

UNIVERSITE DE MONTREAL

GRAVURE D'ARSENIURE DE GALLIUM PAR IONS REACTIFS
DANS UN PLASMA A BASE DE CF_4

par

Pierre LUSSIER
DEPARTEMENT DE GENIE PHYSIQUE
ECOLE POLYTECHNIQUE

THESE PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAITRE ES SCIENCES APPLIQUEES (M.Sc.A.)
mars 1989

© Pierre Lussier 1988

Permission has been granted to the National Library of Canada to microfilm this thesis and to lend or sell copies of the film.

The author (copyright owner) has reserved other publication rights, and neither the thesis nor extensive extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her written permission.

L'autorisation a été accordée à la Bibliothèque nationale du Canada de microfilmer cette thèse et de prêter ou de vendre des exemplaires du film.

L'auteur (titulaire du droit d'auteur) se réserve les autres droits de publication; ni la thèse ni de longs extraits de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation écrite.

ISBN 0-315-50215-0

UNIVERSITE DE MONTREAL

ECOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

GRAVURE D'ARSENIURE DE GALLIUM PAR IONS REACTIFS
DANS UN PLASMA A BASE DE CF_4

présenté par: Pierre Lussier

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Michael R. Wertheimer, D.Sc A., président

M. Michel Meunier, Ph.D.

M. Remo Masut, Ph.D.

SOMMAIRE

L'arséniure de gallium est un matériau semiconducteur utilisé en micro-électronique et en opto-électronique pour des applications nécessitant une forte conductivité. Plusieurs dispositifs tels les transistors à effet de champ verticaux et les guides d'onde avec des angles de 90° requièrent que des profils à murs verticaux soient créés durant la gravure du GaAs. Parmi les techniques de gravure, la gravure par ions réactifs (RIE) peut fournir ces profils beaucoup plus facilement qu'en gravure en milieu aqueux vu la présence d'un champ électrique continu important à la normale de la surface des substrats. Parmi les gaz généralement utilisés en gravure par ions réactifs du GaAs, le système CF_4/Ar a été choisi pour fournir les espèces réactives vu le faible risque de corrosion et de contamination du réacteur et des pompes (contrairement aux mélanges contenant du chlore) et sa très faible toxicité. Un problème associé à l'emploi du CF_4 en gravure par ions réactifs du GaAs est la formation d'une couche d'un composé peu volatil sur la surface gravée, le GaF_3 . L'addition d'argon au CF_4 assure tout au moins une pulvérisation partielle de cette couche.

Ce travail présente une étude systématique des taux de gravure du GaAs {100} et du masque de photorésine attaqués par gravure par ions réactifs avec le mélange CF_4/Ar . L'étude est faite en fonction de la puissance ($0.06\text{W}/\text{cm}^2$ à $0.55\text{W}/\text{cm}^2$), de la pression (6 à 35 Torr) et de

la concentration du CF_4 dans l'argon (0 à 60% pour un débit total de 10sccm). Des taux de gravure jusqu'à 175Å/min avec des surfaces gravées lisses ont été obtenues pour le GaAs avec 40% de CF_4 , 20mTorr et 0.55W/cm². Le taux de gravure de la résine était alors de 485Å/min. Des mesures I-V et C-V ont ensuite été effectuées sur de tels échantillons. Alors que les facteurs d'idéalité et les hauteurs de barrière de potentiel sont semblables pour les échantillons gravés et leur témoin, les mesures C-V suggèrent toutefois la présence d'une couche isolante (associée au GaF_3) sur la surface des échantillons gravés en milieu plasma.

ABSTRACT

This thesis presents a systematic study of the etch rate of GaAs {100} and of positive photoresist attacked by reactive ion etching (RIE) with CF_4/Ar gas mixtures. The study was conducted as a function of power ($0.06\text{W}/\text{cm}^2$ to $0.55\text{W}/\text{cm}^2$), pressure (6 to 35 Torr) and concentration of CF_4 in argon (0 to 60% for a constant total mass flow of 10 sccm). GaAs etch rates up to $175\text{\AA}/\text{min}$, while retaining smooth surfaces, were obtained with 40% CF_4 , 20 Torr and $0.55\text{W}/\text{cm}^2$. Under those same conditions, the resist etch rate was $485\text{\AA}/\text{min}$. I-V and C-V measurements were then conducted on such samples. While ideality factors and potential barrier heights were similar for etched and control samples, C-V measurements suggested the existence of an insulating layer (presumably associated with GaF_3) on the surface of the dry etched samples.

REMERCIEMENTS

Bien que toute énumération risque de comporter des oublis, les personnes suivantes méritent une mention spéciale pour leur contribution à la production de cet ouvrage:

- mes directeurs de recherche MM. Michel Bélanger, Michel Meunier et John F. Currie pour leur soutien aux niveaux des problèmes pratiques, des connaissances scientifiques et des stratégies de travail,
- le Groupe des Couches Minces pour le soutien financier durant mon programme de maîtrise,
- les techniciens René Lacoursière et Alain Gaboriault qui ont aidé dans la préparation de l'équipement utilisé,
- la bibliothécaire Carole Brault pour l'aide apportée lors de la recherche bibliographique,
- Mario Caron du département de génie métallurgique pour les manipulations du microscope à balayage et la production des multiples clichés (figures 4.8b et c entre autres),

- Judith Lussier (chère soeur) et Martin Lussier (sans lien de parenté) pour avoir tapé une partie du manuscrit,
- Stéphane Blain qui (entre autres) a servi de critique dans la préparation de l'exposé de ce travail dans le cadre des séminaires du Groupe des Couches Minces,
- et finalement tous ceux et celles de mon entourage, ma famille et mes confrères de travail, qui m'ont soutenu moralement et/ou techniquement durant cette période.

TABLE DES MATIERES

	page
SOMMAIRE	iv
ABSTRACT	vi
REMERCIEMENTS	vii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES SYMBOLES	xv
LISTE DES ANNEXES	xvii
1. INTRODUCTION	1
2. REVUE DE LA LITTERATURE	6
2.1. Introduction	6
2.2. La gravure en milieu aqueux	7
2.2.1. Généralités	7
2.2.2. Effet de la concentration	8

	page
2.2.3. Effet de l'orientation cristalline	8
2.3. La gravure par plasma et par ions réactifs	11
2.3.1. Généralités	11
2.3.2. Gravure par plasma	17
2.3.3. Gravure par ions réactifs	18
2.3.3.1. Phénomènes de réaction	18
2.3.3.2. Différents mélanges gazeux	24
2.3.3.3. CCl_2F_2	27
2.3.3.4. CF_4	32
2.4. Autres méthodes de gravure	36
2.4.1. La gravure par faisceau d'ions réactifs et l'ablation par ions	36
2.4.2. La gravure chimique assistée par laser	39
2.5. Conclusion	41
3. METHODOLOGIE	43
3.1. Choix de la technique de gravure	43
3.1.1. Choix de la gravure par ions réactifs	43
3.1.2. Choix du mélange CF_4/Ar	44
3.2. Description du système de gravure	47
3.2.1. Montage	47
3.2.2. Paramètres	49
3.3. Procédé	50

	page
4. RESULTATS ET DISCUSSION	51
4.1. Taux de gravure en fonction de la pression	51
4.2. Taux de gravure en fonction de la puissance	58
4.3. Taux de gravure en fonction de la concentration de CF_4	64
4.3.1. Avec une cathode d'acier inoxydable	64
4.3.2. Avec une cathode de SiO_2	67
4.4. Profils	75
4.5. Mesures électriques	80
5. CONCLUSION	88
BIBLIOGRAPHIE	92
ANNEXES	102

LISTE DES TABLEAUX

2.1 Synthèse d'informations sur la gravure par ions réactifs du GaAs

2.2 Propriétés des composés halogénés formés à partir du GaAs

2.3 Espèces rencontrées dans un plasma de CCl_2F_2

4.1 Résultats des mesures du taux de gravure utilisés pour caractériser selon la pression, la puissance et le pourcentage de CF_4

4.2 Seuils et rendements de pulvérisation du GaAs du Mo et du Re

4.3 Composés possibles à partir du GaAs, du CF_4 et du SiO_2

4.4 Comparaison entre les échantillons 2-C, 8-A, 8-B et 8-C

4.5 Principaux résultats des mesures électriques

A.1 Conditions de lithographie

A.2 Résultats bruts des mesures d'épaisseurs attaquées

LISTE DES FIGURES

1.1 Profils-types

2.1 Agencement des liens atomiques dans le cristal de GaAs

2.2 Schéma d'un réacteur: a) en gravure par plasma b) en gravure par ions réactifs

2.3 a) Distribution du potentiel moyen dans le temps entre les électrodes

b) Tension appliquée à la cathode en fonction du temps

2.4 Spectre de masse d'un plasma de CF_4 avec SiO_2

2.5 Schéma d'un réacteur à gravure par faisceau d'ions

2.6 Taux d'attaque en fonction de l'angle d'un faisceau d'ions

4.1 Taux de gravure du GaAs et de la résine en fonction de la pression

4.2 Potentiel auto-induit mesuré en fonction de la pression

- 4.3 Taux de gravure du GaAs et de la résine en fonction de la puissance
- 4.4 Taux de gravure du GaAs et de la résine en fonction de la concentration de CF_4 avec une cathode en acier inoxydable
- 4.5 Taux de gravure du GaAs et de la résine en fonction de la concentration de CF_4 avec une cathode de SiO_2
- 4.6 Taux de gravure du GaAs dans un milieu de $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ à puissance constante (100W), 10mTorr et 20sccm
- 4.7 Taux de gravure du GaAs dans un milieu de $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ à potentiel constant (-3.0kV) et 40mTorr
- 4.8 Aspects de surfaces gravées:
 - a) échantillon 2-C
 - b) échantillon 8-A
 - c) échantillon 8-B
- 4.9 Courbes $\ln I-V$
- 4.10 Courbes $1/C^2-V$

LISTE DES SYMBOLES

A_x	= Aire de l'électrode x
A^{**}	= Constante de Richardson
C	= Capacité
I	= Courant
I_0	= Ordonnée à l'origine projetée des courbes $\ln I-V$
J	= Densité de courant
k	= Constante de Boltzmann
n	= Facteur d'idéalité
N_D	= Concentration nominale des donneurs ou dopage effectif mesuré
q	= Charge électronique
S	= Rendement de pulvérisation
T	= Température
V_{DC}	= potentiel auto-induit
V_P	= potentiel du plasma
$V_{rf \text{ crête-à-crête}}$	= amplitude totale du potentiel alternatif
V_x	= potentiel de l'électrode x
$\Delta GaAs$	= Mesure de variation d'épaisseur de GaAs
$\Delta rés.$	= Mesure de variation d'épaisseur de résine
ϵ_s	= Permittivité du semiconducteur
λ	= Longueur d'onde

$\Sigma_{rés.}$	= Mesure d'épaisseur totale de résine
τ_{GaAs}	= Taux de gravure calculé du GaAs
$\tau_{résine}$	= Taux de gravure calculé de la résine
ϕ_{bn}	= Barrière de potentiel
$[xyz]$	= Direction cristalline xyz
$\{xyz\}$	= Surface cristalline d'orientation xyz
$\{xyz\}$	= Famille des surfaces cristallines d'orientation xyz

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1: Suppléments d'informations au tableau 2.1

- A) Gravure d'une photorésine dans un plasma de CCl_4 avec O_2 ou H_2
- B) Comparaison de profils obtenus avec CCl_4 , CCl_2F_2 et CF_4
- C) Contamination de l'équipement et recouvrement de cathode

ANNEXE 2: Disques de SiO_2 utilisés

ANNEXE 3: Conditions de lithographie

ANNEXE 4: Résultats bruts

ANNEXE 5: Procédé de fabrication des contacts Schottky

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les applications de l'arséniure de gallium (GaAs) se sont multipliées. Trois particularités du GaAs sont sa mobilité électronique élevée qui permet la fabrication de dispositifs fonctionnant à des fréquences d'opération plus élevées que celles de substrats en silicium, une transition directe qui en fait une source efficace de photons et la possibilité de changer l'énergie de la bande interdite par un alliage ternaire sans modification de la maille du réseau.

En gravure, une autre particularité du GaAs est la non-centrosymétrie de sa maille cristalline. Lorsque sa gravure se fait chimiquement, le taux de gravure varie d'un plan cristallin à l'autre. Une forte anisotropie d'attaque (sans corrélation avec l'orientation cristalline) peut être essentielle à la fabrication de certains dispositifs. Par exemple, la fabrication de dispositifs optiques tels que des guides d'onde, des coupleurs optiques et des lasers peut nécessiter la création de parois lisses et verticales.

De plus, la fabrication de certains dispositifs électroniques tels les transistors à effet de champ verticaux (identiques aux transistors à induction statique mais sans la recroissance épitaxiale du cristal de GaAs), demande des profils de gravure tels qu'après évaporation d'un métal la partie déposée au fond des endroits gravés soit isolée

électriquement de celle déposée aux endroits non-gravés tel que montré à la figure 1.1a) et b). Un profil de gravure à parois complètement verticales ou en forme de mesa "inversé" est donc nécessaire pour fabriquer correctement de tels dispositifs.

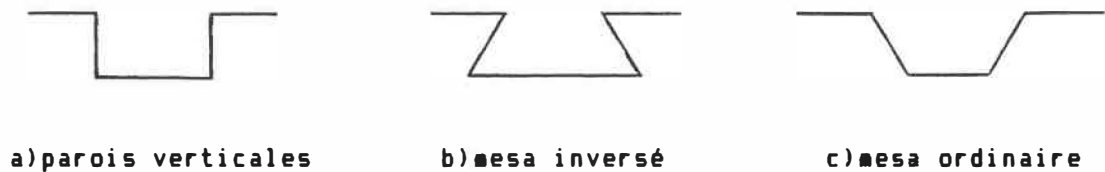


figure 1.1

La première méthode de gravure utilisée pour le GaAs fut la gravure en milieu aqueux (wet etching). Cette gravure peut être effectuée dans deux buts: 1) polir la surface [1, 2] et 2) créer des motifs dans la surface pour fabriquer des dispositifs [3, 4, 5]. L'avantage principal de cette méthode est le peu d'équipement requis pour effectuer la gravure. Cependant, des produits de réaction peuvent demeurer en surface (oxydes) et nécessiter une décontamination subséquente. Enfin, dû à la non-centrosymétrie du GaAs, les profils de gravure sont soit isotropes (le matériau qui se trouve sous le masque est aussi attaqué), soit anisotropes (mais selon des plans cristallographiques).

L'utilisation de la gravure en milieu plasma permet d'éviter ces contraintes. Le contrôle du procédé est généralement plus facile à effectuer. De plus, des profils de gravure à murs verticaux peuvent être obtenus. Cependant, des dommages cristallographiques peuvent résulter d'un tel procédé.

Pour le GaAs, les réacteurs à électrodes cylindriques (barrel type) sont d'abord utilisés [6] puisque ceux-ci sont déjà très répandus pour la gravure sèche du silicium. Ils ne tardent cependant pas à être remplacés par des réacteurs à électrodes planaires (planar type) vu leur faible taux d'attaque. Lors des premiers essais de gravure dans des réacteurs à électrodes planaires, les pastilles sont déposées sur l'anode, laquelle est mise à la terre (plasma etching, [7]). Comme dans les réacteurs à électrodes cylindriques, le mécanisme d'attaque y est strictement chimique et les profils obtenus sont donc isotropes.

Avec la technique de gravure par ions réactifs (Reactive Ion Etching, ou RIE), la pastille à graver est placée sur la cathode, excitée par radiofréquences. La tension négative auto-induite sur la cathode favorise l'attaque des ions positifs sur le masque et dans le fond des profils de gravure. Ceci permet d'obtenir des profils de gravure anisotropes sans corrélation notable avec l'orientation cristalline. Pour le GaAs, les gaz les plus souvent utilisés, pour fournir au plasma les espèces réactives, sont le Cl_2 [8, 9], le CCl_2F_2 [10, 11, 12, 13, 14, 15], le CCl_4 [11, 16] le CF_4 [11, 17, 18, 19], le

BCl_3 [20, 21, 22, 23] et le SiCl_4 [24, 25].

Actuellement, deux voies semblent permettre une directionnalité encore plus grande des profils gravés sur GaAs: l'attaque par faisceau d'ions (réactifs ou non) [26, 27] et le RIE conjointement avec l'utilisation de masques à haute résolution [25, 28, 29, 30].

Les buts de ce travail consistent à investiguer une méthode alternative à l'attaque en milieu aqueux typiquement utilisée dans notre laboratoire. La méthode employée devrait permettre d'obtenir une gravure de GaAs fortement anisotrope, ceci pour pouvoir fabriquer des dispositifs aux géométries plus fines ou requérant la présence de parois gravées verticales tel que mentionné plus tôt. Une étude systématique du taux de gravure du GaAs en gravure par ions réactifs a donc été faite. Le CF_4 a été choisi pour fournir les espèces réactives à cause du faible risque de corrosion du réacteur et de sa faible toxicité. Les paramètres de puissance, de pression et de concentration du CF_4 dans l'argon ont été étudiés. On a ainsi pu montrer l'existence d'un seuil de puissance d'environ 30W pour la gravure du GaAs indépendamment de la composition du mélange gazeux choisi, ce seuil étant associé au seuil d'énergie de pulvérisation du GaAs. L'étude du mélange CF_4/Ar a montré la nécessité d'employer un disque de SiO_2 pour recouvrir la cathode afin d'éviter une redéposition de matériaux non-volatils sur le substrat. De bons taux de gravure verticale et des parois lisses ont pu être obtenus sur le GaAs en employant les conditions suivantes: $0.55\text{W}/\text{cm}^2$, 20mTorr, 20% CF_4 et

un recouvrement de cathode en SiO_2 . L'utilisation de masques à taux de gravure faibles dans le CF_4 devrait permettre la fabrication de gravures aux parois verticales.

2. REVUE DE LA LITTERATURE

2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, une revue de la littérature sur la gravure par ions réactifs (RIE) est effectuée. D'autres techniques de gravure telles la gravure en milieu aqueux, la gravure par plasma (plasma etching), la gravure par faisceau d'ions réactifs (Reactive Ion Beam Etching, ou RIBE), l'ablation par ions (ion milling) et la gravure chimique assistée par laser seront quand même abordées mais plus succinctement. La gravure par plasma et la gravure chimique assistée par laser ne peuvent fournir le profil de gravure vertical recherché. D'autre part, la gravure par faisceau d'ions réactifs, l'ablation par ions et la gravure chimique assistée par laser n'étaient pas réalisables à l'intérieur de notre laboratoire au moment de faire notre étude.

Dans les pages qui vont suivre, le terme "sous-gravure" (undercut) se référera à la largeur de la gravure latérale directement sous le masque. L'expression "sous-gravure négative" (negative undercut) sera utilisée pour décrire un surplus de gravure latérale au fond du profil [11, 31]. Ainsi, on dira d'un profil en mesa inversé qu'il montre de la sous-gravure négative (figure 1.1b).

2.2. LA GRAVURE EN MILIEU AQUEUX

2.2.1. GENERALITES

La gravure en milieu aqueux procède en trois étapes successives [32]: 1) l'arrivée des espèces réactives, 2) la réaction proprement dite et 3) l'évacuation des produits de la réaction. Pour ce qui est du GaAs, deux types d'espèces réactives sont nécessaires [32, 33]: 1) un oxydant du GaAs et 2) un agent dissolvant pour l'oxyde obtenu. Ainsi, dans les deux systèmes les plus souvent utilisés, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [4] et $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ [5], l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène, l'acide dissout l'oxyde formé et l'eau sert de diluant.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le taux d'attaque en milieu aqueux tels la concentration des agents réactifs, l'orientation cristalline, la température de la solution [32], la volatilité des produits [5, 32] et la polarisation appliquée aux pastilles gravées [32, 34, 35]. Les deux sections qui suivent traitent des effets de la concentration et de l'orientation cristalline.

2.2.2. EFFET DE LA CONCENTRATION

Selon les concentrations des trois constituants de la solution, le taux de gravure peut être limité, dans un premier temps, par la diffusion des constituants. L'agent dissolvant l'oxyde est alors en quantité suffisante pour réagir avec toutes les surfaces mais il y a peu d'oxyde formé à dissoudre vu la faible proportion de l'agent oxydant. Il est ainsi plus probable pour les protubérances de rencontrer un agent oxydant "frais" que pour les anfractuosités. Ces solutions sont donc utiles pour polir les surfaces [32, 33]. A l'inverse, le taux de gravure peut aussi être limité par le taux de la réaction chimique. L'agent oxydant est alors présent en quantité suffisante pour oxyder toutes les surfaces. L'oxyde est ensuite dissous par l'agent dissolvant sur les sites où la désorption est plus facile. Ceci conserve les morphologies initialement présentes [32, 33] et favorise la gravure selon les directions cristallographiques préférentielles [32, 33].

2.2.3. EFFET DE L'ORIENTATION CRISTALLINE

La nature non-centrosymétrique de la maille cristalline du GaAs résulte en une gravure selon les directions préférentielles si les concentrations des agents réactifs le permettent. Il est alors possible d'observer une sous-gravure ou non selon l'orientation des masques par rapport au cristal. On doit mentionner que ces considéra-

tions d'orientation cristalline sont aussi valables en gravure en milieu plasma lorsque l'attaque se fait chimiquement.

Pour une structure zincblende telle le GaAs, on obtient généralement des taux de gravure qui décroissent, selon le plan de la surface, de la façon suivante: $\{111\}\text{As} > \{100\} > \{111\}\text{Ga}$ [3, 36]. Cette relation peut s'expliquer de la façon qui suit [32]. Dans la direction $[111]$, on rencontre alternativement des plans de gallium et des plans d'arsenic. Ces plans sont joints de façon alternative par des groupements de trois liaisons et d'une liaison respectivement (figure 2.1 [32]). Le clivage du cristal s'effectue donc plus facilement entre les plans joints par des liaisons "simples" qu'entre des plans joints par des groupements de trois liaisons, produisant une surface avec seulement des atomes de gallium ($\{111\}\text{Ga}$) et une autre avec seulement des atomes d'arsenic ($\{111\}\text{As}$).

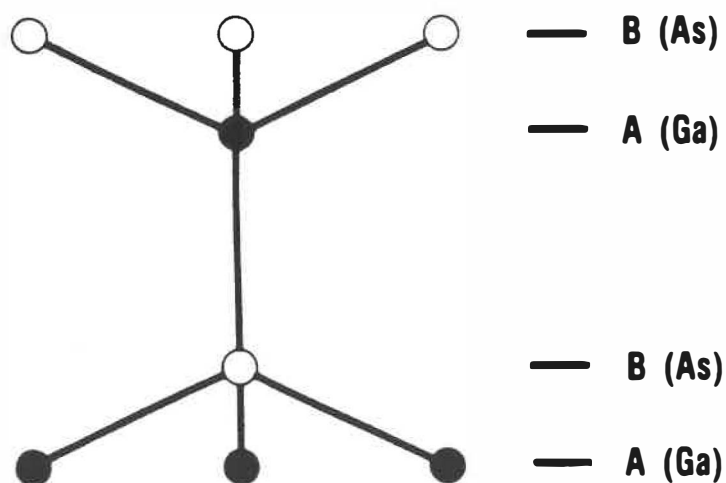


figure 2.1

Chacun des atomes de gallium de la surface (111)Ga possède 3 électrons de valence et 3 liaisons avec les atomes d'arsenic du plan d'atomes immédiatement sous-jacent. Réciproquement, chacun des atomes d'arsenic de la surface (111)As a quant à lui 5 électrons de valence et 3 liaisons avec les atomes de gallium du plan d'atomes immédiatement sous-jacent. Les 2 électrons de valence "supplémentaires" de la surface (111)As sont ainsi disponibles pour des réactions chimiques sur cette surface. Bien que cette vision soit simplifiée, elle explique pourquoi la surface (111)As est plus réactive que la surface (111)Ga [32].

Pour la surface (100), le gallium et l'arsenic forment le plan de surface en quantité égale et sont unis au plan sous-jacent par des groupements de deux liaisons. On peut ainsi comprendre qu'une surface (100) se grave à un taux intermédiaire entre les surfaces (111)As et (111)Ga.

2.3. LA GRAVURE PAR PLASMA ET PAR IONS REACTIFS

2.3.1. GENERALITES

Lors de la gravure par plasma ou de la gravure par ions réactifs, on utilise un plasma pour générer les espèces chimiques qui iront réagir avec le substrat, et ce à partir d'un ou de plusieurs gaz généralement non-réactif(s) hors d'un plasma [37]. De façon semblable à la gravure en milieu aqueux, pour qu'il y ait gravure il doit y avoir 1) adsorption d'une molécule du gaz réactif sur la surface, 2) réaction avec le matériau en surface et 3) désorption des produits de réaction [32, 37]. On choisit habituellement un gaz réactif pour lequel les produits de réaction sont volatils. Ceux-ci désorbent alors spontanément de la surface [37].

Dans le cas de la gravure par ions réactifs, le potentiel auto-induit entre les substrats et le plasma est suffisamment élevé (entre 100 et 1000V généralement) pour que le bombardement des ions stimule la désorption des produits non-volatils et favorise une gravure anisotrope dans la direction où sont projetés les ions [10]. Cependant, ces produits non-volatils peuvent se redéposer sur les parois avoisinantes (comme cela se produit en ablation par ions - "ion beam milling") [32]. Dans le cas de la gravure par plasma, le potentiel auto-induit entre les substrats et le plasma est assez faible (avec des valeurs maximales d'environ 100V [7]) de telle sorte que l'effet de bombardement des ions est négligeable et qu'on considère que la

gravure s'effectue principalement de façon chimique. Si certains produits de réaction ne sont pas volatils, ils forment peu à peu une couche de surface qui limite la gravure du matériau situé dessous [7, 10]. Si les produits de réaction sont tous volatils, le profil de la gravure a tendance à être isotrope.

Pour faciliter la distinction entre la gravure par plasma et la gravure par ions réactifs qui sera décrite plus loin, nous présentons à la figure 2.2 un schéma général d'un réacteur pour chacune de ces méthodes de gravure et à la figure 2.3 la distribution du potentiel moyen et la tension à la cathode dans le temps pour une utilisation du réacteur en mode de gravure par ions réactifs.

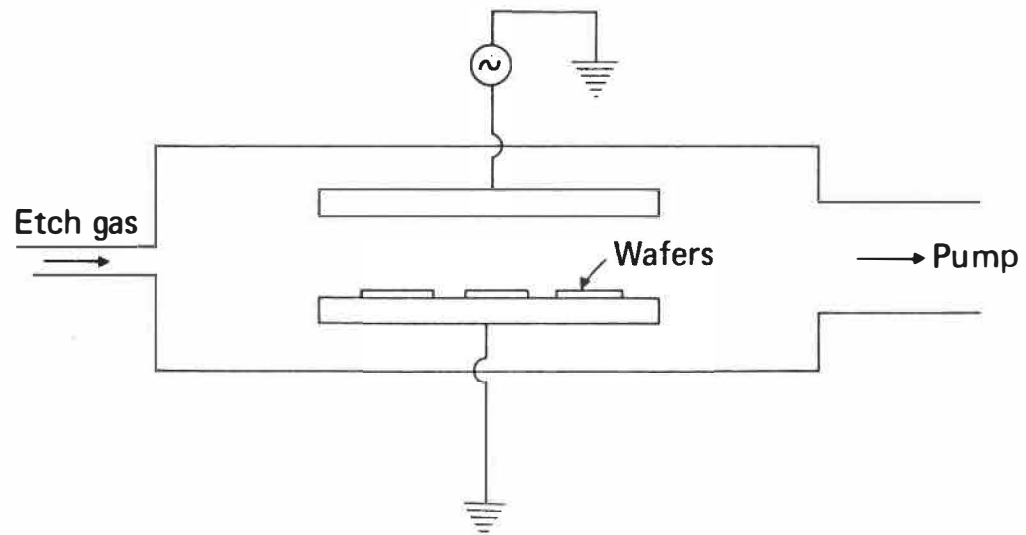


figure 2.2a) Schéma d'un réacteur en gravure par plasma

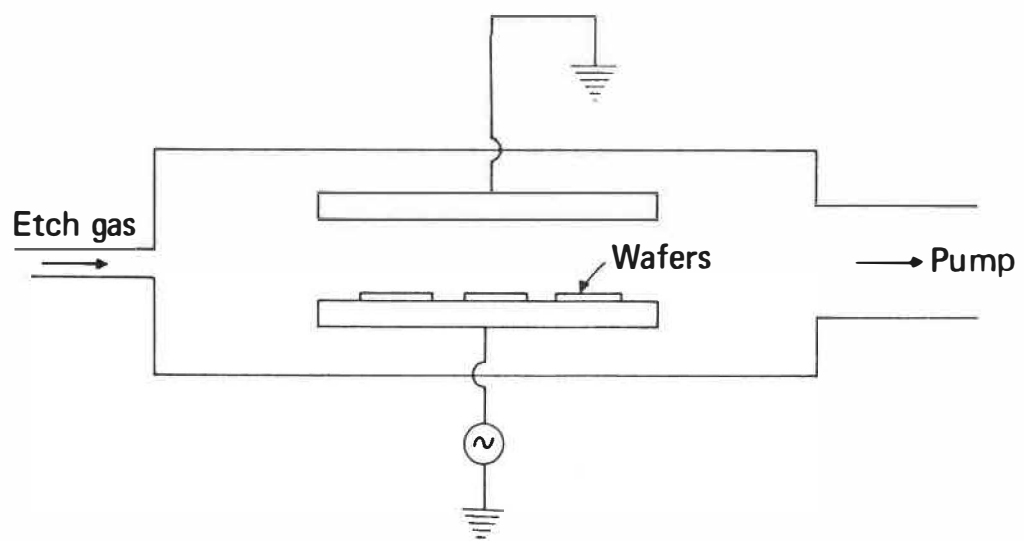


figure 2.2b) Schéma d'un réacteur en gravure par ions réactifs

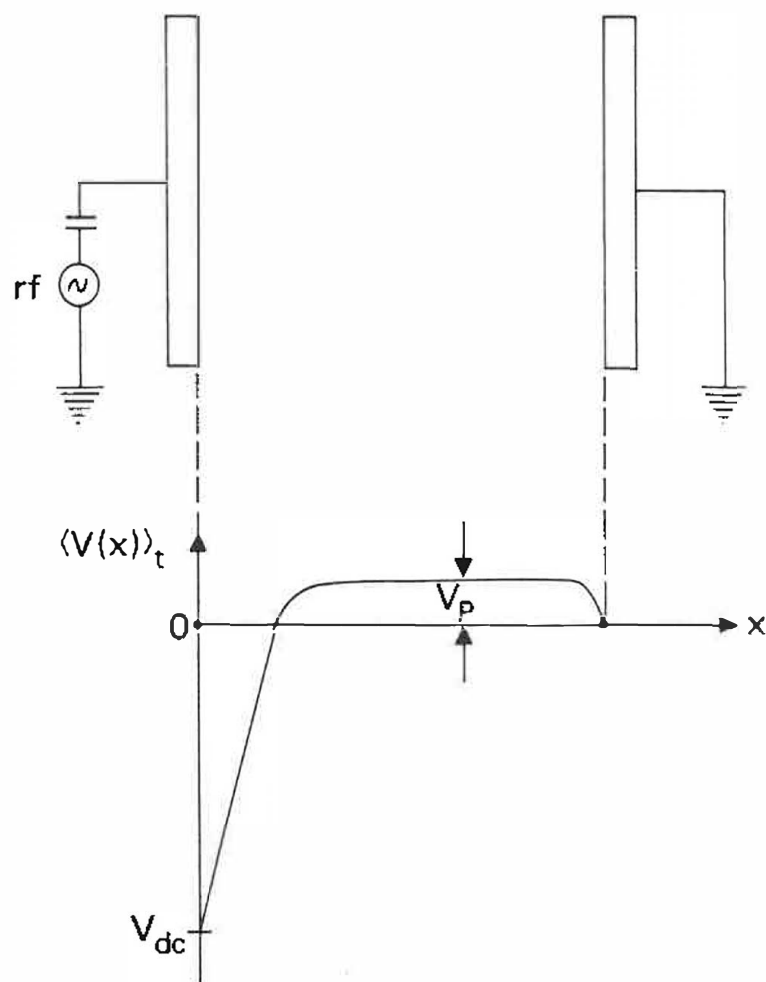
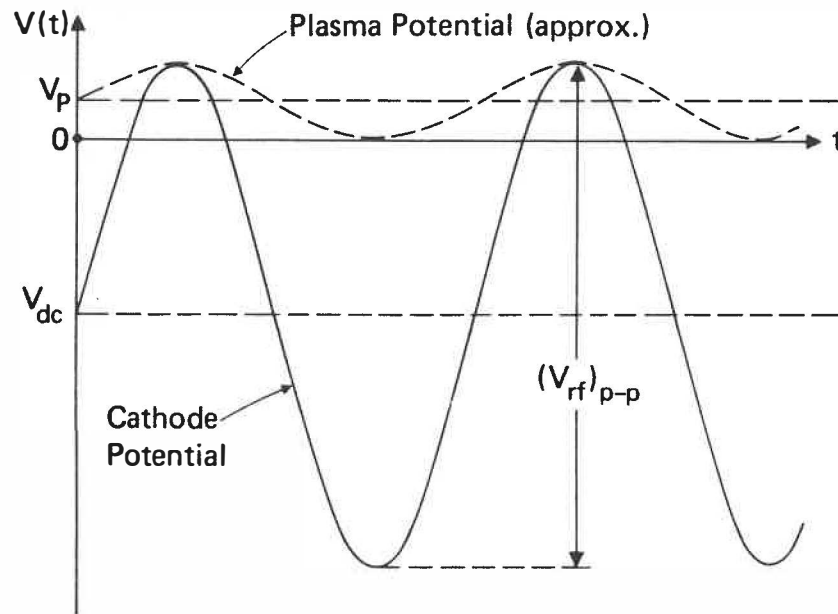


figure 2.3a) Distribution du potentiel moyen dans le temps
entre la cathode et l'anode, beaucoup plus grande.

$$2V_P \sim \frac{(V_{rf})_{pp}}{2} - |V_{dc}|$$



V_{DC} = tension auto-induite (self-bias voltage)

V_P = tension du plasma

$(V_{rf})_{p-p} = V_{rf \text{ crête-à-crête}}$

= amplitude totale du potentiel alternatif

figure 2.3b) Tension appliquée à la cathode en fonction du temps.

Pour expliquer la distribution de potentiel de la figure 2.3a), on doit principalement considérer que la mobilité des électrons est plus grande que celle des ions [37, 38]. Les électrons étant donc les premiers à atteindre une électrode lors de chaque cycle de l'excitation radio-fréquence, une charge négative s'accumule sur

l'électrode excitée à chaque demi-cycle positif de l'excitation (en supposant que l'électrode ait une capacité non-nulle, comme si elle était recouverte d'un diélectrique). Durant les demi-cycles négatifs les ions positifs demandent plus de temps pour atteindre l'électrode excitée et compenser l'accumulation de charge négative. Cependant, si la fréquence est assez lente pour permettre une neutralisation complète, le plasma peut ne plus être soutenu.

A 13.56MHz, fréquence souvent utilisée pour maintenir un plasma, les électrons peuvent répondre à l'excitation radio-fréquentielle (ceci étant valable jusqu'à environ 1GHz [38]). Cependant, la plupart des ions ne répondent qu'à la composante moyenne du potentiel dans le temps [37, 38]. Une tension continue négative est donc induite sur l'électrode excitée (appelée ainsi cathode) pour que le courant net soit nul. Cette tension négative est ici représentée par V_{DC} sur la figure 2.3.

En général, on distingue la gravure par plasma de la gravure par ions réactifs de la façon indiquée à la figure 2.2. Si la surface portant les échantillons est mise à la terre, on parle de gravure par plasma. L'énergie maximale disponible des ions incidents est alors eV_P (selon la figure 2.3a). Par contre, si c'est la surface portant les échantillons qui est excitée, il s'agit alors de gravure par ions réactifs et l'énergie maximale disponible des ions incidents est $e(|V_{DC}| + V_P)$. L'énergie maximale des ions est donc toujours plus grande en gravure par ions réactifs qu'en gravure par plasma.

2.3.2. GRAVURE PAR PLASMA

En gravure par plasma, les gaufres sont placées sur l'électrode mise à la terre. Le potentiel du plasma V_p étant généralement faible (20 à 50 Volts par rapport aux parois du réacteur [37]), les particules incidentes sur les gaufres (électrons et ions négatifs) n'ont que peu d'énergie cinétique. La réaction de gravure se fait presque seulement chimiquement et le profil de gravure a tendance à être isotrope. Comme cette technique ne permet pas d'obtenir les profils de gravure recherchés tels que le mesa légèrement inversé ou les parois verticales, on ne les traitera donc pas en détail. On peut toutefois indiquer au lecteur quelques références sur le sujet [7, 32, 37, 39, 40].

2.3.3. GRAVURE PAR IONS REACTIFS

2.3.3.1. PHENOMENES DE REACTION

En gravure par ions réactifs, tel que mentionné plus tôt, le potentiel négatif auto-induit sur l'électrode excitée confère aux ions positifs qui s'y dirigent à chaque cycle une énergie cinétique qui favorise la réaction de gravure dans la direction normale à la surface. Quant aux parois des motifs gravés, la réaction de gravure y est principalement chimique vu le peu d'apport d'énergie cinétique des espèces réactives neutres. Trois types de réactions sont alors possibles sur les parois [37]: 1) non-réaction, 2) déposition d'une couche d'un matériau (peu volatil ou "polymérisé") ou 3) gravure (plus lente que dans le fond du motif gravé). Il est difficile de préciser de façon exacte le mécanisme de la gravure par ions réactifs: il ne s'agit pas d'une simple somme de deux phénomènes (physique et chimique) mais de l'interaction des deux simultanément sur le substrat [37, 41].

Plusieurs possibilités ont été étudiées. Une première consiste à estimer que c'est le bombardement ionique qui brise certaines liaisons du substrat, lesquelles deviennent des sites préférentiels d'attaque pour les espèces réactives [41, 42]. Au même moment, il y a aussi érosion de la surface par pulvérisation (transfert d'énergie cinétique des ions aux molécules du substrat - ce qui est un phénomène purement physique). D'autre part, on peut aussi concevoir que ce soit plutôt

une réaction chimique en surface qui brise des liens moléculaires et que l'énergie cinétique des ions ne serve qu'à pulvériser les produits de réaction [40, 41]. Finalement il est aussi possible que plusieurs mécanismes se produisent simultanément (tels ceux des deux hypothèses décrites ci-haut).

Si, à la cathode, on cherche à graver les substrats qui y sont déposés, à l'anode (mise à la terre et "opposée" aux substrats), on veut plutôt éviter qu'il y ait pulvérisation de l'électrode (ce qui introduirait des impuretés dans la plasma). L'énergie des ions incidents sur l'anode étant donnée par eV_p , on doit donc faire en sorte que le potentiel de plasma V_p soit le plus petit possible ($\leq 20V$).

Différentes options s'offrent à nous pour obtenir le V_p le plus petit. Il est d'abord possible de configurer le réacteur de telle sorte que la surface de l'anode soit beaucoup plus grande que celle de la cathode. La chute de potentiel à l'anode (V_p) est alors beaucoup plus faible que celle à la cathode. Leur rapport est donné approximativement par l'équation suivante [38]:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left[\frac{A_2}{A_1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Il est aussi préférable d'effectuer la gravure à basse pression pour que le libre parcours moyen des molécules soit plus grand et que les surfaces éloignées du plasma influencent plus facilement le plasma. Si ces surfaces sont mises à la terre, le rapport $Aire_{anode} / Aire_{cathode}$ devient alors plus grand et le potentiel V_p diminue [37].

On doit aussi s'assurer que les électrodes en contact avec le plasma aient le potentiel le plus petit possible puisque V_p est aussi ou plus positif que toute électrode en contact avec le plasma (si les porteurs de charge négatifs sont des électrons). En effet, vu la mobilité plus élevée des électrons, ceux-ci sont projetés vers les électrodes positives, réduisant la quantité de charges négatives dans le plasma et faisant augmenter V_p [37].

Finalement, il est important de fournir une bonne impédance "cathode - mise à la terre" pour que la tension négative auto-induite à la cathode, V_{DC} , puisse se développer [37]. Tel qu'indiqué sur la figure 2.3b, le lien entre V_p et V_{DC} est le suivant:

$$2 \cdot V_p \approx 1/2 \cdot (V_{rf \text{ crête-à-crête}}) - |V_{DC}|$$

En augmentant V_{DC} en valeur absolue par une bonne impédance, on peut donc obtenir une valeur de V_p plus faible.

Typiquement, pour avoir V_p le plus petit, la gravure par ions réactifs est effectuée dans les conditions suivantes: 1) toutes les parois de la chambre à plasma sont mises à la terre (sauf la cathode portant les substrats) et 2) on effectue la gravure sous une pression entre 10 et 100mTorr, permettant ainsi d'obtenir une directionnalité dans la gravure. Ces pressions sont plus petites que celles rencontrées en gravure par plasma, (0.1 et 5Torr), où le profil de gravure a une tendance isotrope. Si la pression est encore plus faible, on tombe dans la gamme de pressions de la gravure par faisceau d'ions réactifs (RIBE) où il y a pulvérisation du substrat, avec dommage associé.

La pression influence aussi le profil de gravure [32]. Ainsi, plus la pression est basse, plus le libre parcours moyen des molécules est grand et plus la probabilité est grande que la "dernière collision" avant d'atteindre la surface se soit faite "hors de la tranchée" déjà gravée. Ceci entraîne que la composante de la quantité de mouvement normale au substrat est relativement importante. On obtient alors moins de sous-gravure (voir section 2.1) et des parois de plus en plus verticales (avec de moins en moins de sous-gravure négative). A l'inverse, plus la pression est élevée, plus le libre parcours moyen est petit, plus il est probable que la "dernière collision" se soit produite à l'intérieur du profil gravé et plus la sous-gravure et la sous-gravure négative seront importantes.

Le taux et le profil de gravure dépendent aussi du mélange de gaz utilisé pour fournir les espèces réactives. Dans les lignes qui suivent, on traite des mélanges de façon générale en y ajoutant un seul exemple pour fin d'illustration. Des exemples précis sont présentés aux sections 2.3.3.2. à 2.3.3.4. Les espèces réactives proviennent souvent d'un halogénure (ex. CF_4) qui, après décomposition, peut réagir avec le substrat (ex. GaAs) et produire un autre halogénure préférentiellement volatil (ex. AsF_3).

Un gaz inerte (ex. Ar) peut aussi être combiné à l'halogénure pour d'une part favoriser la partie pulvérisation de la réaction de gravure en enlevant certains produits non-volatils (ex. GaF_3) [12] et d'autre part modifier parfois le profil de gravure en diminuant l'attaque chimique des murs des profils puisque la concentration des espèces réactives est plus faible [8]. On peut aussi incorporer des gaz qui vont réagir avec l'halogénure avant que ce dernier n'attaque le substrat: ces gaz peuvent s'associer soit au radical de l'halogénure, soit à l'halogène dégagé.

Dans le premier cas, un gaz (ex. O_2) s'associant avec le radical de l'halogénure (ex. C) permet de libérer plus d'halogène réactif, ce qui permet d'augmenter le taux d'attaque [16, 37, 41]. Dans le deuxième cas, un gaz (ex. H_2) qui s'associe avec l'halogène dégagé (ex. F) diminue la concentration de ce dernier d'où une diminution du taux d'attaque [16, 37]. Le radical de l'halogénure peut alors tendre à polymériser sur la surface, principalement où il n'y a pas de

pulvérisation (les murs des profils de gravure par exemple) [37]. Dans tous les cas, on doit aussi tenir compte de la réactivité de ce gaz (ex. O_2 , H_2) avec le substrat car il peut lui aussi former un composé de surface volatil ou non-volatil [16, 41]. L'analyse de l'action d'un mélange de gaz doit donc prendre en considération l'action de chacun avec la surface et l'action des gaz l'un sur l'autre.

On peut finalement mentionner que le taux de gravure du GaAs augmente avec le débit des gaz réactifs introduits dans le réacteur et qu'il sature ensuite peu à peu à partir d'une valeur de débit dépendant de la nature du mélange, de la géométrie du réacteur, etc. [9, 12]. Ceci suggère que la gravure est limitée par la concentration des espèces réactives plutôt que par la réaction de surface (i.e. le temps moyen de la réaction de gravure est plus petit que le temps moyen de résidence des espèces réactives dans le réacteur) [9]. Pour avoir toujours suffisamment d'espèces réactives fraîches, il est donc préférable d'avoir un débit élevé. Un calcul approximatif du débit minimum requis dans un procédé a été fait par Coburn [37]. Selon lui, le taux de molécules dissociées dans un plasma de CF_4 est de l'ordre de 10^{16} molécules/seconde. Puisque 1sccm vaut 4.48×10^{17} molécules/seconde, des débits de 10sccm et plus sont donc préférables pour avoir un débit de gaz supérieur au taux de dissociation de celui-ci.

2.3.3.2. DIFFERENTS MELANGES GAZEUX

Pour permettre une comparaison des différents résultats présentés dans la littérature, le tableau 2.1 a été compilé. Il permet de retracer la (les) référence(s) traitant d'un certain paramètre pour un certain gaz. Les gaz présentés sont ceux les plus communément cités dans la littérature sur la gravure par ions réactifs, soient les gaz Cl_2 , CCl_2F_2 , CCl_4 , CF_4 , BCl_3 et SiCl_4 .

Les paramètres inclus au tableau 2.1 sont la toxicité des gaz, l'état de la surface gravée, le taux d'attaque et le profil d'attaque. Des sous-paramètres du taux d'attaque ont été choisis: ils précisent la valeur ou la dépendance de ce dernier. Ces sous-paramètres sont la variation du taux d'attaque selon le pourcentage d'un autre gaz dans le plasma, selon la pression et selon la puissance, le rapport des taux d'attaque latéral et vertical et le taux d'attaque maximum, (normalisé par rapport à la densité de puissance).

Dans le tableau 2.1, la toxicité est celle du gaz à la sortie du cylindre. Elle ne concerne pas les produits du plasma et de la réaction de gravure [43]. L'état de la surface indiqué est celui du "fond" de la gravure (on ne considère pas les parois des motifs gravés).

	CCl ₂ F ₂	CCl ₄	CF ₄	Cl ₂	BCl ₃	SiCl ₄
Toxicité	non-toxique 43	toxique 43	non-toxique 43	toxique 43	toxique 43	toxique (liquide à TPP) 43
Surface	seul: lisse 11 +10 +12	+O ₂ : rugueuse 16 +>50%He et P<2Pa: lisse 16	seul: lisse 11 +17	lisse si [Cl ₂] < 30% dans Ar 8	lisse 20 +22 +23	seul: lisse 61
TAUX DE GRAVURE Vs % autre gaz	Vs Ar (0 à 100%) 11 +12 Vs O ₂ 41	+10% Ar 11 Vs O ₂ (0 à 100%) 18 Vs H ₂ (0 à 100%) 16	+10% Ar 11	Vs Ar (0 à 100%) 8 Vs CH ₄ (Ar=50%) 9	Vs Cl ₂ (0 à 100%) 20 Vs Ar (70 à 90%) 22 Vs Cl ₂ (0 à 80%) 21 Vs Ar (0 à 100%) 23	
Vs pression	seul 11 +12 +O ₂ +Ar 31		seul 11	+83% Ar 8 +75% Ar 8 +60% Ar +20% CH ₄ 9	seul 20 Vs 70 à 90% Ar 22 ±20% Cl ₂ 21 +37% Ar 23	seul 24
Vs puissance	seul 12			+60% Ar +22% CH ₄ 9	seul 20 +22 +90% Ar 22 +37% Ar 23	
latéral / vertical	% O ₂ 11	Vs %H ₂ 18 Vs %O ₂ 18	% O ₂ 11	% O ₂ 9	Vs % Cl ₂ 20	fonction de l'orientation 24
valeur maximale obtenue (nm/min)/(W/cm ²)	seul: 11430 47 417 41 141 12 75 60 +33% Ar +33% O ₂ : 750 31 +50% He: 10000 61	seul: 6250 18	seul: 25 18 25 60	+50% Ar +22% CH ₄ : 1890 9 +75% Ar: 2668 8	seul: 80 20 +10% Cl ₂ : 600 20 +20% Cl ₂ : 1500 21 +37% Ar: 7800 23	seul: 8080 24 2750 61
Profil-type	seul: mesa inversé 11	seul: mesa ord. 13 >50%He et P<2Pa: mesa inversé 13	seul: mesa inversé 11	+CH ₄ /Ar: vertical 9	vertical 17 +18 +23 isotrope si %Cl ₂ > 10% 18	vertical 25 vertical si P<10mTorr 24

Tableau 2.1 SYNTHÈSE D'INFORMATIONS SUR LA GRAVURE
PAR IONS REACTIFS

Ce tableau n'est qu'un point de référence. Pour une meilleure synthèse, seulement les informations clés y ont été insérées. Néanmoins, quelques remarques présentées à l'annexe 1 traitent de trois sujets connexes abordés dans la littérature, soit 1) la gravure d'une photorésine (dans un plasma de CCl_4 avec O_2 ou H_2), 2) une comparaison sommaire des profils de gravure obtenus avec le CCl_4 , le CCl_2F_2 et le CF_4 et 3) la contamination de l'équipement lors de la gravure et les recouvrements de cathode employés.

Sur ce dernier sujet, certaines informations méritent d'être mentionnées dès maintenant. De façon générale, un recouvrement de la cathode est nécessaire pour la raison suivante: lorsque la cathode (en aluminium ou en acier inoxydable (ex. SS316: fer (68.4%), chrome (18.0%), nickel (11.0%), molybdène (2.5%) et carbone (0.1%)) est exposée directement au plasma, il y a rétrodiffusion (backscattering) de particules de métal sur la surface à graver. Le taux de gravure tend alors à diminuer peu à peu avec la déposition progressive d'un composé métallique et le fini de la surface peut devenir non-uniforme [44]. Tout cela se produit parce que les composés métalliques qui se forment en surface sont en général non-volatils. Seul le chlorure d'aluminium est volatil tandis que le chlorure de fer et les fluorures d'aluminium et de fer ne sont pas volatils [37]. Dans le cas particulier du CF_4 , un recouvrement en SiO_2 est idéal pour deux raisons: 1) de tous les produits de réaction entre le SiO_2 et le CF_4 , seul le carbone est susceptible de se redéposer de façon notable (les produits de réaction entre le CF_4 et le SiO_2 sont présentés à la figure 2.4);

2) pour le carbone qui se redépose, l'apport d'oxygène dans le plasma (par le SiO_2) peut être suffisant pour empêcher la polymérisation en surface (en volatilisant le carbone par des composés CO_2 et CO).

Parmi les 6 gaz présentés au tableau 2.1, le CCl_2F_2 et le CF_4 vont maintenant être étudiés d'un peu plus près. En effet, le CCl_2F_2 est le gaz le plus répandu en gravure de GaAs par ions réactifs. La documentation le concernant est donc un peu plus abondante. La documentation sur le CF_4 est elle aussi abondante mais provient surtout d'études de la gravure par ions réactifs réalisées sur le silicium plutôt que sur le GaAs.

2.3.3.3. CCl_2F_2

Lorsque du CCl_2F_2 est utilisé comme source d'espèces réactives pour attaquer le GaAs, on peut prévoir obtenir les composés halogénés indiqués au tableau 2.2 (d'après [11]).

Tableau 2.2

forme à 30°C et 760 Torr		poids moléc.	point de fusion (°C)	point d'ébull. (°C)	pression de vapeur à 30°C (Torr)
AsCl_3	liquide	181.28	-8.5	130.2	10
AsF_3	liquide	131.92	-8.5	56.3	147
AsF_5	gaz	169.91	-80.	-53	...
GaCl_3	solide	140.63	164.	535	...
GaCl_3	solide	176.03	77.9	201.3	0.2
GaF_3	solide	126.72	sublime à 800°C	1000	...

Parmi les composés figurant dans ce tableau, les fluorures d'arsenic sont volatils tandis que le GaF_3 est un sel qui se sublime à haute température. Du côté des chlorures, le AsCl_3 et le GaCl_3 ont une pression de vapeur assez élevée à la température ambiante et sont donc à l'état gazeux aux pressions d'opération de la gravure par ions réactifs. Avec du CCl_2F_2 , on croit donc que la gravure du GaAs est limitée par la désorption du fluorure de gallium (GaF_3) [10, 12].

Une analyse du spectre de masse et du spectre d'émission optique d'un plasma de CCl_2F_2 a été faite par Chaplart et al. [12]. Les espèces identifiées par ces deux méthodes sont présentées au tableau 2.3 [12].

Tableau 2.3

Mass	Mass spectrum		Optical emission spectrum	
	Species	%	λ nm	Species
31	CF^+	7.8	180-280	CF
35-37	Cl^+	9	250-320	CF_2
47	CCl^+	2	256	
50	CF_2^+	7	278	CCl
66	$\text{CClF}^+ \bullet$	2.1	306	
69	CF_3^+	5.6	199	HCl ?
70	Cl_2^+	3.6	380-500	Cl_2^+
85-87	$\text{CClF}_2^+ \bullet$	42		
101-103	$\text{CCl}_2\text{F}^+ \bullet$	7.8		

Les ions complexes tels CClF^+ , CCl_2F^+ et CClF_2^+ sont fort probablement imputables à l'ionisation des molécules de CCl_2F_2 à l'intérieur même de la chambre du spectromètre de masse. On peut noter que ni l'atome de fluor ni l'ion F^+ n'ont été observés par ces deux méthodes.

A la section 2.3.3.1, on a discuté de l'addition dans le plasma d'un second gaz s'associant avec le radical du gaz réactif pour libérer plus d'espèces réactives. Pour le CCl_2F_2 , l'oxygène peut être utilisé à cette fin. Selon Hu et Howard [31], l'addition d'oxygène au CCl_2F_2 cause une augmentation de la quantité de Cl libre dans le plasma. Ce chlore supplémentaire peut alors réagir avec le GaAs et ainsi augmenter le taux de gravure [31, 41]. Si une trop grande quantité d'oxygène est ajoutée au plasma et que les réactions produisant du CO et du CO_2 sont saturées, un oxyde peut alors se former sur la surface de GaAs et causer une diminution du taux de gravure [16, 41].

L'argon est un autre gaz qui est souvent utilisé avec le CCl_2F_2 principalement pour pulvériser certains produits qui ne sont pas volatils (fluorure de gallium) ou certaines impuretés qui ne réagissent pas avec le Cl [8, 12, 31]. L'ajout d'argon modifie aussi le mécanisme (tel que décrit à la section 2.3.3.1) car la pulvérisation qu'il cause ne fait pas que s'ajouter à l'action réactive du CCl_2F_2 mais c'est toute la chimie de la surface qui en est modifiée [11]. L'hélium est aussi de plus en plus utilisé pour soutenir le plasma

sans intervenir dans les réactions chimiques [13, 15, 45]. Le dommage causé par le bombardement de l'hélium se produit cependant sur une profondeur plus grande qu'avec l'argon [15, 45] mais l'importance du dommage est beaucoup plus faible qu'avec l'argon: un recuit permet de retrouver plus facilement les caractéristiques initiales si l'échantillon a été attaqué dans un milieu d'hélium que dans un milieu d'argon [45].

Il est par ailleurs intéressant de connaître l'effet d'un gaz réactif sur une surface d'aluminium. D'une part, l'aluminium est souvent utilisé comme métal conducteur dans les circuits intégrés (souvent à base de silicium) et d'autre part, on le retrouve dans l'AlGaAs. L'aluminium est alors utilisé pour changer la bande interdite du GaAs sans modifier le pas du réseau. Dans un plasma de CCl_2F_2 , des fluorures et des chlorures d'aluminium peuvent être formés. Aux températures et pressions de gravure par ions réactifs, le chlorure d'aluminium (AlCl_3) est volatil (avec une pression de vapeur de 1Torr à 100°C) alors que le fluorure d'aluminium (AlF_3) n'est pas volatil [37, 46].

Cette non-volatilité du fluorure d'aluminium peut toutefois être utile lorsqu'une gravure sélective du GaAs sur l'AlGaAs est désirée puisque l'apparition d'un dépôt non-volatil permet alors d'arrêter la gravure du GaAs à l'interface avec l'AlGaAs qui se trouve dessous [13, 14, 15, 47].

Un dépôt de surface peut toutefois devenir un inconvénient si l'étape suivante d'un procédé de fabrication est la déposition d'un contact direct avec le substrat de GaAs gravé. Avec le CCl_2F_2 comme gaz réactif, on doit s'attendre à toujours retrouver un dépôt de carbone sur la surface gravée [8, 11, 41, 47] et il importe alors d'enlever d'abord cette couche de carbone avant de déposer un contact.

Un dernier point peut être discuté à propos du CCl_2F_2 : la nature de la cathode ou de son recouvrement. Cette caractéristique de l'équipement peut avoir un effet non-négligeable puisque la partie de la cathode qui est exposée au plasma est elle aussi attaquée par les ions réactifs de la même façon que le substrat qu'elle supporte.

Sur huit articles où du CCl_2F_2 a été utilisé pour attaquer le GaAs, la cathode était en aluminium dans quatre des cas [11, 12, 13, 47], un recouvrement de SiO_2 était employé dans trois cas [14, 41, 45] et dans le dernier, c'est une pastille de Si qui recouvrait la cathode [31]. Aucun de ces auteurs n'indique toutefois les raisons motivant l'emploi d'une cathode ou d'un recouvrement spécifique ni des réactions qui se produisent à leur surfaces. Pour des cathodes en aluminium, on pense que le fluorure d'aluminium produit à la surface de la cathode ne se volatilise pas et qu'il empêche toute gravure de celle-ci. Le cas échéant, une partie du fluorure d'aluminium peut se redéposer sur la surface de GaAs et diminuer le taux de gravure ou causer des inégalités sur la surface gravée. Avec des recouvrements en SiO_2 ou en Si, on cherche plutôt à obtenir des produits de

réactions qui soient tous volatils et ainsi pompés par le système à vide. Avec le SiO_2 , tous les produits sont volatils (SiCl_4 , SiF_4 , CO , CO_2). Avec une pastille de Si , on ne retrouve cependant pas l'oxygène nécessaire à la désorption du carbone. Il faut alors compenser par l'ajout d'oxygène directement dans le plasma [31].

2.3.3.4. CF_4

Lorsqu'on utilise le CF_4 comme source d'espèces réactives, les composés qui sont formés sur la surface de GaAs ne sont que des fluorures. Comme on l'a vu au tableau 2.2, les fluorures d'arsenic (AsF_3 , AsF_5) sont volatils aux conditions de gravure par ions réactifs tandis que le fluorure de gallium (GaF_3) ne l'est pas. On peut donc croire ici aussi (comme pour le CCl_2F_2) que la désorption du fluorure de gallium est l'étape limitative de la gravure.

Une analyse du spectre de masse d'un plasma de CF_4 a été faite par Coburn et Winters [48]. La cathode était recouverte de SiO_2 et les ions positifs identifiés reflètent donc cet arrangement (figure 2.4 [37]). Dans un plasma à base de CF_4 , l'ion positif le plus répandu est le CF_3^+ , formé généralement par la réaction $e + \text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_3^+ + \text{F} + 2e$. D'autres ions tels F^+ , F^- , CF_2^+ , CF^+ et C^+ sont aussi rencontrés dans le plasma mais en quantité beaucoup moindre, non seulement parce que leur probabilité de formation est plus faible, mais aussi parce que toutes ces espèces réagissent avec le CF_4 pour former d'autres

composés; seul le CF_3^+ ne réagit pas avec le CF_4 [37].

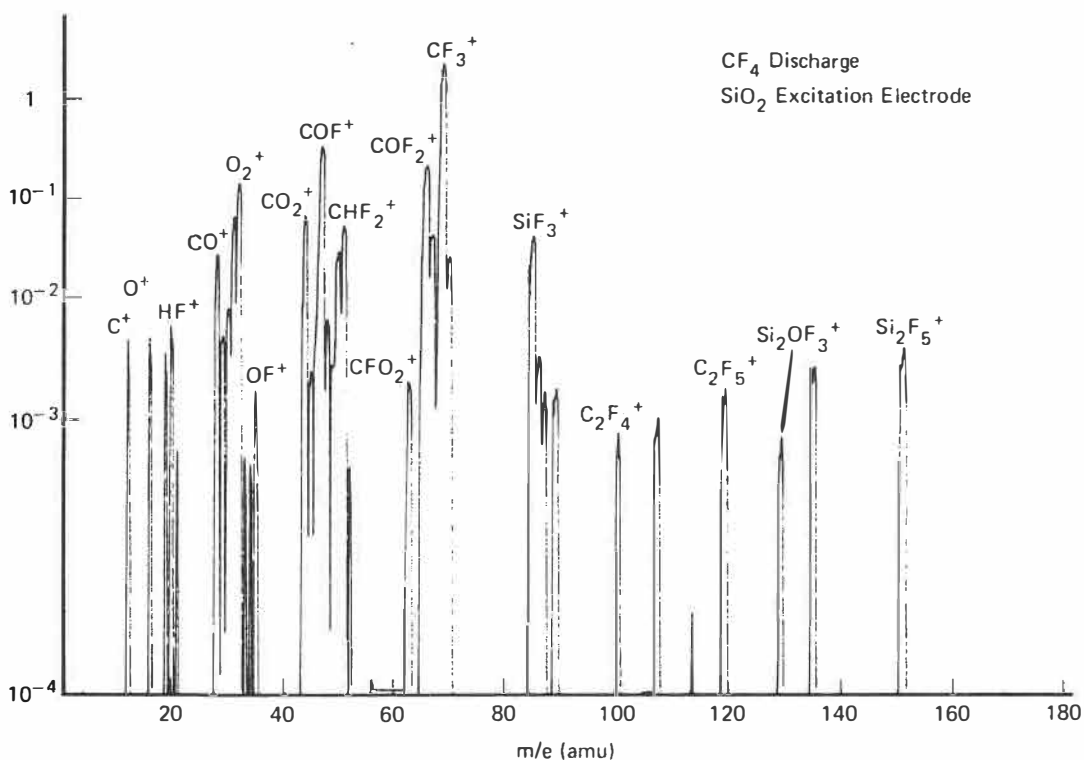


figure 2.4) Spectre de masse d'un plasma de CF_4 avec SiO_2

Avec le CF_4 , le second gaz utilisé pour libérer plus d'espèces réactives est ici aussi l'oxygène (comme pour le CCl_2F_2). Coburn [37] a discuté de ce sujet et conclu que l'addition d'oxygène ne fait qu'accentuer la dissociation des radicaux du CF_4 déjà dissociés (CF_3). L'oxygène ne dissocie pas directement le CF_4 [37]. Dans son étude de la gravure par ions réactifs du Si, les atomes de fluor supplémentaires obtenus de la dissociation du CF_3 permettent donc de graver plus

rapidement le silicium. Les produits volatils alors recueillis sont principalement le SiF_4 , le CO_2 et le CO . Comme pour le CCl_2F_2 , une trop forte concentration d'oxygène peut causer une diminution du taux de gravure par la formation d'un oxyde en surface.

L'hydrogène est un autre gaz utilisé conjointement avec le CF_4 . Il a principalement pour effet de réduire la quantité d'atomes de fluor présents dans le plasma en produisant du HF qui est ensuite pompé. Cette diminution de la concentration des atomes de fluor entraîne aussi une diminution des taux de gravure vertical et latéral. Le taux de gravure vertical étant toujours plus grand que le taux latéral (vu le bombardement des ions), on peut même atteindre un certain point où le taux de gravure latéral devient négatif (i.e. il y a déposition d'une couche de carbone plutôt que gravure du 6aAs) alors que le taux de gravure vertical est encore important [9, 37]. On peut donc, jusqu'à un certain point, contrôler le profil de la gravure en introduisant de l'hydrogène dans le plasma.

En ce qui concerne la gravure de l'aluminium, le CF_4 ne peut pas le graver efficacement puisque le fluorure d'aluminium n'est pas volatil. La gravure sélective du 6aAs sur l' $\text{Al}6\text{aAs}$ obtenue avec du CCl_2F_2 [47] devrait toutefois être encore plus marquée avec le CF_4 car il n'y a plus de Cl pour permettre à l'aluminium de l' $\text{Al}6\text{aAs}$ de former un composé volatil.

De même qu'avec le CCl_2F_2 , on doit s'attendre à retrouver un dépôt de carbone sur la surface gravée lorsqu'on utilise le CF_4 seul comme gaz réactif [37]. La présence de cette couche de carbone sur la surface de GaAs gravée peut ainsi forcer le choix d'un autre gaz comme source d'espèces réactives.

Finalement, le SiO_2 est tout désigné pour recouvrir la cathode lorsqu'on grave le GaAs avec du CF_4 . Ce choix du SiO_2 pour le CF_4 provient historiquement de la gravure du silicium par plasma. Les raisons menant à ce choix avec le silicium demeurent quand même valables avec le GaAs. En effet, tous les produits finaux de la réaction entre le SiO_2 et le CF_4 sont volatils (SiF_4 , CO et CO_2). Les produits de la cathode ne peuvent donc pas se redéposer sur le substrat. De plus, l'oxygène du SiO_2 joue deux rôles supplémentaires: 1) il diminue l'épaisseur de la couche de carbone déposée sur la gravure par la production de composés CO et CO_2 ; 2) il favorise la dissociation des radicaux de CF_3 . Il augmente ainsi le taux de gravure en produisant plus d'atomes réactifs de fluor pour un même nombre de molécules de CF_4 introduites dans le plasma.

2.4. AUTRES METHODES DE GRAVURE

2.4.1. LA GRAVURE PAR FAISCEAU D'IONS REACTIFS (Reactive Ion Beam Etching - RIBE) ET L'ABLATION PAR IONS (Ion Beam Milling)

La gravure par faisceau d'ions réactifs (RIBE) et l'ablation par ions se distinguent de la gravure par ions réactifs (RIE) en ce que les gaufres sont séparées du plasma ou de la source d'ions par une grille à travers laquelle les ions (réactifs ou non) sont accélérés vers les gaufres (figure 2.5 [32]). L'énergie des ions est généralement plus grande qu'en RIE (de l'ordre de 500 à 1000 eV) tandis que la pression y est plus faible (10^{-4} Torr au lieu de 10^{-2} Torr). L'aspect cinétique de la gravure (pulvérisation) joue donc un rôle très important dans le mécanisme de gravure de ces deux méthodes. Elles se distinguent cependant par le caractère réactif ou non des ions qui bombardent la surface. En RIBE, les ions sont réactifs. Dans le mécanisme de gravure, la réaction chimique qui a lieu sur la surface à graver est alors aussi importante que la pulvérisation.

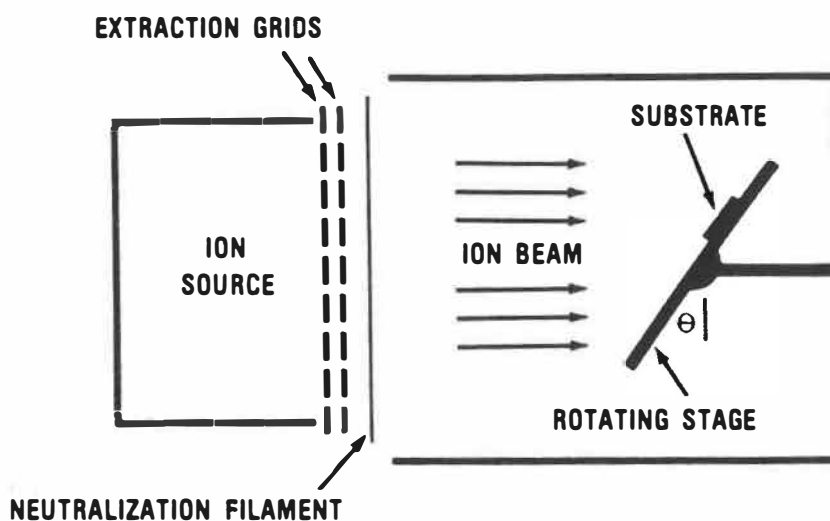


figure 2.5) Schéma d'un réacteur à gravure par faisceau d'ions

En ablation par ions, seuls les gaz inertes sont utilisés dans le plasma. Il n'y a donc aucun caractère réactif ou chimique dans la gravure et on assiste plutôt à une pulvérisation purement physique. De plus, on peut modifier l'angle d'incidence du faisceau d'ions sur le substrat (en inclinant, par exemple, le support du substrat tel que sur la figure 2.5) et en le faisant tourner pour assurer l'uniformité de la gravure. Le taux de gravure d'un matériau change en effet avec l'angle d'incidence des ions (figure 2.6 [49]). La modification qu'on apporte à cet angle permet parfois d'obtenir une meilleure sélectivité de gravure entre le substrat gravé et le masque de ce dernier. Une telle modification d'angle est plus délicate à faire en RIBE où la gravure latérale entre en ligne de compte. En effet, l'ablation par ions ne produit aucune gravure latérale et c'est là son avantage principal [32]. Elle produit cependant des taux de gravure assez

lents quand on les compare à ceux auxquels on peut s'attendre en gravure par plasma ou en gravure par ions réactifs. En général, ils sont de 1 à 2 ordres de grandeur plus faibles. On doit quand même noter qu'en ablation par ions, le GaAs est un matériau qui montre un taux de gravure relativement élevé (de 3 à 4 fois plus grand que celui des photorésines [32]).

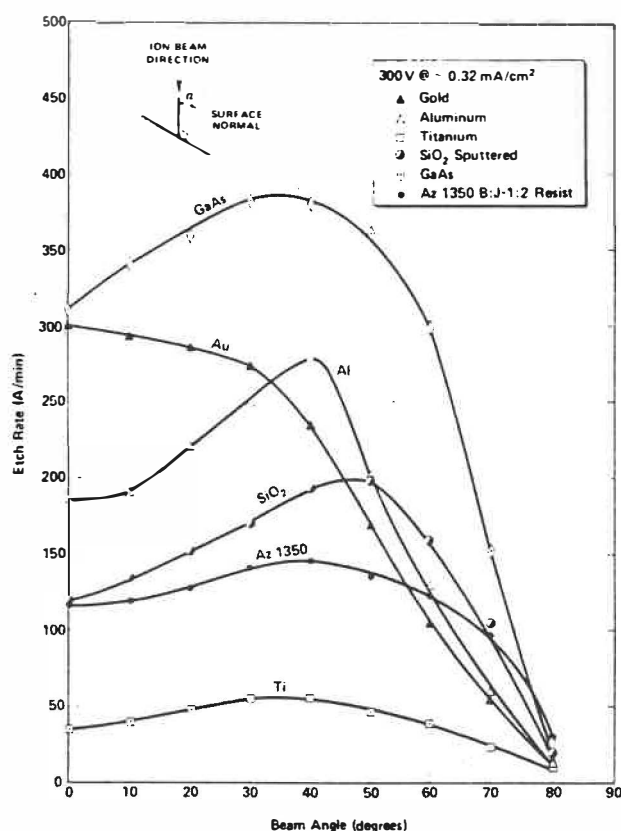


figure 2.6) Taux d'attaque en fonction de l'angle d'un faisceau d'ions

D'autre part, trois phénomènes rendent la conservation des profils assez difficile en ablation par ions: 1) tout matériau pulvérisé d'une surface peut se redéposer sur une autre surface placée sur sa trajectoire (le "côté" d'un masque, par exemple); 2) puisque le taux de gravure varie avec l'angle du faisceau par rapport à la normale de la surface gravée, un faisceau normal au substrat peut causer l'apparition de "facettes" avec un certain angle sur les coins des motifs présents si cet angle correspond à un maximum de gravure pour le matériau gravé [38]; 3) une gravure plus rapide peut se produire localement sur une surface plane située juste au bas d'un "mur" vertical, la réflexion des ions sur le mur vertical et la pulvérisation de ce mur pouvant aider à faire apparaître ce creusage (trenching) [38]. La possibilité d'attaquer la surface sous un angle autre que la normale et de faire pivoter le support du substrat permet toutefois de contrôler en partie ces inconvénients [49].

2.4.2. LA GRAVURE CHIMIQUE ASSISTEE PAR LASER

Cette technique consiste à exposer un substrat à un faisceau laser et un gaz simultanément. Le gaz est habituellement choisi pour être non-réactif lorsqu'il est seul avec le substrat tandis qu'il libère des espèces réagissant avec ce dernier lorsqu'il est excité par un faisceau laser [50, 51]. L'emploi d'un faisceau laser pour dissocier les espèces réactives de leur radical permet de confiner spatialement ces dernières et d'ainsi graver un motif sur la surface sans devoir

masquer la surface au préalable. De plus, les faisceaux laser ne causent pas de dommages au réseau cristallin comme c'est le cas dans les plasmas ou avec les faisceaux d'ions [50]. De plus, leur longueur d'onde est bien définie et la densité de puissance moyenne fournie peut être relativement élevée [50].

Deux publications ont retenu notre attention. Dans la première [51], la gravure était faite sans masque, dans un environnement de CCl_4 (65Torr). La largeur de la gravure oscillait autour de $1\mu\text{m}$ tandis que la profondeur était de l'ordre de $0.25\mu\text{m}$ et ce pour une largeur de faisceau focalisée à $1.2\mu\text{m}$. Dans la deuxième [50], la gravure était faite avec un masque, (à l'aide d'un laser excimer ArF ($\lambda = 193\text{nm}$) et du gaz HBr (5Torr)). L'emploi d'un masque a permis d'observer que la gravure s'effectue à un taux différent selon les directions cristallographiques. Ces taux sont ordonnés de la même façon que pour une gravure liquide à base de brome, soit $(111)\text{B} > (100) \geq (110) > (111)\text{A}$ [50]. Dans les deux publications, les profils obtenus (où $\lambda \approx$ largeur gravée) suivent le profil optique de type gaussien. Pour produire des gravures aux parois verticales, il faut adapter le système optique afin d'obtenir des profils optiques plus abruptes.

2.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, différentes méthodes de gravure du GaAs ont été étudiées. Chacune possède des avantages et des inconvénients propres. On peut tenter de résumer ceux-ci en quelques mots.

Pour faire de la gravure en milieu aqueux, l'équipement requis est peu complexe et le procédé est facilement contrôlable. Cependant, les profils obtenus sont soit cristallographiques, soit isotropes. La gravure latérale peut ainsi limiter la diminution des dimensions des motifs. En gravure par plasma, les profils de gravure obtenus sont isotropes et la gravure latérale peut ici aussi être limitative. Le coût de l'équipement est assez élevé et le contrôle du procédé est plus difficile.

La gravure par ions réactifs se fait avec de l'équipement semblable à celui de la gravure par plasma: son coût est donc élevé et le contrôle du procédé est aussi difficile. Cette méthode permet toutefois d'obtenir des profils de gravure verticaux. Il est cependant possible de retrouver des produits de réaction non-volatils sur la surface gravée et un certain dommage cristallographique peut être fait au substrat.

Avec la gravure par faisceau d'ions (réactifs ou non), le dommage de la surface est encore plus important. La directionnalité de la gravure est très marquée. Les composés non-volatils formés en surface

sont plus facilement pulvérisés qu'en gravure par ions réactifs. Le coût des appareils est très élevé. Finalement, la gravure chimique assistée par laser a l'avantage de pouvoir créer des motifs sans nécessiter de masque. Elle est cependant peu caractérisée jusqu'à maintenant et l'équipement requis est assez coûteux.

Le choix particulier d'une méthode de gravure plutôt qu'une autre dépend des dispositifs qui seront créés dans les régions gravées. Le profil de gravure obtenu, la qualité et la nature de la surface doivent ainsi être pris en considération. Si, par exemple, on désire déposer ultérieurement un métal pour assurer un contact électrique entre deux régions gravées (metal crossover), on devra utiliser un procédé de gravure qui ne produit pas de profils avec "murs" verticaux ou de sous-gravure négative. Un profil en mesa ordinaire convient alors parfaitement. Par contre, si on désire isoler électriquement les deux parties d'une couche évaporée dans les régions gravées et non-gravées, on doit alors choisir une méthode de gravure qui cause au moins une légère sous-gravure négative. Si on prévoit faire une recroissance épitaxiale à partir de la surface gravée, il est préférable de choisir une méthode de gravure qui cause très peu de défauts en surface et où la couche atomique de surface ressemble le plus possible à ce qu'on retrouve dans le volume du substrat. Finalement, c'est donc le type de dispositif qu'on veut fabriquer ou les étapes de fabrication subséquentes qui imposent le choix de la méthode de gravure.

3. METHODOLOGIE

3.1. CHOIX DE LA TECHNIQUE DE GRAVURE

3.1.1. CHOIX DE LA GRAVURE PAR IONS REACTIFS

Parmi les méthodes de gravure présentées au chapitre précédent, seules les méthodes de gravure liquide, de gravure par plasma et de gravure par ions réactifs étaient réalisables dans notre laboratoire au moment d'effectuer notre étude. D'entre les trois, la gravure par ions réactifs est la seule à permettre d'obtenir des profils de gravure avec murs verticaux. C'est pour cette raison que cette méthode de gravure a été choisie. En effet, ces murs verticaux sont nécessaires pour fabriquer correctement certains dispositifs tels des transistors à effet de champ verticaux ou des guides d'onde comportant des angles de 90° . D'autre part, les murs verticaux produits par gravure par ions réactifs permettent de conserver la résolution atteinte lors d'une étape de fabrication précédente. Elle est donc destinée à être de plus en plus utilisée dans l'industrie où la diminution des dimensions caractéristiques des dispositifs est une préoccupation majeure. On doit toutefois se rappeler qu'en choisissant la gravure par ions réactifs, il est possible qu'un dépôt se forme en surface durant la gravure. La nature et la quantité de ce dépôt dépendent du (des) gaz utilisé(s) pour créer le plasma.

3.1.2. CHOIX DU MELANGE CF_4/Ar

Tels que présentés au chapitre précédent, les gaz utilisés en gravure par ions réactifs sont le Cl_2 , le BCl_3 , le SiCl_4 , le CCl_4 , le CCl_2F_2 et le CF_4 . Le choix du système CF_4/Ar plutôt qu'un autre gaz (ou mélange de gaz) relève de la plus ou moins grande importance accordée subjectivement aux caractéristiques particulières des différents gaz. Parmi ces caractéristiques, le degré de corrosion du réacteur causé par chacun des gaz et la toxicité sont intervenus de façon plus importante dans le choix final.

Ainsi, le Cl_2 a d'abord été éliminé. Bien que permettant d'obtenir des taux de gravure très intéressants au point de vue rapidité du procédé sur une ligne de production (en ajoutant plus ou moins d'argon pour avoir une surface gravée uniforme [8]), le Cl_2 est extrêmement corrosif et tend donc à détruire peu à peu tout l'équipement qui y est exposé. De plus, la toxicité du chlore est très élevée.

Le BCl_3 a aussi été mis de côté puisque son taux de gravure, utilisé seul, est environ 10 fois plus petit que ce qu'on peut obtenir avec le CCl_2F_2 , le CCl_4 ou le CF_4 . Il est probable que la génération de l'espèce réactive Cl y soit inefficace [20]. Pour augmenter ce taux, le Cl_2 lui est habituellement ajouté mais ce dernier a été rejeté. De plus, le BCl_3 est toxique.

Le SiCl_4 demeure un cas particulier: à température et pression ambiantes, le SiCl_4 est liquide (et toxique). Ce choix n'a pas été retenu car notre laboratoire n'est pas équipé pour manipuler une telle substance (qui doit être en phase vapeur pour être quantifiée dans un débitmètre avant d'aller dans le réacteur). Il est toutefois intéressant de noter que le SiCl_4 a la particularité de produire des gravures selon des directions cristallographiques bien précises (sous certaines conditions) [24].

Pour les trois autres gaz (CCl_2F_2 , CCl_4 et CF_4), on peut mentionner les points de comparaison suivants. Le CCl_4 et le CCl_2F_2 contiennent du Cl. Celui-ci aura tendance à attaquer le milieu ambiant, une fois dissocié du radical. Le CCl_4 est toxique, ce qui n'est pas le cas pour le CCl_2F_2 et le CF_4 . Le taux de gravure du CF_4 est un peu plus faible que celui obtenu avec le CCl_2F_2 ou le CCl_4 . En général, les fluorures du groupe V sont volatils tandis que les fluorures du groupe III sont non-volatils. Par contre, les chlorures des groupe III et V sont volatils.

Le choix du CF_4 provient donc principalement du fait que ce composé ne contient pas de chlore et qu'ainsi les risques de corrosion et de contamination du réacteur (et des pompes) sont presque éliminés. Ces considérations prenaient leur importance du fait que le réacteur utilisé devait aussi pouvoir être employé pour faire de la déposition par pulvérisation. Le taux de gravure un peu faible du CF_4 [10, 11] ne constitue pas une limitation majeure en ce qui nous concerne. De

plus, sa toxicité est très faible. Comme on l'a vu à la section 2.3.3.4., on doit cependant s'attendre à toujours retrouver, sur la surface gravée, une couche de composés peu volatils tels le carbone et le GaF_3 [10].

Finalement, l'ajout d'argon au plasma (tel que présenté à la section 2.3.3.1.) permet de pulvériser une partie de ces produits non-volatils [8, 12]. Ainsi, l'attaque chimique du CF_4 se combine avec la pulvérisation de l'argon et le mécanisme de gravure est modifié. Une dilution du CF_4 avec l'argon produit donc une augmentation du taux de gravure.

3.2. DESCRIPTION DU SYSTEME DE GRAVURE

3.2.1. MONTAGE

Le réacteur utilisé pour graver (Material Research Corporation, modèle SEM-8620) peut à la fois faire de la gravure par ions réactifs et de la pulvérisation. Le diamètre de la cathode est de 15.2cm (6.0") et toutes les cibles (dont la cathode) sont refroidies par une circulation d'eau. En gravure par ions réactifs, les cibles utilisées lors de la pulvérisation sont masquées par les caches mobiles à l'intérieur du réacteur. Lors de la gravure, 6.0cm séparent l'électrode du bas, la cathode, de la plus proche de ces caches devant les cibles de pulvérisation. La cathode, portant les échantillons à graver, est excitée à l'aide d'une source de tension radio-fréquentielle à 13.56MHz (Plasma-Therm Inc., modèle HFS 500E) pourvue d'un syntonisateur permettant d'adapter manuellement la source au plasma. Tous les autres éléments du réacteur (caches, parois intérieures, cibles de pulvérisation et gardes d'électrodes) sont mis à la terre. Le réacteur est pompé par une pompe à diffusion et une pompe mécanique (pour soutenir la pompe à diffusion et effectuer le vide primaire). Aucun sas n'existe sur ce système.

Lorsqu'il était employé, le recouvrement de la cathode se faisait à l'aide d'un disque de quartz déposé directement sur la cathode d'acier inoxydable. Les échantillons à graver étaient ensuite déposés sur ce disque de SiO_2 . Tel que mentionné à la section 2.3.3.2., le

recouvrement de la cathode d'acier inoxydable avec un disque de SiO_2 évite la redéposition de composés non-volatils provenant de la cathode puisque les produits de réaction du SiO_2 avec le CF_4 sont volatils. Quelques informations supplémentaires sur les disques de quartz utilisés se trouvent à l'annexe 2.

L'admission des gaz se faisait par un passage de 4.6mm (0.18") de diamètre dans le côté du réacteur. Le mélange des gaz se faisait dans le système de distribution suffisamment en amont du réacteur pour que la turbulence dans la tuyauterie d'acheminement assure une bonne homogénéité lors de leur arrivée dans le réacteur. La quantité de chacun des gaz était contrôlée et mesurée à 2% près à l'aide de débitmètres de masse (Vacuum General, modèle UC2-11S01, 0-10sccm). Ce système de distribution (prévu pour trois gaz) a dû être conçu et installé préalablement à tout essai de gravure puisque seul l'argon pouvait être introduit dans le réacteur lorsque celui-ci n'était employé que comme pulvérisateur et que le contrôle du débit de gaz ne se faisait alors que par une vanne à aiguille. La pression obtenue dans le réacteur était mesurée à l'aide d'une jauge Pirani et se créait en fermant plus ou moins la vanne à haut vide du réacteur.

Durant la gravure, il était impossible de connaître la quantité des matériaux constituant la cathode qui se retrouvaient dans le plasma, soit les quantités de silicium et d'oxygène pour un recouvrement de SiO_2 , soit celles de fer, chrome, nickel, molybdène et carbone lorsque la cathode d'acier inoxydable n'était pas recouverte. En

effet, aucun appareil d'analyse "in situ" tel un spectromètre de masse ou un détecteur par spectroscopie d'émission ou d'absorption n'était installé sur le réacteur.

3.2.2. PARAMETRES

Le système utilisé permettait donc de contrôler la puissance livrée par l'alimentation RF, le débit de chacun des gaz CF_4 et Ar et la pression dans le réacteur (par le contrôle du débit et l'étranglement de la vanne de pompage). D'autre part, la puissance réfléchie par le réacteur était toujours minimisée (manuellement) par le circuit d'adaptation de la source de tension radio-fréquentielle. La tension auto-induite était lue mais non-contrôlée (vu le choix de plutôt contrôler la puissance incidente). Enfin, le débit maximal de gaz était limité, en régime permanent, par la capacité de pompage de la pompe mécanique située après la pompe à diffusion: plus le débit est élevé, plus la pression entre les deux pompes est élevée (indépendamment de la pression dans le réacteur). La pression maximale admise à la sortie de la pompe à diffusion imposait donc le débit maximal de gaz.

3.3. PROCEDE

Un masque de photorésine (S-1400-33) était d'abord déposé sur les échantillons de GaAs ($\{100\}$, $N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) et couvrait plus de 95% de leur surface. On durcissait parfois le dessus de la résine au monochlorobenzène avant de la développer (voir annexe 3 pour les conditions de lithographie de chaque échantillon). Une cuisson d'une heure à 150°C précédait toujours la gravure dans le réacteur (pour permettre un durcissement de toute la résine après son développement).

Après avoir fait un vide poussé, on laissait le(s) gaz circuler pour quelques minutes dans le réacteur après que toutes les pressions se soient stabilisées aux valeurs choisies pour effectuer la gravure. On faisait ensuite la gravure de l'échantillon de GaAs dont une faible partie était protégée du plasma par un morceau de gaufre de Si cristallin. Cette gaufre de silicium servait de cache pour le masque de résine. Après refroidissement de l'échantillon, celui-ci était retiré du réacteur. La quantité de photorésine gravée était ensuite mesurée sur un profil-mètre (Dektak) grâce à la marche créée par la gaufre-cache de Si. Une mesure de l'épaisseur totale de résine (dans un profil de la résine sous la cache de Si) permettait ensuite de connaître l'épaisseur totale de la résine avant la gravure. Le décapage de la résine permettait ensuite de mesurer l'épaisseur de GaAs attaquée (dans un profil de la résine hors de la cache de Si). Enfin, certains échantillons étaient inspectés au microscope à balayage pour connaître leur profil de gravure.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures des taux de gravure (résine et GaAs) présentées au tableau 4.1 sont celles qui ont été utilisées pour tracer les figures 4.1 à 4.5. La liste des mesures brutes (avec les différents temps de gravure) se trouve à l'annexe 4.

4.1. TAUX D'ATTAQUE EN FONCTION DE LA PRESSION

La figure 4.1 présente le comportement des taux d'attaque du GaAs et de la résine (tournée à 1000rpm) en fonction de la pression. Les marges d'erreur sur le taux de gravure correspondent à l'écart-type des multiples mesures d'épaisseur effectuées au profil-mètre sur un même échantillon. Il en va de même pour toutes les figures de ce chapitre qui présentent le taux d'attaque en fonction d'un autre paramètre.

Tableau 4.1

#	électrode	%CF ₄	Pression (mTorr)	Puissance (W)	τrésine (Å/min)	τGaAs (Å/min)
variation de pression						
3-B	SS	0	35	60	erreur trop	12
3-C	SS	0	20	60	grande pour	N.M.
4-C	SS	0	5.5	60	comparaison	N.M.
5-C	SS	0	31.5	60	97	27
6-A	SS	0	20	60	135	95
6-B	SS	0	10	60	160	112
variation de puissance						
1-A	SS	0	20	50	N.M.	77
1-B	SS	0	20	40	151	26
1-C	SS	0	20	30	130	3
2-A	SS	0	20	20	88	?
2-B	SS	0	20	10	?	?
2-C	SS	0	20	100	382	297
3-C	SS	0	20	60	235	N.M.
3-A	SS	0	20	70	non	115
6-A	SS	0	20	60	comparable	95
7-B	SS	20	20	60	avec	18
8-A	SS	20	20	100	3000 rpm	40
variation du mélange gazeux (électrode = acier inoxydable)						
6-A	SS	0	20	60	135	95
7-A	SS	10	20	60	128	27
7-B	SS	20	20	60	161	18
7-C	SS	30	20	60	180	24
variation du mélange gazeux (électrode = SiO ₂)						
8-B	SiO ₂	20	20	100	485	174
8-C	SiO ₂	0	20	100	775	17
9-A	SiO ₂	40	20	100	583	198
9-B	SiO ₂	58.3	20	100	663	189
9-C	SiO ₂	10	20	100	490	154

N.M.: non mesuré

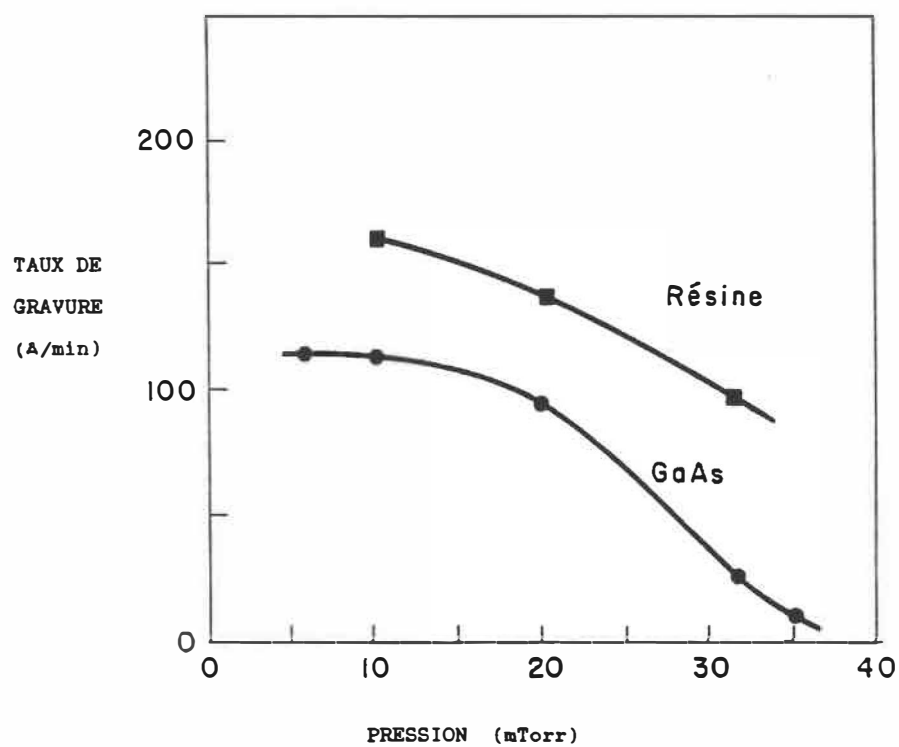


Figure 4.1

TAUX DE GRAVURE
EN FONCTION DE LA PRESSION

CONDITIONS: puissance: 60 W
cathode: acier inoxydable
gaz: 100% Ar (10 sccm)

Pour le GaAs, de 5 à 35 Torr, le taux de gravure décroît avec l'augmentation de la pression. Pour les trois échantillons où l'étalement de la résine a été fait à 1000rpm (6-B, 6-A et 5-C), l'aspect de la courbe suggère le même type de comportement (en considérant que le nombre de mesures - trois - est suffisant pour l'évaluer): de 10 à 31 Torr, le taux de gravure décroît avec l'augmentation de la pression. Pour les trois échantillons dont la résine a été étalée à 3000rpm (4-C, 3-C et 3-B, qui ne sont pas montrés sur la figure 4.1), l'analyse de la variation du taux d'attaque de la résine n'était pas possible vu la faible reproductibilité des mesures effectuées au profil-mètre et la forte incertitude alors associée à ces mesures.

Deux phénomènes différents empêchent l'obtention de mesures d'épaisseur gravée hors de la bande de pression de 5 à 35 Torr. Au-dessous d'une pression de 8 Torr, le plasma ne pouvait pas être établi dans le réacteur (même en modifiant la syntonisation). Pour effectuer des mesures de gravure à 5.5 Torr (échantillon 4-C), on a donc démarré le plasma, à faible puissance (≈ 10 W), autour de 8 Torr. On a ensuite abaissé la pression jusqu'à 5 ou 6 Torr avant de remonter la puissance à 60W. Le temps requis pour effectuer cette opération a été d'environ une minute et n'a pas été comptabilisé dans le temps de gravure. L'obtention d'une mesure pour une pression plus faible que 5 Torr aurait donc été difficilement réalisable.

A l'autre extrémité de la bande de pression (au-dessus de 40mTorr), la zone sombre du plasma devenait assez mince pour que celui-ci prenne place entre la cathode et son garde. En effet, une augmentation de pression entraîne une augmentation de la densité des ions d'où une croissance de la densité de courant. A puissance constante (comme c'est ici le cas), ceci cause une diminution de la tension auto-induite (de 480V pour 5mTorr à 335V pour 35mTorr - figure 4.2) d'où la possibilité pour le plasma d'être généré entre la cathode et son garde (en supposant que le champ électrique de la zone sombre varie alors peu avec la tension). Cette dispersion du plasma diminue la densité de puissance. Les résultats obtenus aux pressions plus grandes que 40mTorr ne peuvent donc pas être comparés à ceux obtenus aux pressions plus faibles que 40mTorr.

La diminution du taux de gravure avec l'augmentation de la pression peut donc être attribuée en partie à la diminution de la tension auto-induite observée à puissance constante (figure 4.2). De plus, le libre parcours moyen des molécules diminue aussi avec l'augmentation de pression. L'énergie moyenne acquise par un ion lors de son dernier parcours diminue donc, entraînant aussi une diminution du taux de gravure.

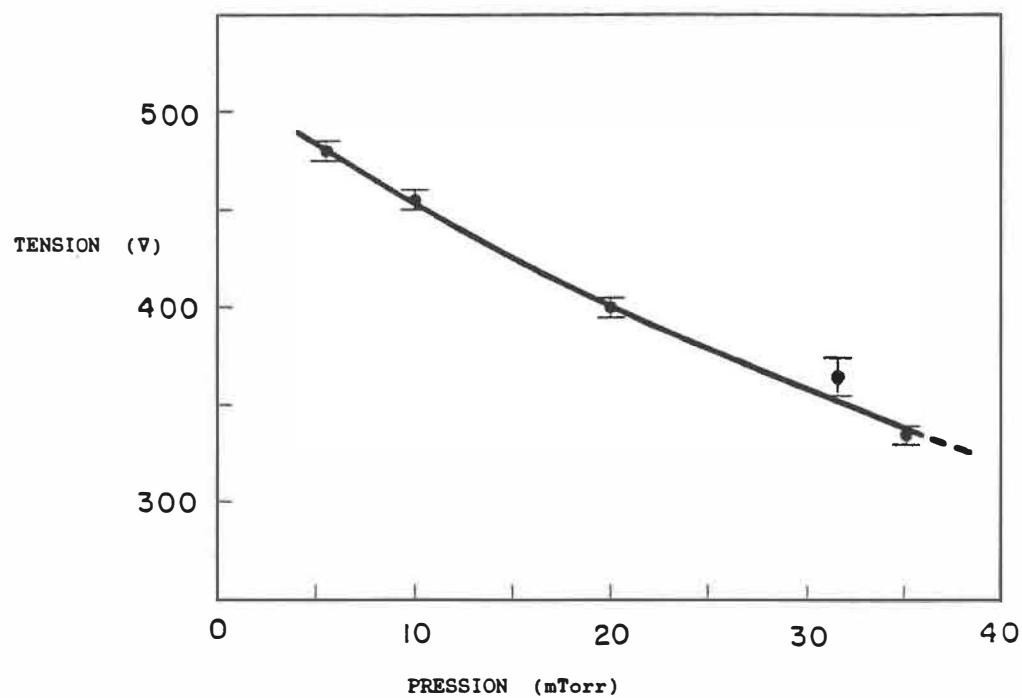


Figure 4.2 POTENTIEL AUTO-INDUIT
EN FONCTION DE LA PRESSION

CONDITIONS: puissance: 60 W
cathode: acier inoxydable
gaz: 100% Ar (10 sccm)

Par ailleurs, la diminution du taux de gravure aux pressions très faibles est aussi prévisible. En effet, au-dessous d'une certaine valeur de pression, la diminution de la concentration des espèces réactives supplante l'effet de l'augmentation de la tension auto-induite et celle du libre parcours moyen [8, 9]. Dans notre cas, la diminution de la pression à 5mTorr n'a pas montré une diminution importante du taux de gravure (ni pour le GaAs, ni pour la résine étalée à 1000rpm). On doit toutefois considérer que les seules espèces réactives présentes dans le plasma sont les ions Ar^+ : il n'y a donc pas de composante chimique dans le mécanisme d'attaque. La tension auto-induite joue donc ici un rôle plus important que dans un procédé où des espèces chimiquement actives sont présentes. Ainsi, les taux de gravure demeurent importants pour des pressions aussi basses que 5 à 10mTorr. C'est donc au-dessous de ces valeurs qu'on doit prévoir une diminution du taux de gravure due essentiellement à un manque d'ions pour soutenir le plasma.

Les taux de gravure du GaAs et de la résine étalée à 1000rpm montrent donc un maximum autour de 5 à 10mTorr et une diminution graduelle avec l'augmentation de la pression. Ce comportement est semblable à celui retrouvé dans la littérature. Dans certains cas, le maximum du taux de gravure se trouve à 5mTorr [9, 12, 31], tandis que dans d'autres il se situe entre 15 et 17mTorr [8, 20, 24]. Aucune corrélation quant à la nature des gaz réactifs ou à la procédure de gravure employée n'a pu être faite entre ces deux types de résultats.

4.2. EPAISSEUR ATTAQUEE EN FONCTION DE LA PUISSANCE

La figure 4.3 présente les taux de gravure de la résine et du GaAs en fonction de la puissance. Seuls les taux de gravure dans l'argon des résines étalées à 3000rpm sont présentés sur cette figure (et non 1000rpm tel que pour les échantillons 3-A et 6-A ou avec 20% de CF_4 comme pour les échantillons 7-B et 8-A).

La cathode n'était pas recouverte de SiO_2 et l'acier inoxydable de la cathode était donc gravé lui aussi. Tel que mentionné à la section précédente, les marges d'erreur indiquées sur les figures représentent seulement l'écart-type des mesures obtenues au profil-mètre. Ainsi, la grande marge d'erreur du taux d'attaque de la résine de l'échantillon 3-C (à 60W) provient du fait que seules deux mesures de l'épaisseur attaquée ont pu être effectuées et que les deux différaient fortement l'une de l'autre. Les sources d'erreur telles que les variations de procédure sont difficilement quantifiables. D'autre part, les mesures effectuées au profil-mètre sur l'échantillon 2-B (à 10W) n'ont pas permis de déterminer la valeur exacte du taux de gravure du GaAs (ni de la résine): bien que visibles à l'oeil nu, les motifs du masque étaient trop faiblement gravés dans le GaAs pour être identifiables au profil-mètre. L'extrapolation des taux de gravure du GaAs sur la figure 4.3 ne tient pas compte de cette tentative de mesure pour une très faible puissance.

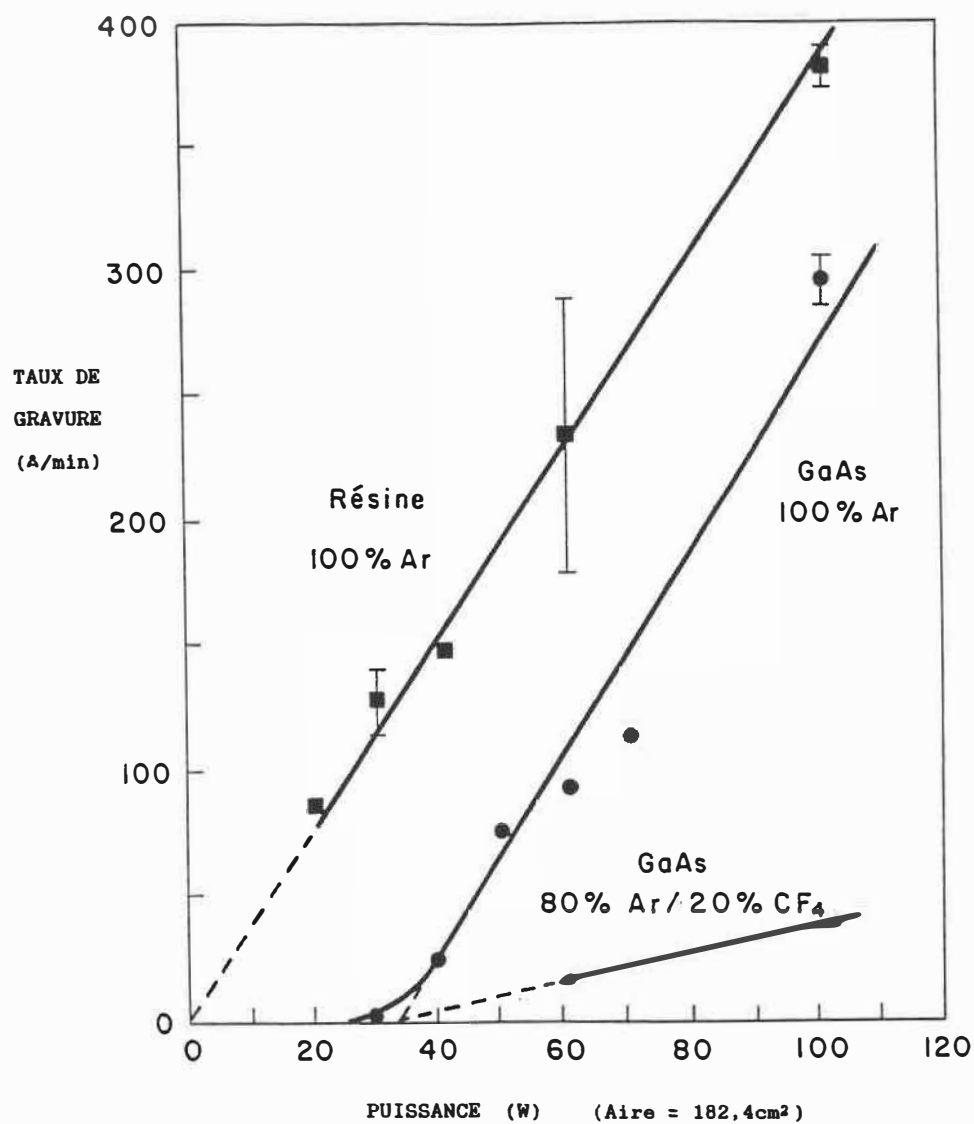


Figure 4.3

**TAUX DE GRAVURE
EN FONCTION DE LA PUISSANCE**

CONDITIONS: pression: 20 mTorr
cathode: acier inoxydable
débit: 10 sccm

A l'examen de la figure 4.3, on peut tirer les informations suivantes: 1) il existe un seuil de puissance au-delà duquel la gravure du GaAs se produit; 2) ce seuil semble être le même pour 100% d'argon ou 80% Ar et 20% CF_4 (en extrapolant les résultats des échantillons 7-B et 8-A, représentés par des triangles); 3) avec une cathode en acier inoxydable, le GaAs se grave plus vite avec 100% d'argon qu'avec 80% Ar et 20% CF_4 ; 4) pour un plasma à 20mTorr et un débit de 10sccm de gaz, le seuil de puissance se situe entre 30 et 35W pour le GaAs (ou environ 250V de potentiel auto-induit à la cathode); 5) pour la résine, le seuil de puissance se situe entre 0 et 10W (si on considère ou non l'essai de mesure à 10W sur l'échantillon 2-B); 6) une fois le seuil atteint (s'il y a lieu), la quantité de résine ou de GaAs attaquée apparaît comme augmentant linéairement avec l'augmentation de la puissance.

Pour expliquer l'existence d'un seuil de puissance entre 30 et 35W (ou environ 250V de potentiel auto-induit) pour un plasma à 100% d'argon, on peut d'abord se référer à la littérature sur la pulvérisation par l'argon puisqu'il n'y a alors que de la pulvérisation vu l'absence de gaz réactif.

Dans la littérature [52, 53] on caractérise la pulvérisation par un rendement S (sputtering yield) obtenu expérimentalement. Ce rendement S représente le nombre d'atomes éjectés par atome incident. Un seuil de pulvérisation est aussi défini comme étant l'énergie des ions incidents pour laquelle le rendement S vaut 10^{-8} . La valeur de

ce seuil est reliée à la chaleur de sublimation du matériau pulvérisé mais s'établit généralement entre 10 et 40eV. Le rendement S augmente ensuite linéairement avec l'énergie des ions incidents au-delà du seuil de pulvérisation.

Pour la pulvérisation du GaAs, seuls les résultats obtenus par Comas et Cooper [54] sont largement diffusés. Le seuil de pulvérisation n'a pas été mesuré mais les rendements S pour des potentiels auto-induits de 200V ($S=0.4$) et 600V ($S=0.9$) permettent d'estimer la valeur du seuil de pulvérisation par analogie avec ceux du molybdène et du rhénium [55] tel que présenté au tableau 4.2

Tableau 4.2

	GaAs	Mo	Re
S à 200V	0.4	0.40	0.37
S à 600V	0.9	0.93	0.91
seuil	?	24eV	35eV

On peut donc estimer que le seuil de pulvérisation du GaAs devrait se trouver dans la plage 15-30eV (comme énergie des ions incidents).

D'autre part, on peut s'intéresser à l'énergie effectivement disponible des ions au seuil de pulvérisation mesuré. Davis et Vanderslice [56] ont effectué une analyse de la distribution de l'énergie des ions Ar^+ en fonction du potentiel auto-induit. A une pression de 22mTorr, on peut déduire de leurs travaux que 45% des ions ont une énergie correspondant à 10% ou moins du potentiel auto-induit (dû aux collisions entre ions et atomes dans le plasma). Dans notre cas (à 20mTorr), le potentiel auto-induit mesuré de 250V au seuil de puissance suggère donc que 45% des ions ont une énergie inférieure ou égale à 25eV. Au seuil de pulvérisation, l'énergie médiane disponible des ions (environ 25eV) est donc remarquablement équivalente à celle requise pour la pulvérisation du GaAs (estimée plus haut entre 15 et 30eV)

La courbe du taux de gravure du GaAs avec 100% Ar sur la figure 4.3 en est donc typiquement une de pulvérisation. L'obtention d'un seuil identique pour 20% CF_4 et 80% Ar suggère que la gravure s'y effectue par un mécanisme de pulvérisation plutôt que par une attaque chimique.

L'analyse de la diminution du taux de gravure du GaAs avec l'introduction de CF_4 dans le plasma (avec une cathode en acier inoxydable) sera faite dans la prochaine section.

Pour la résine, la linéarité de la courbe sur la figure 4.3 suggère aussi qu'il y a pulvérisation mais que le seuil de pulvérisation est entre 0 et 10eV (potentiel auto-induit de 0V à 0W et 105V à 10W) puisque l'extrapolation de la courbe tend vers 0W mais que l'essai de mesure à 10W semble lui aussi indiquer un taux de gravure de la résine à peine mesurable.

Dans cette caractérisation de la puissance, nous n'avons pas cherché à utiliser une puissance plus élevée que 100W puisque la surface gravée devenait alors très rugueuse (figure 4.8a). Toutefois, selon la littérature [38, 52, 57], la linéarité observée entre le taux de gravure et la puissance devrait disparaître pour des puissances plus élevées. Le taux de gravure devient alors presque constant, bien que l'énergie des ions soit de plus en plus grande, et ce parce que les ions pénètrent de plus en plus profondément dans le cristal sans qu'il y ait pour autant plus de molécules ou d'atomes qui soient libérés. Dans la littérature, on note pour 3 gaz réactifs différents (Cl_2 [9], BCl_3 [22], et CCl_2F_2 [12]) que le taux de gravure augmente linéairement avec la puissance jusqu'à une densité de puissance d'environ $0.8\text{W}/\text{cm}^2$. Dans notre réacteur, la surface de la cathode est de 182cm^2 . C'est donc autour de 150W que la saturation aurait pu commencer à se manifester.

4.3. EPAISSEUR ATTAQUEE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE CF_4

4.3.1. AVEC UNE CATHODE D'ACIER INOXYDABLE

Sur la figure 4.4, on a tracé les résultats des taux de gravure mesurés sur les échantillons 6-A, 7-A, 7-B et 7-C. Ces trois derniers échantillons ont été gravés à 60W et 20mTorr dans un plasma contenant du CF_4 sous différentes proportions mais avec une cathode non-recouverte (i.e. présentant directement l'acier inoxydable au plasma). Au lieu d'une augmentation du taux de gravure du GaAs en accord avec la littérature [11, 12], avec l'introduction du gaz réactif on a plutôt observé une baisse marquée de ce taux de gravure.

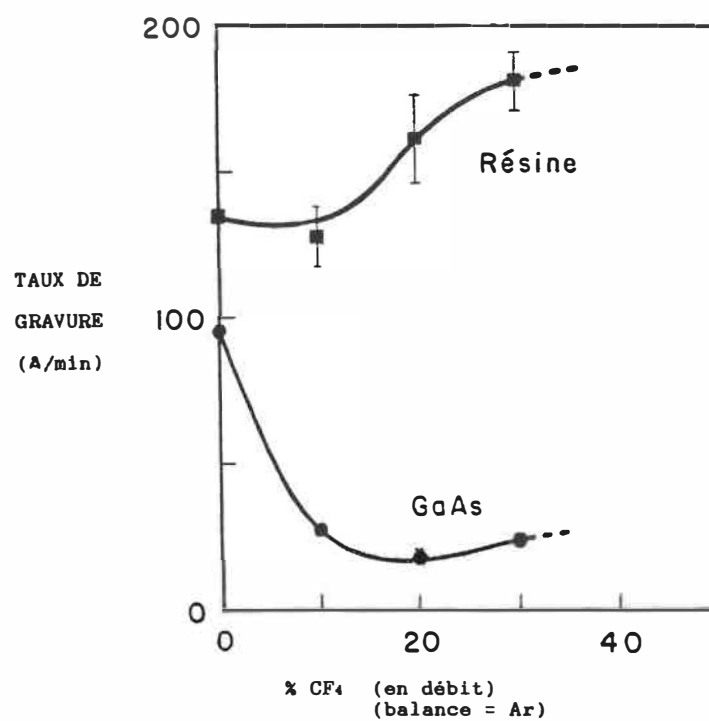


Figure 4.4

**TAUX DE GRAVURE
EN FONCTION DU % CF₄ (avec acier inox.)**

CONDITIONS: puissance: 60 W
 pression: 20 mTorr
 cathode: acier inoxydable
 débit total: 10 sccm

On croit que la diminution du taux de gravure serait due à la redéposition, simultanément à la gravure, d'une couche de fluorure de fer et/ou de carbone sur la surface gravée [45]. Ces deux matériaux sont non-volatils [37] et sont des produits de réaction de gravure de l'acier inoxydable par le CF_4 . Bien qu'aucune analyse de surface n'ait pu être faite, il est intéressant de mentionner que ces échantillons prenaient un reflet noir suite à la gravure dans ce plasma, ce qui tend à confirmer la présence de carbone.

En ce qui a trait à la résine, on remarque une augmentation de son taux de gravure lorsque la concentration du CF_4 passe de 10 à 30%. Ceci suggère qu'une attaque chimique de la résine par le fluor a lieu. Un tel comportement sera retrouvé dans la prochaine sous-section où les résultats obtenus avec un recouvrement de cathode en SiO_2 sont présentés.

En effet, pour prévenir la déposition du fluorure fer et/ou du carbone, un disque de quartz a été placé entre l'échantillon et la cathode d'acier inoxydable. Ce disque 1) fournit des produits de réaction volatils (SiF_4 , CO et CO_2) et évite la redéposition d'atomes de la cathode sur le substrat et 2) diminue, par la formation des composés CO et CO_2 l'épaisseur de la couche de carbone qui peut se déposer.

4.3.2. AVEC UNE CATHODE COUVERTE DE SiO_2

Pour les échantillons présentés à la figure 4.5, le taux de gravure a été mesuré en variant le pourcentage de CF_4 dans le plasma et avec l'utilisation d'un recouvrement de cathode en SiO_2 . Parmi ces mesures, aucune n'a pu être effectuée avec un pourcentage de CF_4 plus grand que 60% (avec 20mTorr et 10sccm de débit): dans ces conditions, la pompe à diffusion n'opérait plus dans un régime optimal, la pression augmentant dans le réacteur.

Les épaisseurs gravées du GaAs en fonction du pourcentage de CF_4 montrent d'abord une forte augmentation dès qu'un peu de CF_4 est ajouté au plasma, un maximum d'épaisseur gravée autour de 40% et une légère diminution au-delà de 50%. L'augmentation du taux de gravure du GaAs avec l'introduction du CF_4 s'explique par une modification importante du mécanisme de gravure. Avec 100% d'argon, la gravure s'effectue seulement par pulvérisation. Avec 10% de CF_4 et 90% d'argon, il peut encore y avoir pulvérisation mais des réactions chimiques se produisent aussi sur la surface. C'est l'apparition de ce second mécanisme qui modifie le mécanisme global de façon notable [8, 11, 12].

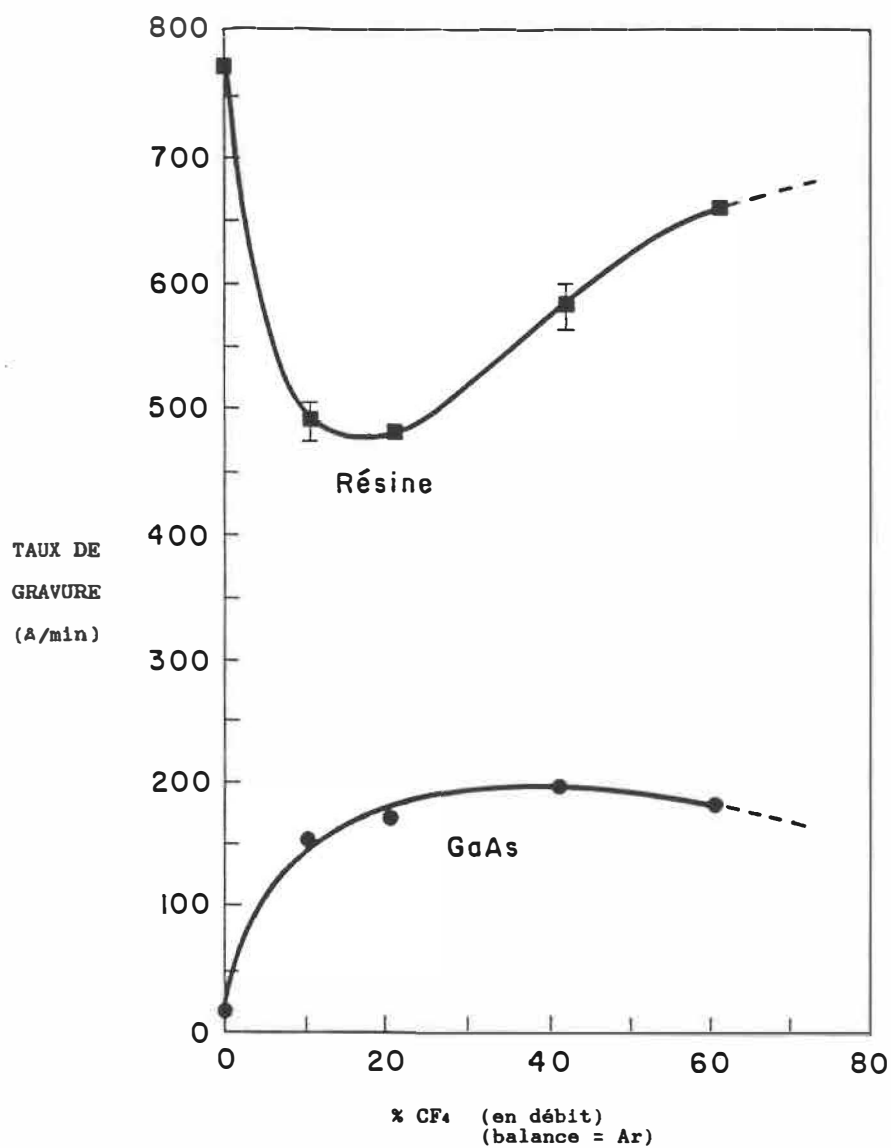


Figure 4.5

**TAUX DE GRAVURE
EN FONCTION DU % CF₄ (avec SiO₂)**

CONDITIONS: puissance: 100 W
pression: 20 mTorr
cathode: SiO₂
débit total: 10 sccm

Avec une cathode en acier inoxydable (figure 4.4), cette modification du mécanisme produisait une diminution du taux de gravure vu la déposition présumée d'une couche de fluorure de fer et/ou de carbone (section 4.3.1). En recouvrant la cathode d'un disque de SiO_2 , les composés introduits dans le plasma et les principaux produits de réaction possibles sont ceux indiqués au tableau 4.3 ci-dessous [11, 37]:

Tableau 4.3

composés introduits	produits possibles	
	($\text{SiO}_2 + \text{CF}_4$)	($\text{GaAs} + \text{CF}_4$)
$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{SiF}_4(\text{g})$	$\text{AsF}_3(\text{g})$
$\text{CF}_4(\text{g})$	$\text{CF}_3(\text{g})$	$\text{AsF}_3(\text{g})$
$\text{GaAs}(\text{s})$	$\text{COF}(\text{g})$	$\text{GaF}_3(\text{s})$
	$\text{COF}_2(\text{g})$	
	$\text{O}_2(\text{g})$	
	$\text{CO}_2(\text{g})$	
	$\text{C}(\text{s})$	

Parmi les produits possibles du SiO_2 et du CF_4 , le carbone, seul élément solide, a encore la possibilité de désorber d'une surface où il se dépose par réaction avec l'oxygène pour former d'autres composés CO_2 (et CO). On peut donc considérer que les produits de réaction du CF_4 avec la cathode sont volatils et que la rétrodiffusion de ces produits sur le substrat est ainsi évitée. Les espèces réactives (fluor) atteignent plus facilement le substrat de GaAs (bien qu'une couche de GaF_3 non-volatil puisse se former) et l'effet conjugué de la pulvérisation et de l'attaque chimique produit alors une augmentation du taux de gravure, telle qu'observée sur la figure 4.5.

A mesure que le pourcentage de CF_4 augmente, celui de l'argon diminue, la composante de pulvérisation par l'argon du mécanisme de gravure diminue donc peu à peu, entraînant une diminution du taux de gravure telle que rencontrée au-delà de 50%.

Dans la littérature, des comportements semblables ont été obtenus pour des mélanges $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ [11, 12]. Chaplart et al. [12] ont obtenu, pour une densité de puissance constante, un maximum du taux de gravure du GaAs autour de 40% de CCl_2F_2 (figure 4.6). Klinger et Greene [11] ont plutôt effectué leurs mesures avec une tension auto-induite constante. Le taux de gravure du GaAs normalisé par rapport à la puissance montre alors une valeur maximale à 100% de CCl_2F_2 mais un second maximum autour de 10% de CCl_2F_2 (figure 4.7). Compte tenu des variations de tension auto-induite décrites ci-haut, ces deux sources semblent donc confirmer les résultats de la figure 4.5.

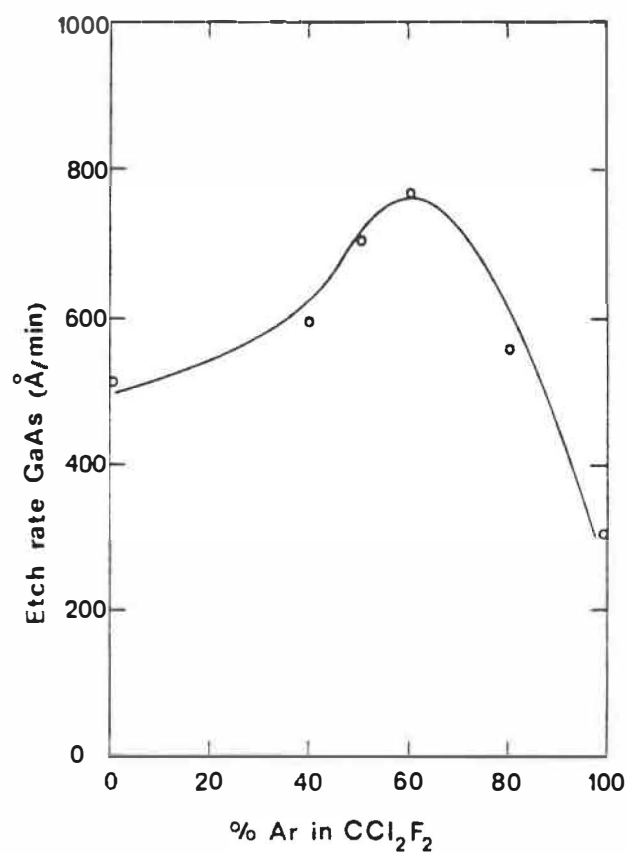


figure 4.6) Taux de gravure du GaAs dans un milieu CCl₂F₂/Ar
à puissance constante (100W), 10mTorr et 20sccm [12]

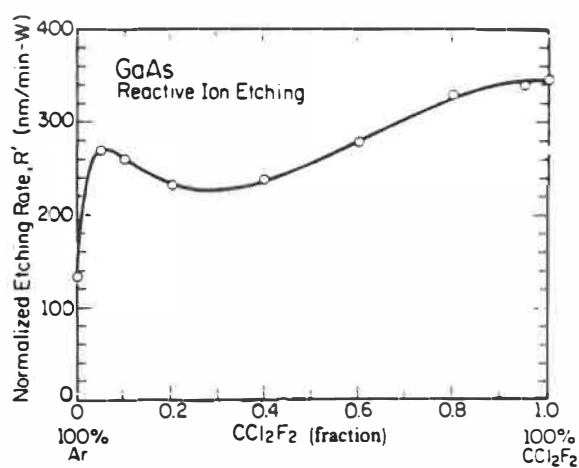


figure 4.7) Taux de gravure du GaAs dans un milieu CCl₂F₂/Ar
à potentiel constant (-3.0kV) et 40mTorr [11]

Pour tous les échantillons présentés à la figure 4.5, la résine employée pour masquer l'échantillon a été étalée à 1000rpm. L'épaisseur de résine attaquée y est toujours plus grande que celle du GaAs. Cependant, elle diminue fortement dès qu'un peu de CF_4 est ajouté au plasma, elle est minimale autour de 20% puis augmente lorsque le pourcentage de CF_4 passe de 20 à 60%.

Aucune analyse, telle la spectrométrie de masse du plasma, n'a pu être faite pour expliquer ce comportement de la courbe d'épaisseur de résine attaquée en fonction du pourcentage de CF_4 . Toutefois, on peut d'abord se rappeler que la résine est un polymère et que ses longues chaînes de carbone sont facilement gravées dans un plasma d'oxygène. Avec 100% d'argon, les éléments Si et O de la cathode peuvent se retrouver dans le plasma sans former de composés volatils et venir à leur tour attaquer le substrat. Ceci expliquerait alors la forte attaque de la résine (par l'oxygène) lorsque seul l'argon est introduit dans le réacteur.

Dès qu'un peu de CF_4 est utilisé dans le plasma, toute sa stoechiométrie est modifiée. Une partie de l'oxygène du SiO_2 serait alors consommée pour produire des composés CO et CO_2 avec le carbone du CF_4 . Cet oxygène ne serait alors plus disponible pour attaquer la résine, ce qui expliquerait la diminution du taux de gravure de cette dernière.

L'augmentation du taux d'attaque de la résine avec l'augmentation du pourcentage de CF_4 au-dessus de 20% est semblable à celle notée à la sous-section précédente (cathode d'acier inoxydable, plus de 10% de CF_4). La conjonction de ces deux résultats appuie donc l'hypothèse que la résine est attaquée chimiquement par le fluor provenant du CF_4 .

Il est finalement intéressant de noter que la variation de tension auto-induite ne permet pas d'expliquer la variation du taux de gravure de la résine. Pour 0, 10, 20, 40 et 60% de CF_4 , on a respectivement des tensions auto-induites de 610, 630, 670, 675 et 650V. Les épaisseurs attaquées de GaAs reflètent mieux cette variation. On peut donc en déduire que la gravure du GaAs se fait surtout par pulvérisation (avec la tension auto-induite) tandis que celle de la résine est surtout chimique (indépendamment de la tension auto-induite), ce qui appuie encore l'hypothèse avancée ci-haut.

Avant de terminer cette section, deux résultats attirent l'attention. Tous deux proviennent d'une gravure effectuée sous 100W, 100% Ar et à 20mTorr. La mesure du taux de gravure du GaAs de l'échantillon 2-C (cathode en acier inoxydable) montre une valeur de 297Å/min tandis que celle de l'échantillon 8-C (cathode recouverte d'un disque de SiO_2) est de 17Å/min. Faute de données suffisantes, il ne nous est pas possible d'expliquer cette différence avec arguments à l'appui. Pour fin de comparaison seulement, ces deux résultats ainsi que deux autres obtenus pour 20% de CF_4 sont présentés au tableau 4.4. Comme on le verra à la prochaine section et tel que mentionné sur le

tableau 4.3, même si certaines conditions montrent un taux de gravure élevé, d'autres caractéristiques (tel l'aspect de la surface gravée) peuvent jouer en défaveur de leur utilisation.

Tableau 4.4

échantillon	cathode	CF ₄	taux	notes
2-C	acier	0%	297A/min	surface très endommagée
8-C	SiO ₂	0%	17A/min	?
8-A	acier	20%	40A/min	fluorure de fer? carbone?
8-B	SiO ₂	20%	174A/min	surface peu endommagée

4.4. PROFILS

Sur les figures 4.8a (échantillon 2-C), 4.8b (échantillon 8-A) et 4.8c (échantillon 8-B), on présente trois croix d'alignement de masque qui ont été gravées dans des conditions différentes (voir tableau 4.4 pour un rappel). Sur la figure 4.8a (obtenue par microscope optique), la croix dans laquelle la gravure a été effectuée, est clairement visible. Sur les figures 4.8b et 4.8c (obtenues au microscope électronique à balayage), la région gravée (l'intérieur de la croix) est celle qui se trouve dans le bas et le côté gauche des figures.

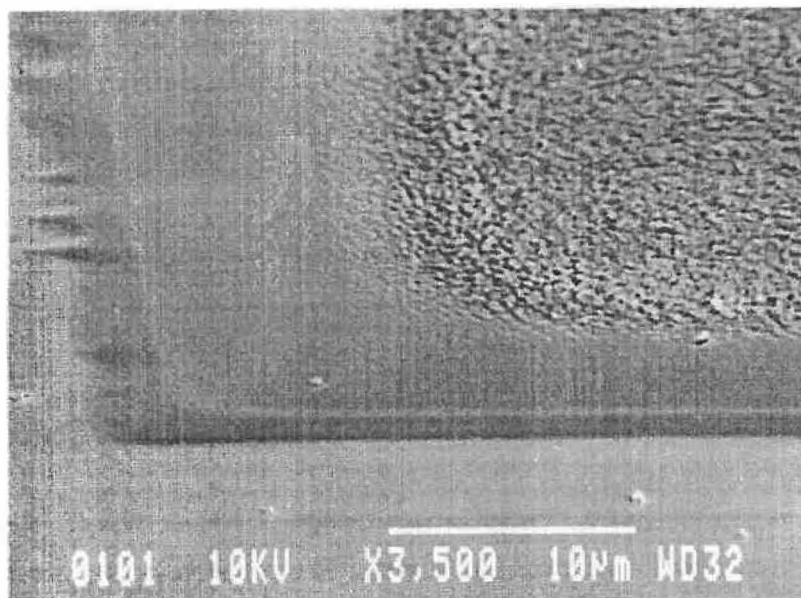


figure 4.8a: Echantillon 2-C

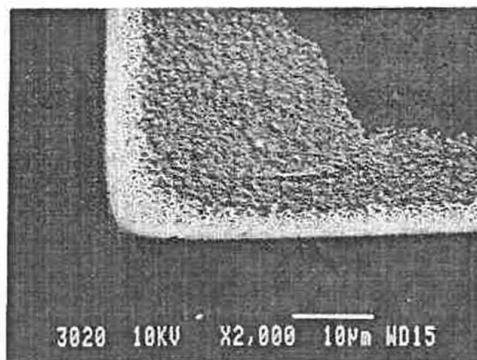


figure 4.8b: Echantillon 8-A

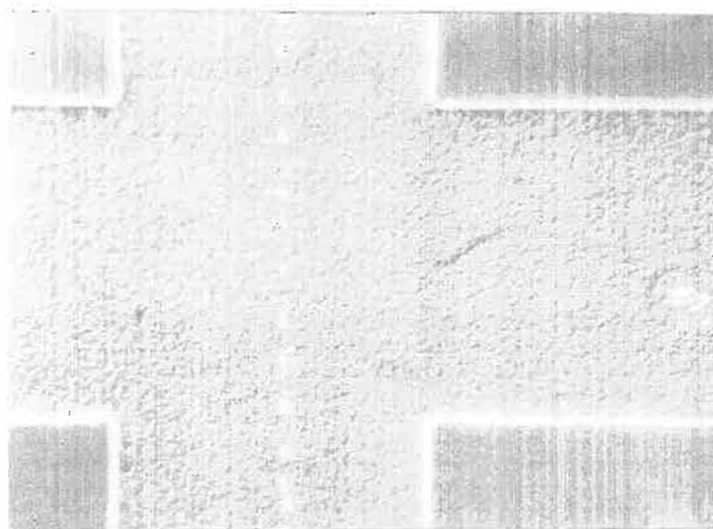


figure 4.8c: Echantillon 8-B

Ces trois gravures ont été effectuées à 100W et 20mTorr. Pour la gravure de la figure 4.8a, seul l'argon a été introduit dans le réacteur et la cathode d'acier inoxydable n'était pas recouverte. Comme on peut le voir, la pulvérisation par l'argon a produit une surface très rugueuse, rendant cette dernière difficilement utilisable dans un dispositif bien que le taux de gravure y soit plus élevé (la ligne de points au centre de la croix provenant de la pointe du profil-mètre). De plus, sur les tracés obtenus au profil-mètre, on a noté un creusage un peu plus important près des parois verticales (trenching - voir section 2.4.1.). Ce creusage est typique des procédés par pulvérisation et n'est pas remarqué sur les tracés au profil-mètre des figures 4.8b et 4.8c. Pour ces deux échantillons, 20% de CF_4 et 80% d'argon était introduit dans le plasma.

La gravure présentée à la figure 4.8b a été effectuée avec la cathode d'acier inoxydable directement exposée au plasma tandis qu'un disque de SiO_2 recouvrait la cathode pour celle de la figure 4.8c. Avec la cathode d'acier inoxydable (figure 4.8b), on remarque de légères non-uniformités dans la région gravée. On note aussi la présence de petites taches foncées pouvant être associées à la déposition d'une couche de carbone simultanément à la gravure tel que discuté à la section 4.3.1. Sur la figure 4.8c (échantillon 8-B), ces taches ne sont plus présentes et la surface gravée apparaît comme étant très lisse.

Suite à la description de ces figures, on peut rappeler le taux de gravure vertical mesuré pour chacun des échantillons des figures 4.8 et l'associer aux observations qui ont été faites ci-haut. Pour l'échantillon 2-C (figure 4.8a), le taux est de 297Å/min: le mécanisme de gravure y est la pulvérisation. Pour l'échantillon 8-A (figure 4.8b) le taux est de 40Å/min: la déposition d'une couche de carbone et/ou de fluorure de fer (non-volatils) pourrait expliquer le faible taux de gravure du GaAs. L'échantillon 8-B (figure 4.8c) prend un taux intermédiaire de 174Å/min et la surface gravée est très lisse: la présence de CF_4 modifie alors le mécanisme et évite le dommage causé par la pulvérisation tandis que l'emploi d'un recouvrement de cathode en SiO_2 amène des produits de réaction volatils, évitant la déposition d'une couche de produits non-volatils.

Les résultats obtenus à 100W ($0.55W/cm^2$), 20mTorr, avec 20% de CF_4 et un recouvrement de cathode en SiO_2 (figure 4.8c) sont donc préférables aux autres résultats en ce qui a trait à l'uniformité du fond du profil gravé et au taux de gravure vertical.

Pour interpréter le profil de la gravure (l'angle des murs), on doit d'abord rappeler qu'un durcissement superficiel de la résine à l'aide de monochlorobenzène [32] a été effectué sur les premiers échantillons (annexe 3) et qu'il a par la suite été abandonné en raison d'un bris de la résine lors de ce durcissement. Pour l'échantillon 8-B (100W, 20mTorr, 20% CF_4 et cathode en SiO_2), ce durcissement n'a pas pu être réalisé. On doit donc croire que le

profil de la résine, avant la gravure en milieu plasma, était de type mesa ordinaire (figure 1.1). Puisque le mécanisme de gravure comporte une composante de pulvérisation, l'angle de la paroi de la résine peut être modifié comme cela se produit en ablation par ions (section 2.4.1.). Pour la résine AZ-1350 (figure 2.6), le maximum du taux de gravure est atteint lorsque le faisceau d'ions forme un angle de 45° avec la normale de la surface.

Si la photorésine de l'échantillon 8-B montrait un léger mesa ordinaire avant la gravure, il est fort probable que la normale des parois se soit modifiée peu à peu en direction de la normale du substrat (i.e. que le motif développé dans la résine se soit "élargi" dans le haut de la couche de résine, qu'il ait eu "facetage" -section 2.4.1.).

Finalement, tous les résultats présentés jusqu'à maintenant montrent un taux de gravure de la résine plus grand que celui du GaAs. Le profil de la paroi de la résine se transfère donc dans le GaAs (au fur et à mesure que la résine est complètement gravée) avec un élargissement du motif encore plus prononcé que dans la résine (i.e. la normale des parois dans le GaAs est encore plus près de la normale du substrat que les parois de la résine le sont après le "facetage").

Le profil de la résine en mesa ordinaire, son "facetage" et son taux de gravure plus grand que celui du GaAs expliquent donc la forte inclinaison du profil gravé dans le GaAs sur la figure 4.8c. Une

paroi presque verticale s'est ainsi transformée en une pente de 47% (une marche de $1.4\mu\text{m}$ (mesurée au profil-mètre) sur une largeur d'environ $3\mu\text{m}$ (évaluée au microscope à balayage)).

4.5. MESURES ELECTRIQUES

Pour fournir un aperçu du dommage induit sur une surface gravée dans les conditions retenues à la section précédente (20mTorr, 100 W, 20% CF_4 , 45minutes ou 7820Å), des mesures électriques du courant traversant des contacts Schottky et de leur capacité en fonction de la tension ont été faites sur quatre échantillons. Le résumé de leur particularités de fabrication qui se trouve au tableau 4.5 permettra au lecteur de suivre plus facilement la description de la procédure d'expérimentation qui sera maintenant présentée.

Deux de ces échantillons ont d'abord été gravés simultanément (sans masque de résine) dans les conditions mentionnées ci-haut. Des contacts ohmiques en Au-Ge/Ni/Au ont ensuite été déposés sur tout le verso de ces deux échantillons et de deux autres échantillons témoins. Suite au recuit de ces contacts ohmiques, des contacts Schottky de 2.5mm^2 en Ti/Au ont été déposés au recto à l'aide d'un masque de résine (enlevé après la déposition).

Avant l'évaporation des contacts Schottky, seulement deux échantillons ont subi un décapage liquide minimal de 50Å, soit un des deux échantillons ayant été gravé par plasma et son témoin. Les deux autres échantillons ont été attaqués de 400Å dans la même solution. Les deux faces ayant été alternativement recouvertes de résine lors de la préparation du contact sur la face opposée, la gravure totale sous le contact Schottky est donc de 50 ou 400Å. La déposition des contacts sur deux faces différentes était rendue possible par le dopage N_D nominal des gaufres de $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Hormis les différences de temps ou de procédé indiquées ci-haut, toutes les étapes communes à deux ou quatre échantillons ont été faites simultanément. Une liste détaillée de toutes les opérations ayant mené à la fabrication de ces quatre échantillons est présentée à l'annexe 5. Un résumé de leurs particularités de fabrication se trouve au tableau 4.5.

Tableau 4.5

#	symbole des figures	gravure		n	ϕ_{BN}	N_D
		ions réactifs	liquide			
1	+	non	400Å	1.20	0.71V	$1.39 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
2	*	oui	50Å	1.20	0.71V	$0.84 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
3	-	non	50Å	1.23	0.69V	$1.54 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
4	=	oui	400Å	1.20	0.71V	$0.70 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$

Les mesures électriques du courant traversant les contacts Schottky et de leur capacité en fonction de la tension permettent de connaître le facteur d'idéalité (n), la valeur de la barrière de potentiel (ϕ_{Bn}) du contact de même que le dopage effectif (N_D) sous le contact. Sur la figure 4.9, on retrouve les quatre courbes $\ln I-V$ obtenues pour les quatre échantillons. Le facteur d'idéalité de ces courbes est donné de la façon suivante pour $V > 3kT/q$ [58]:

$$n = \frac{q}{kT} \times \frac{\partial V}{\partial (\ln J)}$$

Puisque les tracés des échantillons #1, #2 et #4 sont confondus, une seule mesure de " n " (par la pente de la courbe) a été effectuée pour ces trois échantillons. " n " a alors pris la valeur de 1.20. Pour l'échantillon #3, on a obtenu $n = 1.23$. Le comportement exponentiel du courant en fonction de la tension est donc le même pour ces quatre échantillons. Susa [18] avec du CF_4 et Knoedler et al. [15] avec du CCl_2F_2 ont aussi obtenu des gravures où les échantillons ont un facteur d'idéalité semblable à celui de leur témoin. Bien que les facteurs d'idéalité soient un peu plus grands que 1.0, le fait que tous les échantillons aient un facteur d'idéalité semblable permet de comparer entre eux les résultats des mesures électriques qui seront présentés ci-dessous.

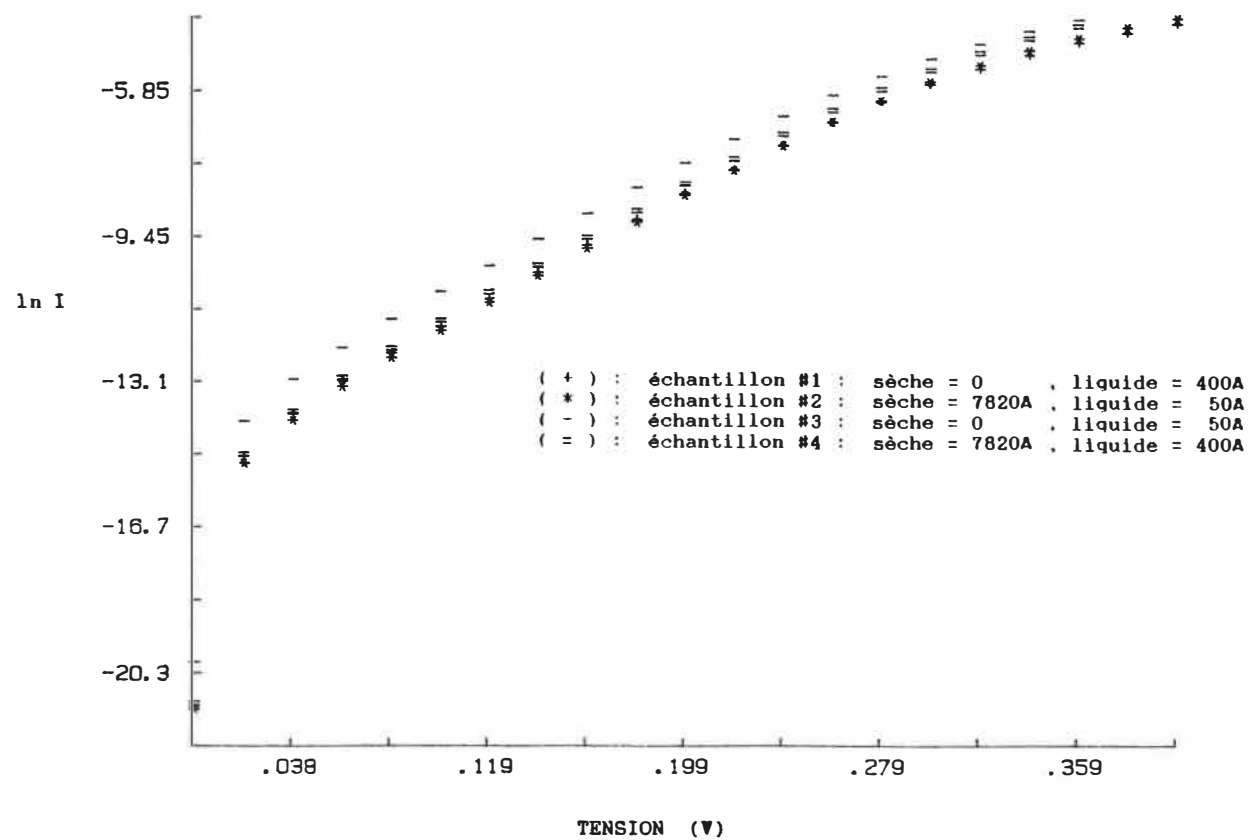


Figure 4.9 ln I EN FONCTION DE V

L'ordonnée à l'origine projetée (I_s) de la courbe $\ln I-V$ permet aussi de calculer la hauteur de la barrière de potentiel ϕ_{Bn} [58]:

$$\phi_{Bn} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{A^{**} T^2 A}{I_s} \right]$$

où A^{**} = constante de Richardson effective
($\approx 120 A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$)

T = 300K

A = aire du contact Schottky ($\approx 2.5 mm^2$)

Pour les échantillons #1, #2 et #4, ϕ_{Bn} prend donc la valeur de 0.71V tandis que pour l'échantillon #3, $\phi_{Bn} = 0.69V$. Si on considère que le potentiel thermique kT/q est de 0.0259V à 300K, on peut dire que la même valeur de barrière de potentiel du titane sur le GaAs a été obtenue pour tous les échantillons (à l'intérieur d'une erreur équivalente au potentiel thermique), soit 0.70V.

Sur la figure 4.10, on trouve les quatre courbes $1/C^2-V$ obtenues pour les quatre mêmes échantillons. Sur des courbes $1/C^2-V$, la concentration des donneurs (N_D) peut être tirée du calcul de la pente par [58]:

$$N_D = \frac{-2}{q\epsilon_s} \left[\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]$$

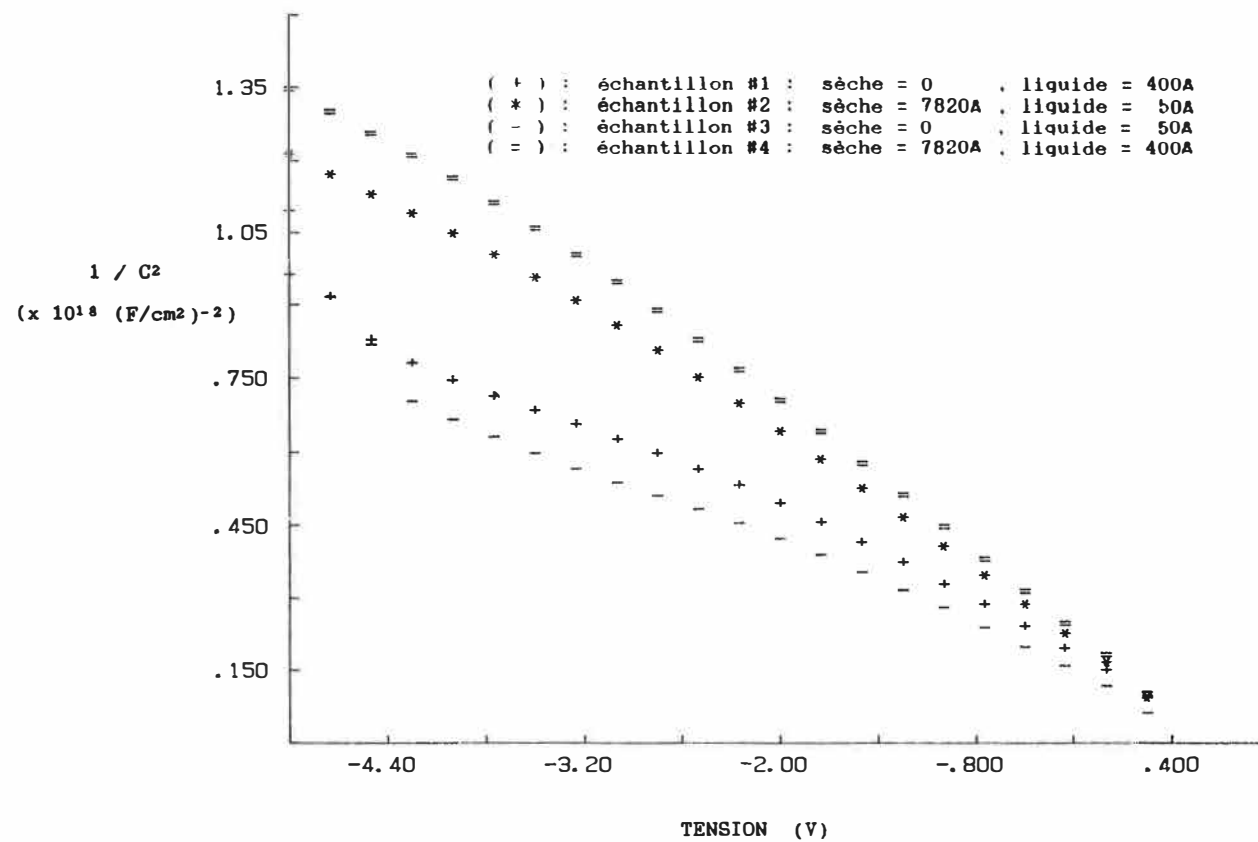


Figure 4.10 $1 / C^2$ EN FONCTION DE V

Le calcul de la pente pour l'échantillon #3 (s'approchant le plus de la pastille originale) fournit le résultat $N_D = 1.54 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Cette valeur est en bon accord avec la concentration nominale des dopants du substrat fournie par le fabricant, soit $1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

L'échantillon #2 a seulement subi une gravure de plus que l'échantillon #3, la gravure par ions réactifs (20% CF_4 , 20 Torr, 100W, 45min.). Selon le taux de gravure calculé avec l'échantillon B-B, l'épaisseur gravée de GaAs devrait être de 7820 Å ($\approx 0.8 \mu\text{m}$). Bien que le substrat utilisé soit dopé uniformément en profondeur ($N_D = 1.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$), le dopage effectif calculé à partir de la pente est de $0.84 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Cette réduction du dopage effectif pourrait être causée par une couche polymérique isolante déposée sur la surface, laquelle diminue alors la valeur de la capacité mesurée en série. Une telle diminution de la capacité a été observée par Pang et al. [17] et par Susa [18] suite à la gravure du GaAs par ions réactifs dans un plasma de CF_4 . Pang et al. [17] pensent que le dommage cristallin produit par la gravure par ions réactifs et/ou les liaisons pendantes à l'interface polymère-GaAs peuvent aussi causer les changements observés dans les courbes $1/C^2-V$. Une diminution du dopage effectif a aussi été observée par Hara et al. [19] pour des échantillons attaqués en mode de gravure par ions réactifs dans le CF_4 . Les auteurs associent cette réduction à la formation de trappes sur la surface gravée. Finalement, Fonash [59] suggère que les modifications des courbes $1/C^2-V$

sont dues à la présence d'états d'interface dans une structure métal-isolant-semiconducteur, ces états pouvant dépendre du métal ou du semiconducteur utilisé, suivre ou non l'excitation alternative du potentiel, etc.

Les échantillons #1 et #4 ont respectivement reçu le même traitement que les échantillons #3 et #2 mais avec une gravure liquide supplémentaire de 350A ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, 1:8:80). Celle-ci devait permettre d'enlever une partie de la surface de GaAs présumée endommagée par la gravure en milieu plasma et d'ainsi obtenir pour l'échantillon #4 (attaqué par gravure en milieu plasma et par gravure liquide de 400A) un tracé intermédiaire entre l'échantillon #2 (gravure en milieu plasma puis gravure en milieu aqueux de 50A) et l'échantillon #3 (seulement gravure liquide de 50A).

Cette gravure liquide supplémentaire de 350A a plutôt produit une diminution de la capacité mesurée sur les échantillons #1 et #4 par rapport aux échantillons #3 et #2 respectivement. On est donc porté à croire que la gravure dans la solution de H_2SO_4 fait croître, en même temps que le GaAs est gravé, un oxyde d'autant plus épais que le temps de gravure est long et que la solution de HCl destinée à enlever cet oxyde ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, 1:1) ne réussit pas à l'enlever complètement. La présence de cet oxyde de surface pourrait donc expliquer, avec sa capacité en série, la plus faible capacité lue sur les échantillons #1 et #4 par rapport aux échantillons #3 et #2 respectivement (ou les courbes plus élevées de $1/C^2-V$ sur la figure 4.10).

5. CONCLUSION

Le but de ce travail était d'investiguer une méthode d'attaque du GaAs en milieu plasma permettant d'obtenir une gravure fortement anisotrope. Parmi les méthodes d'attaque présentées, la gravure par ions réactifs a été choisie pour sa capacité à fournir de tels profils. Pour fournir des espèces réactives, le CF_4 a été retenu: bien que certains produits de réaction ne soient pas volatils, il attaque bien le GaAs sans causer de corrosion sur l'équipement en acier utilisé pour graver, comme ont tendance à le faire les composés chlorés.

La méthode d'investigation a d'abord consisté à caractériser le taux de gravure moyen du GaAs et d'un masque de photorésine en fonction de la pression dans le plasma, de la puissance appliquée et du pourcentage de CF_4 dans le mélange CF_4/Ar introduit dans le réacteur.

L'étude en fonction de la puissance a permis d'identifier un seuil au-delà duquel la gravure du GaAs peut se produire. Un rapprochement entre la valeur de ce seuil de puissance et le seuil de puissance rencontré en pulvérisation a été fait. De plus, dans la région 0 à $0.55\text{W}/\text{cm}^2$, le taux de gravure moyen semblait augmenter linéairement avec la puissance, tel que le fait le rendement en pulvérisation. L'étude en fonction de la pression a montré l'existence d'un maximum des taux de gravure du GaAs et de la résine autour de 5 à 10 Torr pour

le réacteur utilisé. Des pressions plus élevées ont produit des taux de gravure inférieurs (à puissance constante). L'étude du mélange CF_4/Ar a d'abord montré la nécessité d'employer un recouvrement de cathode en SiO_2 et a ensuite permis de produire un maximum du taux de gravure du GaAs autour de 40% de CF_4 (à puissance constante).

Pendant ce temps, les profils des gravures ont été observés au microscope et une condition de gravure du GaAs montrant une surface gravée lisse et un bon taux de gravure vertical a ainsi pu être identifiée: $0.55\text{W}/\text{cm}^2$, 20mTorr, 20% CF_4 et recouvrement de SiO_2 sur la cathode). Finalement, des échantillons ont été gravés dans cette condition et des mesures électriques de la capacité et du courant et fonction de la tension ont été effectuées sur des diodes Schottky. Les résultats de ces mesures électriques laissent supposer qu'une couche isolante s'est déposée sur la surface en même temps que la gravure s'effectuait et/ou que des états de surface ont été créés.

Dans toutes ces étapes de caractérisation, les mesures d'épaisseur gravée ont toujours montré un taux de gravure moyen plus grand pour la résine S-1400-33 que pour le GaAs. D'autre part, les observations au microscope ont montré que les profils de gravure obtenus dépendent de façon importante du profil du masque utilisé pour la gravure: pour produire une gravure aux parois verticales, un masque de résine devrait montrer un profil de mesa inversé ou des parois verticales.

Bien que la caractérisation de la gravure du GaAs par ions réactifs ait été pleinement effectuée, l'obtention de profils de gravure anisotropes n'a pas pu être réalisée. Le but de ce travail n'était pas d'étudier les masques (de résine ou de métal) destinés à être exposés à un plasma d'ions réactifs mais la réalisation de tels masques, avec taux de gravure vertical plus lent que celui du GaAs et conservation des dimensions des motifs lors de la gravure, apparaît maintenant comme une prochaine étape dans l'étude de la gravure du GaAs par ions réactifs dans notre laboratoire.

Au cours d'une étude subséquente, il serait aussi intéressant de tenter d'obtenir certaines mesures qui n'ont pas été effectuées ici, soit plus précisément une analyse du plasma lors de la gravure et une analyse des éléments retrouvés sur la surface après la gravure.

Pour l'analyse du plasma in situ, trois méthodes permettent d'identifier la concentration des espèces présentes: la spectroscopie par absorption, la spectroscopie par émission et la spectrométrie de masse.

En ce qui concerne l'analyse de la surface après la gravure, quatre méthodes produisant des informations différentes retiennent l'attention: la spectroscopie par photoélectrons X (XPS), la spectroscopie par électrons Auger (AES), la spectroscopie infra-rouge et la photoluminescence.

Ces quatre méthodes sont complémentaires. Avec l'analyse XPS, il serait d'abord possible de connaître les concentrations précises des éléments présents sur la surface après la gravure (ex.: Ga, As, C, F, O). Ceci permettrait de confirmer ou non la présence d'un oxyde de surface, supposée à partir des résultats des mesures électriques. La spectroscopie Auger permettrait ensuite de savoir à quelle profondeur sous la surface la composition redevient celle du cristal de GaAs (quand les éléments C, F, O sont détectés par XPS). De son côté, la spectroscopie infra-rouge indiquerait (toujours si d'autres éléments que le gallium et l'arsenic sont détectés) de quelle façon ces éléments sont liés ensemble, quelles molécules sont formées. On pourrait alors connaître la nature de l'oxyde supposé déposé et rechercher des traces de GaF_3 dont on suspecte la déposition vu sa faible volatilité. Enfin, la photoluminescence apporterait certaines informations complémentaires à celles tirées des mesures I-V et C-V (en ce qui a trait aux défauts induits par la gravure par ions réactifs).

Ces méthodes d'analyse du plasma et de la surface ne constituent pas un exposé exhaustif des recherches qui pourront être faites ultérieurement mais devraient permettre d'éclaircir les mécanismes impliqués dans la gravure du GaAs par ions réactifs. Cette compréhension des mécanismes, l'utilisation de masques résistant au plasma réactif et l'ensemble des résultats présentés à l'intérieur de ce travail devraient permettre d'utiliser la gravure par ions réactifs dans la production de dispositifs dans notre laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1: SULLIVAN, M.V. et KOLB, G.A., "The Chemical Polishing of Gallium Arsenide in Bromine-Methanol". J. Electrochem. Soc., vol. 110, no. 6 (juin 63). pp. 585-7.
- 2: FULLER, C.S. et ALLISON, H.W., "A Polishing Etchant for III-V Semiconductors". J. Electrochem. Soc., vol. 109, no. 9 (septembre 62). p. 880.
- 3: TARUI, Y. et al., "Preferential Etching and Etched Profile of GaAs". J. Electrochem. Soc., vol. 118, no. 1 (janvier 71). pp. 118-22.
- 4: IIDA, S. et ITO, K., "Selective Etching et Gallium Arsenide Crystals in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ System". J. Electrochem. Soc., vol. 118, no. 5 (mai 71). pp. 768-71.
- 5: MORI, Y. et WATANABE, N., "A New Etching Solution System, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, for GaAs and Its Kinetics". J. Electrochem. Soc., vol. 125, no. 9 (septembre 78). pp. 1510-4.

- 6: VOSSEN, J.L., "Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Plasma Deposition". J. Electrochem. Soc., vol. 126, no. 2 (février 79). pp. 319-24.
- 7: SMOLINSKY, G. et al., "Plasma Etching of III-V Compound Semiconductor Material and Their Oxides". J. Vac. Sci. Technol., vol. 18 (janvier/février 81). pp. 12-6.
- 8: YAMADA, H. et al., "Anisotropic Reactive Ion Etching Technique of GaAs and AlGaAs Materials for Integrated Optical Device Fabrication". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 3 (mai/juin 85). pp. 884-8.
- 9: VODJDANI, N. et PARRENS, P., "Reactive Ion Etching of GaAs with High Aspect Ratios with $\text{Cl}_2\text{-CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ Mixtures". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 5 (novembre/décembre 87). pp. 1591-1598.
- 10: KLINGER, R.E. et GREENE, J.E., "Reactive Ion Etching of GaAs in CCl_2F_2 ". Appl. Phys. Lett., vol. 38 (avril 81). pp. 620-2.
- 11: KLINGER, R.E. et GREENE, J.E., "Reactive Ion Etching of GaAs in $\text{CCl}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0,2,4$) and mixed $\text{CCl}_{4-x}\text{F}_x/\text{Ar}$ discharges". J. Appl. Phys., vol. 54, no.3 (mars 83). pp. 1595-1604.

- 12: CHAPLART, J. et al., "Reactive Ion Etching of GaAs Using CCl_2F_2 and the Effect of Ar Addition". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 1 (octobre/décembre 83). pp. 1050-2.
- 13: SEABAUGH, A., "Selective Reactive Ion Etching of GaAs on AlGaAs Using CCl_2F_2 and He". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 6 (janvier/février 88). pp. 77-81.
- 14: SEAWARD, K.L. et al., "The Role of Aluminium in Selective Reactive Ion Etching of GaAs on AlGaAs". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 6 (novembre/décembre 88). pp. 1645-9.
- 15: KNOEDLER, C.M. et al., "Reactive Ion Etching Damage to GaAs Layers with Etch Stops". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 6 (septembre/octobre 88). pp. 1573-6.
- 16: SEMURA, S. et al., "Reactive Ion Etching of GaAs in CCl_4/H_2 and CCl_4/O_2 ". J. Appl. Phys., vol. 55 (avril 84). pp. 3131-5.
- 17: PANG, S.W. et al., "Effects of Dry Etching on GaAs". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 1 (octobre/décembre 83). pp. 1334-7.

- 18: SUSA, N., "Comparisons of GaAs, Tungsten and Photoresist Etch Rates and GaAs Surfaces Using RIE with CF_4 , CF_4+N_2 and SF_6+N_2 Mixtures". J. Electrochem. Soc., vol. 132 (novembre 85). pp. 2762-7.
- 19: HARA, T. et al., "Radiation Damage of Gallium Arsenide Induced by Reactive Ion Etching". J. Appl. Phys., vol. 62 (novembre 87). pp. 4109-13.
- 20: SONEK, G.J. et BALLANTYNE, J.M., "Reactive Ion Etching of GaAs Using BCl_3 ". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 2 (octobre/décembre 84). pp. 653-7.
- 21: TAMARA, H. et KURIHARA, H., "GaAs and GaAlAs Reactive Ion Etching in $\text{BCl}_3\text{-Cl}_2$ Mixture". Jpn. J. of Appl. Phys. (partie 2), vol. 23, no. 9 (septembre 84). pp. L731-3.
- 22: SCHERER, A. et al., "Gallium Arsenide and Aluminium Gallium Arsenide Reactive Ion Etching in Boron Trichloride/Argon Mixtures". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 5 (novembre/décembre 87). pp. 1599-1605.
- 23: COOPERMAN, S.S. et al., "Reactive Ion Etching of GaAs and AlGaAs in a $\text{BCl}_3\text{-Ar}$ Discharge". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 7 (janvier/février 89). pp. 41-6.

- 24: LI, J.Z. et al., "Orientation Dependent Reactive Ion Etching of GaAs in SiCl₄". Appl. Phys. Lett., vol. 45 (octobre 84). pp. 897-9.
- 25: STERN, M.B. et al., "Fabrication of 20-nm Structures in GaAs". Appl. Phys. Lett., vol. 45 (août 84). pp. 410-2.
- 26: GEIS, M.W. et al., "Hot Jet Etching of GaAs and Si". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 4 (janvier/février 86). pp. 315-7.
- 27: ASAKAWA, K. et SUGATA, S., "GaAs and AlGaAs Anisotropic Fine Pattern Etching Using a New Reactive Ion Beam Etching System". J. Vac. Sci. Technol. B vol. 3 (janvier/février 85) pp. 402-5.
- 28: HU, E.L., et al., "Ion Beam Processing Using Metal on Polymer Masks". J. Electrochem. Soc., vol. 130 (mai 83). pp.1171-3.
- 29: PANG, S.W. et al., "Sub-100nm-wide, Deep Trenches Defined by Reactive Ion Etching". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 4 (janvier/février 86). pp. 341-4.

- 30: BEHRINGER, R.E. et al., "Fabrication of Ultrahigh Resolution Structures in Compound Semiconductor Heterostructures". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 5 (janvier/février 87). pp. 326-7.
- 31: HU, E.L. et HOWARD, R.E., "Reactive-Ion Etching of GaAs and InP using $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$ ". Appl. Phys. Lett., vol. 37 (décembre 80). pp. 1022-4.
- 32: WILLIAMS, Ralph E., "Gallium Arsenide Processing Techniques". Artech House, Dedham MA, 1984.
- 33: SHAW, D.W., "Localized GaAs Etching with Acidic Hydrogen Peroxide Solutions". J. Electrochem. Soc., vol. 128, no. 4, (avril 81). pp. 874-80.
- 34: NUESE, C.J. et GANNON, J.J., "Electrolytic Removal of P-Type GaAs Substrates from Thin, N-Type Semiconductor Layers". J. Electrochem. Soc., vol. 117, no. 8 (août 70). p.1094-7.
- 35: GREENE, P.D., "Selective Etching of Semi-insulating Gallium Arsenide". Solid State Electronics, vol. 19, no. 9 (septembre 76). pp. 815-6.

- 36: TUCK, B., "The Chemical Polishing of Semiconductors". Journal of Material Science, vol. 10, no. 2 (février 75). pp. 321-39.
- 37: COBURN, J.W., "Plasma Etching and Reactive Ion Etching". American Institute of Physics, New York, 1982.
- 38: CHAPMAN, B. "Glow Discharge Process". J. Wiley & Sons, N.Y., 1980.
- 39: ELLIOT, D.J., "Integrated Circuit Fabrication Technology". McGraw-Hill, New York, 1982.
- 40: COBURN, J.W., "Plasma-Assisted Etching". Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 2, no. 1 (mars 82). pp. 1-41.
- 41: WEBB, A.P., "RIE of GaAs in Chlorinated Plasma". Semiconductor International, mai 85. pp. 154-7.
- 42: DONNELLY, V.M. et FLAMM, D.L., "Anisotropic Etching in Chlorine-Containing Plasmas". Solid State Technol., vol. 24, no. 4 (avril 81). pp. 161-6.
- 43: STEERE, N.V., "CRC Handbook of Laboratory Safety". 2^e édition, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1971.

- 44: BONDUR, J.A., "CF₄ Etching in a Diode System". J. Electrochem. Soc., vol. 126, no. 2 (février 79). pp. 226-231.
- 45: WONG, H.F. et al., "Investigation of Reactive Ion Etching Induced Damage in GaAs-AlGaAs Quantum Well Structures". J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 6 (novembre/décembre 88). pp. 1906-9.
- 46: "CRC Handbook of Chemistry and Physics". 65^e édition, Chemical Rubber Co., Cleveland, 1985.
- 47: KNOEDLER C.M. et KUECH, T.F., "Selective GaAs/Al_xGa_{1-x}As Reactive Ion Etching Using CCl₂F₂". J. Vac. Sci. Technol. B, vol.4 (septembre/octobre 86). pp. 1233-6.
- 48: COBURN, J.W. et WINTERS, H.F., "Plasma Etching - A Discussion of Mechanisms". J. Vac. Sci. Technol., vol. 16, no.2 (mars/avril 79). pp.391-403.
- 49: LEE, R.E. "Microfabrication by Ion-Beam Etching. J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 1 (octobre/décembre 83). pp. 1053-5.
- 50: BREWER, P.D., McCLURE, D. et OSGOOD, R.M. Jr., "Dry, laser-assisted rapid HBr etching of GaAs". Appl. Phys. Lett., vol.47, no.3 (août 85), pp. 310-2.

- 51: TAKAI, M. et al., "Maskless Dry Etching of GaAs by Focused Laser Beam", dans "Laser Processing and Diagnostics". Springer Series in Chemical Physics, vol.39. Editeur: D. Bauerle. Springer-Verlag, Berlin, 1984. pp. 315-9.
- 52: BUNSHAH, R.F. et al., "Deposition Technologies for Films and Coatings". Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1982.
- 53: VOSSSEN, J.L. et KERN, W. et al., "Thin Film Processes". Academic Press, Orlando, Fla., 1978.
- 54: COMAS, J. et COOPER, C.B. "Sputtering Yields of Several Semiconducting Compounds under Argon Ion Bombardment". J.Appl. Phys., vol. 37, no. 7 (juin 66). pp. 2820-2.
- 55: LAEGREID, N. et WEHNER, G.K. "Sputtering Yields of Metals for Ar^+ and Ne^+ Ions with Energies from 50 to 600eV". J. Appl. Phys., vol. 32, no. 3 (mars 61). pp. 365-9.
- 56: DAVIS, W.D. et VANDERSLICE, T.A., "Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge". Phys. Rev., vol. 131, no. 1, (1^{er} juillet 63). pp. 219-28.
- 57: BRODIE, I. et MURAY, J.J., "The Physics of microfabrication". Plenum Press, New York, 1982.

- 58: SZE, S.M., "Physics of Semiconductor Devices". 2ème édition,
John Wiley & Sons, N.Y., 1981.
- 59: FONASH, S.J., "A Reevaluation of the Meaning of Capacitance
Plots for Schottky-Barrier-Type Diodes". J. Appl.
Phys., vol. 54 (avril 83), pp. 1966-75.
- 60: PANG, S.W., "Surface Damage on GaAs Induced by Reactive Ion
Etching and Sputter Etching". J. Electrochem. Soc.,
vol. 133, (avril 86). pp. 784-7.
- 61: SONEK, G.J. et al., "SiCl₄ Reactive Ion Etching for GaAs Optical
Waveguides". J. Lightwave Technol., vol. LT-3, no. 5
(octobre 85). pp. 1147-50.

ANNEXE 1: SUPPLEMENTS D'INFORMATIONS AU TABLEAU 2.1

A) GRAVURE D'UNE PHOTORESINE DANS UN PLASMA DE CCl_4 AVEC O_2 OU H_2

Selon Semura et al. [16], un masque de photorésine (AZ 1350J) peut être attaqué de façon fort différente selon qu'on ajoute du H_2 ou du O_2 à un plasma de CCl_4 . L'ajout de O_2 cause une attaque du polymère formant la photorésine: l'oxygène peut, par exemple, briser des chaînes de carbone pour produire des composés CO et CO_2 volatils. Toutefois, la photorésine ne réagit pas chimiquement avec le chlore (provenant du CCl_4) ou avec l'hydrogène. L'ajout d'hydrogène diminue même la quantité de chlore disponible en formant du HCl (volatil). L'ajout de H_2 au plasma de CCl_4 a donc peu d'effet sur un masque de photorésine tandis que l'ajout de O_2 facilite l'attaque de ce dernier.

B) COMPARAISON DE PROFILS OBTENUS AVEC CCl_4 , CCl_2F_2 ET CF_4

Pour comparer sommairement certains profils de gravure, Klinger et Greene [11] notent simplement que parmi les gaz CCl_4 , CCl_2F_2 et CF_4 , le degré de sous-gravure négative augmente avec le rapport F/Cl . Aucune hypothèse n'est cependant émise pour expliquer ce résultat. Le taux de gravure vertical augmente quant à lui avec le rapport Cl/F . Une couche de carbone se dépose aussi sur la surface gravée et son épaisseur augmente aussi avec le rapport Cl/F [11]. La déposition de cette

couche de carbone ne semble donc pas ralentir le processus de gravure.

C) CONTAMINATION DE L'EQUIPEMENT ET RECOUVREMENT DE CATHODE

Très peu de données étaient disponibles au sujet de la contamination des parois intérieures du réacteur par les différents réactifs et produits du plasma. Si ces informations avaient été plus détaillées, on aurait peut-être trouvé, par exemple, un moyen d'éviter que le GaF_3 , produit par la gravure sous CF_4 et peu volatil, ne s'accumule sur les surfaces intérieures du réacteur et ne vienne contaminer le plasma d'un procédé ultérieur (cross-contamination). Voici néanmoins un aperçu de ce qu'on a pu recueillir comme informations sur ce sujet. En espérant prévenir une attaque chimique des parois par des gaz tels CF_4 , CCl_2F_2 et CCl_4 , Klinger et Greene [11] ont recouvert les murs intérieurs de leur réacteur en Pyrex avec une couche de Ni. Leurs électrodes étaient faites d'Al. Dans les autres cas où du CF_4 était employé, tout l'intérieur de la chambre était en acier inoxydable sauf la cathode qui était recouverte d'une couche soit de SiO_2 [16, 17, 18, 20, 60], soit de photorésine [8].

Avec des mélanges, $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{BCl}_3$ [45] et $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{He}$ [14], la cathode était aussi recouverte de SiO_2 . Pour le mélange $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}/\text{O}_2$, Hu et Howard [31] ont plutôt recouvert la cathode avec une gaufre de Si. Dans ces trois cas, tout le reste de la chambre était en acier inoxydable. Pour travailler avec le mélange BCl_3/Cl_2 , Tamara et Kurihara

[21] ont choisi de recouvrir complètement l'intérieur de la chambre avec du fluorocarbure. Dans un plasma à base de SiCl_4 , un recouvrement de SiO_2 est déconseillé puisqu'une redéposition de ce SiO_2 se produit sur la surface gravée. Sonek et al. [61] ont donc préféré utiliser une gaufre de GaAs assez grande pour recouvrir toute la cathode et placer l'échantillon sur cette grande gaufre.

ANNEXE 2: DISQUES DE SiO_2 UTILISES

Lors des mesures du taux de gravure, les dimensions du disque de quartz étaient de 0.64cm (1/4") d'épais et de 16.5cm (6.5") de diamètre. Lorsque du CF_4 était présent dans le plasma, ce débordement de 0.64cm (1/4") du disque de SiO_2 tout le tour de la cathode (de 15.2cm (6") de diamètre) s'est avéré suffisant pour que le plasma s'établisse sporadiquement entre la cathode et le dessous du débordement du disque de SiO_2 . Suite à cette instabilité du plasma, un disque de quartz de 0.32cm (1/8") d'épais et 15.2cm (6.0") de diamètre a été utilisé pour graver les échantillons destinés à subir des tests électriques ($1/\text{C}^2$ -V et I-V). Les instabilités n'ont alors plus été rencontrées et la puissance réfléchie a pu être diminuée de 5% à 2% de la puissance incidente (pour les mêmes conditions du plasma).

ANNEXE 3: CONDITIONS DE LITHOGRAPHIE

Pour toutes les lithographies, du promoteur d'adhésion (primer) a été utilisé, la résine S-1400-33 a toujours été employée comme masque et une cuisson d'une heure à 150°C terminait toutes les lithographies.

Tableau A.1

#	rotation		taux hum. %	temps cuis. 95°C min	durc min	temps séch. 95°C min	temps expo. sec	dévelop.		t.expo sans masque sec
	t. sec	vit. rpm						conc	t. min	
1	25	3000	87	≈60	2	2	11	(1:1)	40	—
2	20	3000	55	75	3	5	11	(1:1)	40	—
3A	21	1000	90	45	5	—	20	(1:1)	150	—
								(1:0)	40	
3BC	21	3000	60	60	2	3	11	(1:1)	50	—
4	21	3000	60	60	2	3	11	(1:1)	135	—
5	21	1000	?	120	5	5	20	(1:1)	65	—
6	21	1000	?	120	5	5	20	(1:1)	40	—
7	21	1000	28	130	—	—	20	(1:1)	77	60
8	20	1000	42	95	—	—	20	(1:1)	115	60
9	22	1000	35	70	—	—	20	(1:1)	70	120

- NOTES: - Des commentaires sur la qualité de ces lithographies sont donnés au chapitre 4 (surtout à la section 4.4).
- Le monochlorobenzène était utilisé afin de créer une croûte plus dure sur le dessus de la résine avant son développement (pour diminuer le "facetage" et préserver le motif du masque lors de la gravure). Son emploi a été discontinué quand le trempage des gaufres dans le chlorobenzène provoquait plutôt (et de façon répétée) des fentes dans le motif de résine suivi d'un décollement progressif de celle-ci.
- Le passage d'une vitesse d'étalement de la résine de 3000rpm à 1000rpm a paru nécessaire lorsque le temps de gravure a été augmenté à 120 minutes au lieu de 30 ou lorsque du CF_4 a été introduit dans le plasma. Dans les deux cas, l'épaisseur de la résine avait besoin d'être plus grande pour compenser la plus forte gravure de cette dernière.
- Pour enlever la résine après la gravure par ions réactifs, l'emploi du décapant propre à notre résine était nécessaire (l'acétone ne suffisait pas). Ce décapage ne fut bien réussi que pour les échantillons 9 (A, B et C). On ne peut savoir précisément si c'est le maintien du décapant à 80°C (plutôt qu'à une température plus élevée pour les autres échantillons) ou si c'est l'exposition post-développement de 120 secondes qui a permis d'obtenir un tel résultat.

ANNEXE 4: RESULTATS BRUTS

Tableau A.2

#	élec trod	synth ---	puis inc. W	pres réac mT	débit		pot. auto- ind. V	pres back mT	temp grav min	Σrés. A	Δrés. A	ΔGaAs A
					CF ₄ sccm	Ar sccm						
1-A	SS	16.26	50	20	0	10	350	40	30	23000	N.M.	2300
1-B	SS	16.27	40	20	0	10	300	40	30	19900	4525	770
1-C	SS	16.26	30	20	0	10	245	40	30	?	3900	100
2-A	SS	16.38	20	20	0	10	180	40	30	26250	2650	?
2-B	SS	16.36	10	20	0	10	105	40	30	?	?	?
2-C	SS	16.28	100	20	0	10	500	40	30	18000	11450	8900
3-A	SS	16.30	70	20	0	10	430	40	120	45000	15500	13800
3-B	SS	16.41	60	35	0	10	335	40	30	22500	6500	350
3-C	SS	16.29	60	20	0	10	385	38	30	16500	7050	N.M.
4-C	SS	16.04	60	5.5	0	10	480	39	30	20900	5650	N.M.
5-C	SS	16.45	60	31.5	0	10	365	38	120	46250	11650	3215
6-A	SS	16.33	60	20	0	10	400	39	120	45500	16250	11400
6-B	SS	16.17	60	10	0	10	455	38	120	45250	19250	13380
7-A	SS	16.13	60	20	1	9	435	42	120	49250	15390	3250
7-B	SS	16.12	60	20	2	8	440	41	120	50250	19300	2200
7-C	SS	16.10	60	20	3	7	450	41	120	48000	21650	2850
8-A	SS	16.12	100	20	2	8	580	40	120	43250	13410	4850
8-B	SiO ₂	16.04	100	20	2	8	670	42	80	42000	38830	13900
8-C	SiO ₂	16.20	100	20	0	10	610	40	52	41000	40300	870
9-A	SiO ₂	16.00	100	20	4	6	675	40	30	47750	17480	5950
9-B	SiO ₂	15.99	100	20	5.6	4	650	50	30	46250	19880	5675
9-C	SiO ₂	16.05	100	20	1	9	650	42	30	46750	14700	4610

NOTES: - Pour toutes ces mesures, les puissances réfléchies observées ont été d'au plus 6% de la puissance incidente. Cette valeur maximale a été rencontré avec l'échantillon 9-A. Le disque de SiO₂ alors employé avait un diamètre de 6.5" (pour une cathode d'acier inoxydable de 6.0" de

diamètre). L'emploi subséquent d'un disque de SiO_2 de 6.0" de diamètre (lors des gravures pour les mesures électriques) a permis de réduire la puissance réfléchie de 5W pour l'échantillon 8-B à 2W pour les échantillons destinés à subir des mesures électriques (gravés dans les mêmes conditions de puissance, pression et concentration de gaz que l'échantillon 8-B). De plus, le plasma était beaucoup plus stable: celui-ci n'avait alors plus la possibilité de prendre place entre la cathode et le dessous du disque de SiO_2 dans son débordement.

- Lorsque des dépositions par pulvérisation avaient été effectuées dans le réacteur entre les gravures par ions réactifs, un nettoyage des surfaces exposées au matériel pulvérisé était toujours effectué à l'acétone puis au méthanol suivi de l'emploi d'un aspirateur pour enlever les résidus de nettoyage. Les joints d'étanchéité étaient finalement nettoyés seulement au méthanol.
- Après la gravure, les échantillons étaient toujours laissés sous vide pour un minimum de 30 minutes afin d'éviter l'oxydation de la surface suite à son échauffement lors de la gravure.

ANNEXE 5: PROCEDE DE FABRICATION DES CONTACTS SCHOTTKY

Les étapes mentionnées ci-dessous ont été suivies par les quatre échantillons en même temps sauf avis contraire.

Gravure par ions réactifs: échantillons #2 et #4

(20mTorr, 100W ou 0.55W/cm², 20% CF₄, 45minutes ou 7820A)

Contact ohmique:

nettoyage: trichloroéthane, acétone, méthanol chauds;

10 minutes chaque

rinçage à l'eau, séchage 30 minutes à 120°C

étalage de la résine(S-1400-23) au pinceau sur le recto.

cuisson 30 minutes à 90°C

gravure en milieu aqueux: H₃PO₄/H₂O₂/H₂O (1:1:10)

1 seconde (≈50A/seconde)

rinçage à l'eau 5 minutes

gravure en milieu aqueux: HCl/H₂O (1:1) chaud 5 minutes

rinçage à l'eau 1 minute (max. 10 min.) puis introduction

rapide dans l'évaporateur

évaporation des contacts ohmiques sur les verso:

Au-Ge (88:12): 2000Å

Ni: 200Å

Au: 1500 à 2000Å

décapage de la résine du recto à l'acétone chaud seulement

recuit thermique rapide: 4 secondes à 400°C

Contact Schottky:

nettoyage: acétone, méthanol chauds; 10 minutes chaque

rinçage à l'eau, séchage 30 minutes à 120°C

étalage de la résine (S-1400-23) au pinceau sur le verso.

cuisson 30 minutes à 90°C

gravure en milieu aqueux: $H_3PO_4/H_2O_2/H_2O$ (1:1:10)

(≈50Å/seconde)

échantillons #2 et #3: 1 seconde

échantillons #1 et #4: 8 seconde

rinçage à l'eau 5 minutes

gravure en milieu aqueux: HCl/H_2O (1:1) chaud 5 minutes

rinçage à l'eau 1 minute (max. 10 min.) puis introduction

rapide dans l'évaporateur

évaporation des contacts Schottky sur le recto:

Ti: 500Å

Au: 1000 à 2000Å

décapage de la résine du verso à l'acétone chaud seulement

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL



3 9334 00290838 0

LUS

19

CA

U

1

L