- [123] I. Nifa *et al.*, “Characterization and modeling of 2DEG mobility in AlGa_{0.3}N/AlN/GaN MIS-HEMT,” *Microelectronic Engineering*, vol. 215, p. 110976, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.mee.2019.05.003.
- [124] A. Chakroun *et al.*, “AlGa_{0.3}N/GaN MOS-HEMT Device Fabricated Using a High Quality PECVD Passivation Process,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 38, no. 6, pp. 779–782, Jun. 2017, doi: 10.1109/LED.2017.2696946.
- [125] M. Ľapajna *et al.*, “Low-temperature atomic layer deposition-grown Al₂O₃ gate dielectric for GaN/AlGa_{0.3}N/GaN MOS HEMTs: Impact of deposition conditions on interface state density,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 35, no. 1, p. 01A107, Dec. 2016, doi: 10.1116/1.4972870.
-

- [126] M. Minami *et al.*, “Analysis of GaN Damage Induced by Cl₂/SiCl₄/Ar Plasma,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 8S1, p. 08JE03, Aug. 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.08JE03.
- [127] H. Fukumizu, M. Sekine, M. Hori, K. Kanomaru, and T. Kikuchi, “Atomic layer etching of AlGa_N using Cl₂ and Ar gas chemistry and UV damage evaluation,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 37, no. 2, p. 021002, Mar. 2019, doi: 10.1116/1.5063795.
- [128] J. H. Kim *et al.*, “Effects of Nitride-Based Plasma Pretreatment Prior to SiN_x Passivation in AlGa_N/Ga_N High-Electron-Mobility Transistors on Silicon Substrates,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4S, p. 04DF05, Apr. 2010, doi: 10.1143/JJAP.49.04DF05.
- [129] A. P. Edwards, J. A. Mittereder, S. C. Binari, D. S. Katzer, D. F. Storm, and J. A. Roussos, “Improved reliability of AlGa_N-Ga_N HEMTs using an NH₃/sub 3/ plasma treatment prior to SiN passivation,” *IEEE Electron Device Letters*, vol. 26, no. 4, pp. 225–227, Apr. 2005, doi: 10.1109/LED.2005.844694.
- [130] S. Chen *et al.*, “Individual Roles of Atoms and Ions during Hydrogen Plasma Passivation of Surface Defects on Ga_N Created by Plasma Etching,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11R, p. 111002, Oct. 2012, doi: 10.1143/JJAP.51.111002.