

# Centrale de Technologie du LPN Dépôts/Gravures



Laurence FERLAZZO  
laurence.ferlazzo@lpn.cnrs.fr

LPN/CNRS  
route de Nozay – 91460 Marcoussis

Introduction

Le LPN et sa centrale de technologie

Les différentes techniques de dépôt

Les différents techniques de gravures

Conclusion



Laboratoire de Photonique  
et de Nanostructures  
Marcoussis (91)

## Effectif:

~120 personnes dont  
43 chercheurs et 40 ITA

## Thématiques:

- Optique quantique et non linéaire
- Composants microélectroniques et photoniques
- Physique et élaboration des hétérostructures
- Nanostructures et électronique de spin
- Microfluidique, nanostructures ( chimie et biologie)

## Organisation :

8 groupes  
+ 4 services  
(Administration,  
Informatique,  
Atelier Mécanique,  
*Service de Technologie*)

# Centrale de Technologie

## Centrale Techno

1000m<sup>2</sup>  
+150m<sup>2</sup> (gris)

1) Epitaxie  
(matériaux III.V)  
(groupe Elphyse)

2) Service de  
technologie  
(14 ITA)

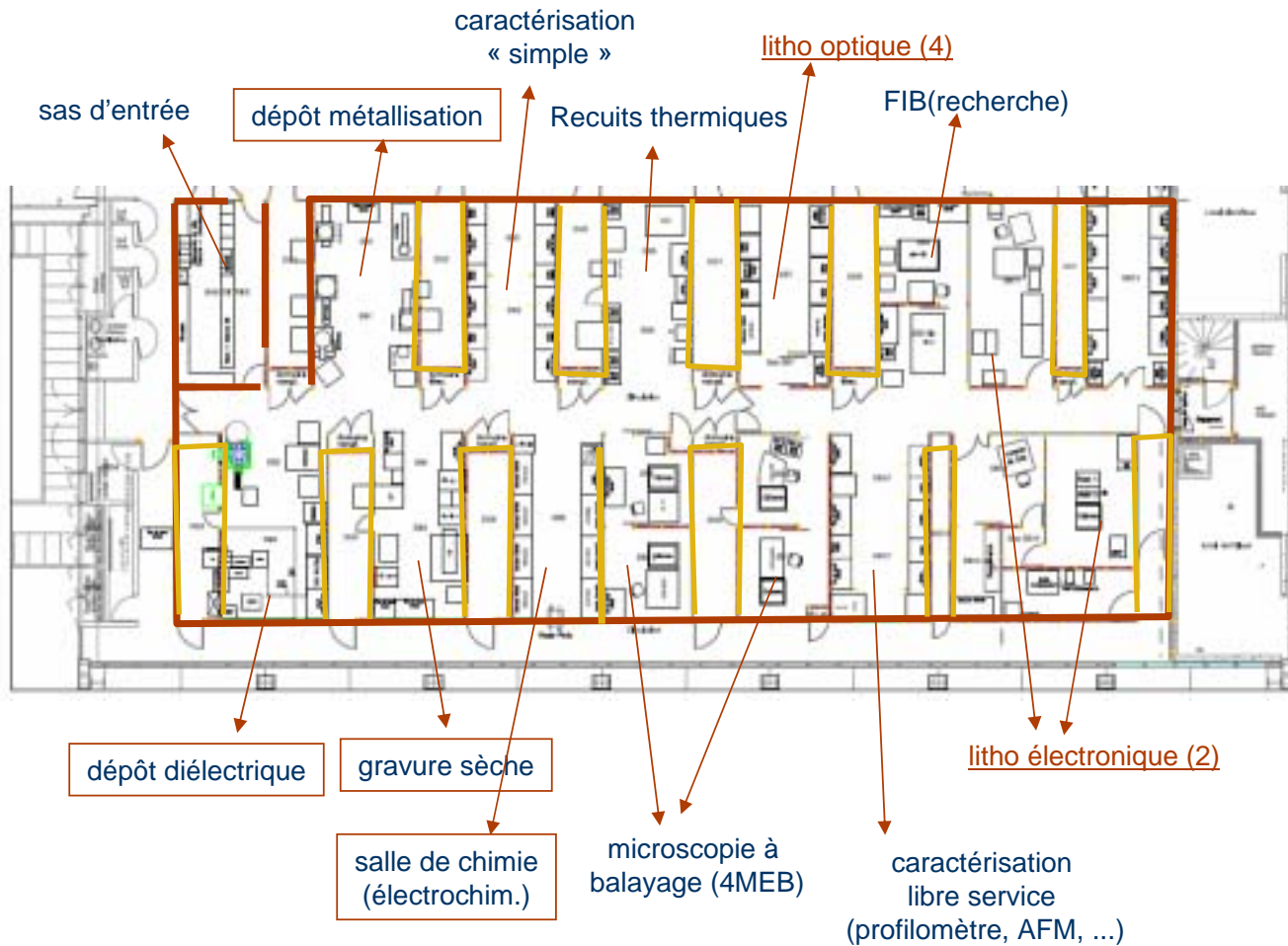
+ 3) Caractérisation :  
diffraction X, TEM  
(groupe Elphyse)

sas d'entrée



Demande de projets exogènes : [centrale-techno@lpn.cnrs.fr](mailto:centrale-techno@lpn.cnrs.fr)

# Service de Technologie



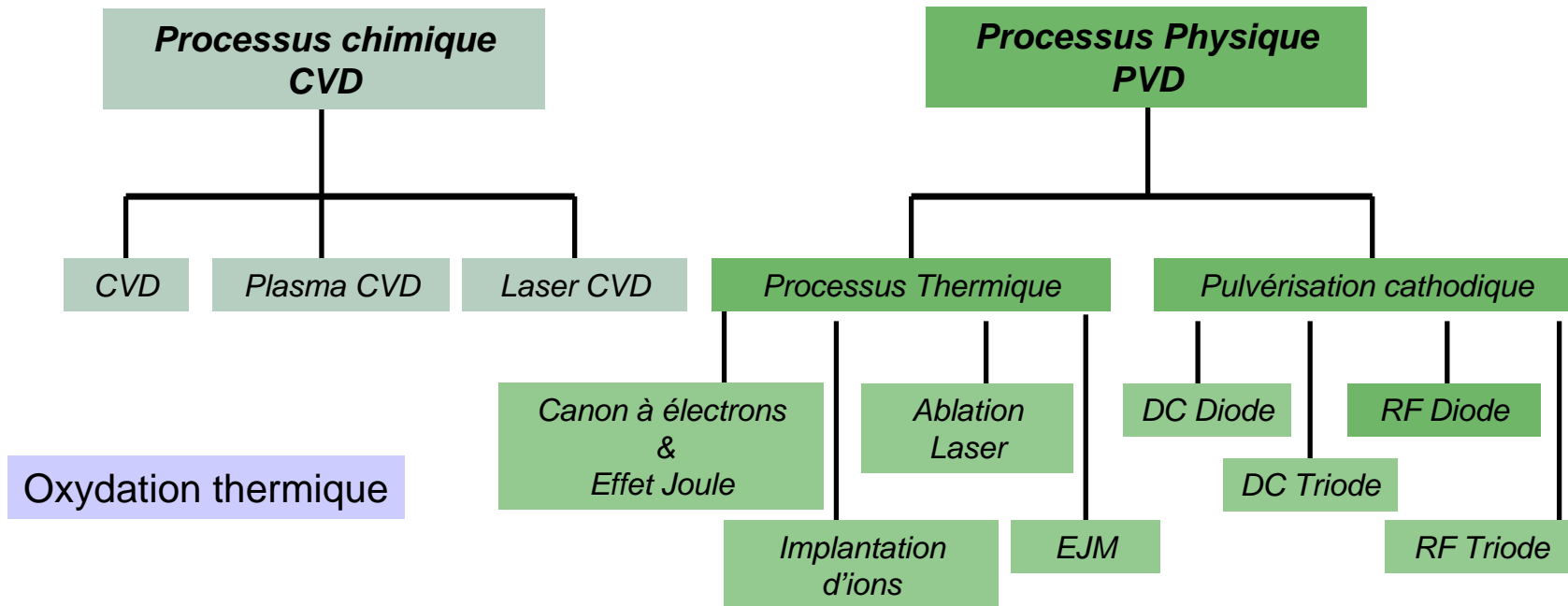
□ zones grises  
(pompage, chillers, ..)

## Salle Blanche :

Classe 100  
Régulée :  
en température  
à 20°C+/-5°C  
en humidité  
à 45%+/-5%

## Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide :

Couche mince = film dont l'épaisseur est voisine du micromètre



## C.V.D (Chemical Vapor Deposition )

Les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

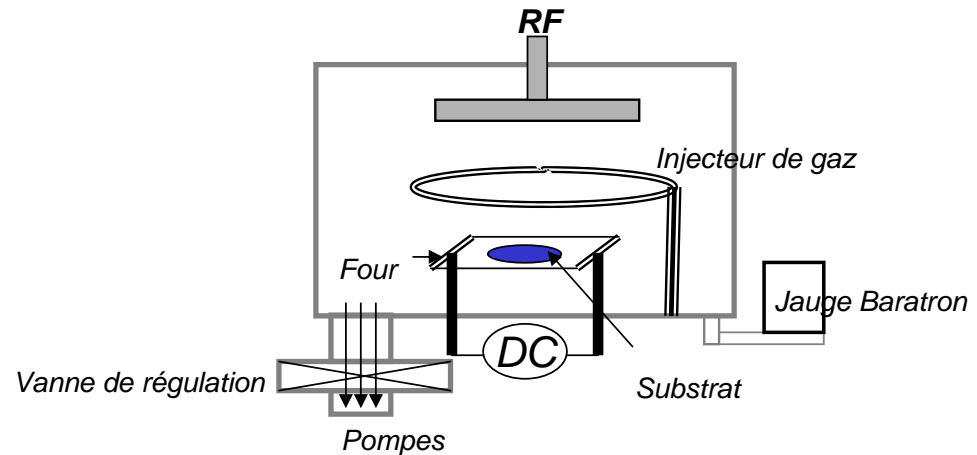
Réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé :  
ensemble de réactions chimiques, processus thermodynamique et cinétique,  
phénomène de transport.

P.E.C.V.D : variante de la CVD où le plasma va jouer le rôle de « catalyseur »

L.P.C.V.D : CVD basse pression,....



PECVD ( $\text{SiH}_4$ ,  
 $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ )  
 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{S}_3\text{N}_4$   
( $\Rightarrow 2\mu\text{m}/40\text{min}$ )



| Matériaux | Méthode CVD   | Température °C                    |
|-----------|---|-----------------------------------|
| Al        | $3 \text{ AlCl} \rightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$   | 1000                              |
| Au        | $3 \text{ AuCl}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{AuCl}_6$  |                                   |
| Ge        | $2 \text{ GeI}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$<br>Décomposition de $\text{GeH}_4$ T°                      | 450<br>400---1100                 |
| Ti        | $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$<br>Décomposition de $\text{TiI}_4$ T°  | 1100 — 1400<br>1200 — 1500        |
| W         | $\text{WF}_6 + \text{H}_2$<br>$\text{WCl}_6 + \text{H}_2$<br>décomposition de $\text{W}(\text{CO})_6$ par chauff. | 400—700<br>600 — 700<br>350 — 600 |

## Matériaux métalliques



| Matériaux                      | Méthode CVD   | Température °C            |
|--------------------------------|---|---------------------------|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | SiH <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub><br>SiCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>                     | 900 — 1050<br>1000 — 1500 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AlCl <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>  | 800 — 1300                |
| MoSi                           | Mo + SiCl <sub>2</sub>  | 1100 — 1300               |
| WB                             | WCl <sub>3</sub> + BBr <sub>3</sub>   | 1400 — 1600               |
| SiC                            | SiCl <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub><br>SiCl <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub> +He (BF110 KHz)    | 1900 — 2000<br>100        |
| TiC                            | TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub><br>TiCl <sub>4</sub> + C+ H <sub>2</sub> | 900—1100<br>900—1100      |
| Graphène                       | CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>  | 900—1500                  |

## *Matériaux diélectriques*

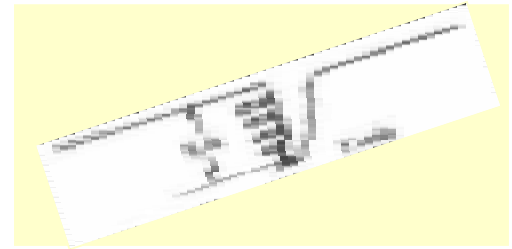
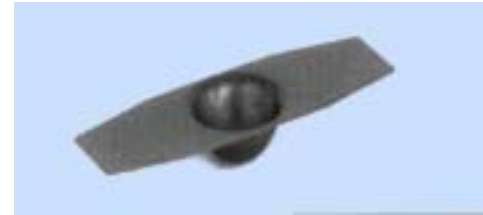
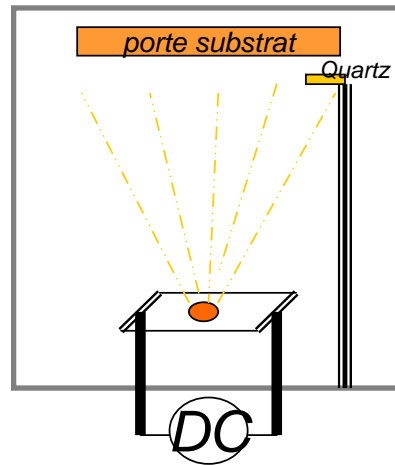
## Avantages :

- Facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques → *Flexibilité*
- On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches

## Inconvénients :

- Les films sont peu denses, peuvent être contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...).
- Utilisation de gaz toxiques

## Évaporation thermique (Effet Joule)

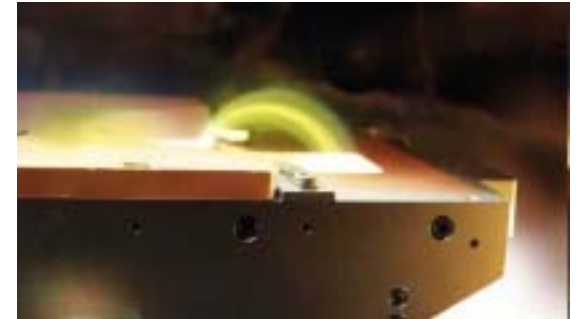
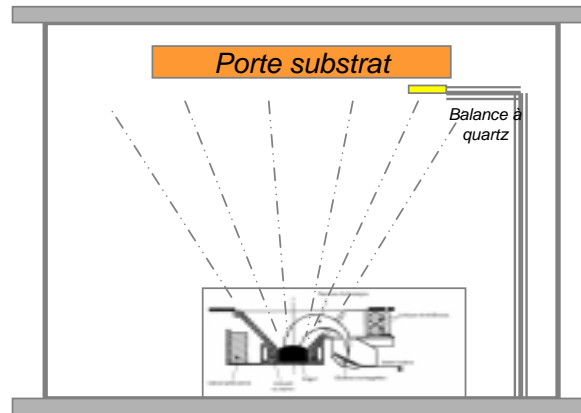


Vide résiduel  $\sim 10^{-6}$  mbar  
Propreté de l'interface  $\rightarrow$  non approprié aux contacts (Ohmiques,...)  
Température du substrat  $< 100^\circ\text{C}$   
Élaboration de multicouches  $\rightarrow$  difficile à mettre en œuvre  
Équipement peu onéreux ( $\sim 100$  K€)  
Épaisseurs contrôlés de 10 nm  $\rightarrow$  500 nm



dépôt  
(1) Sn, Pb, SnPb  
(2) Al, Ag, In, Sn,  
SiO

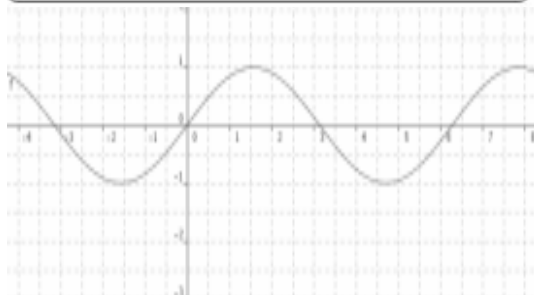
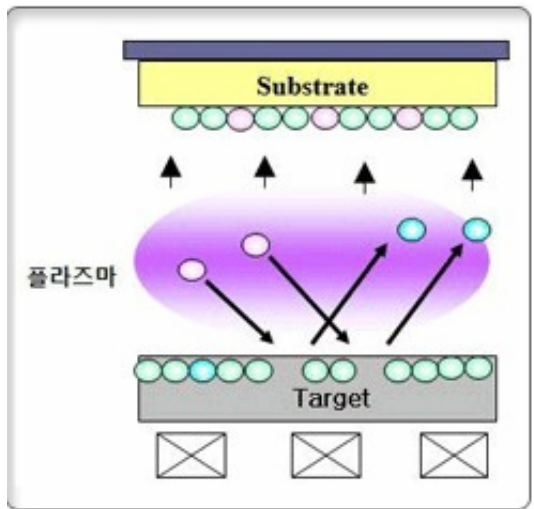
## Évaporation par canon à électrons



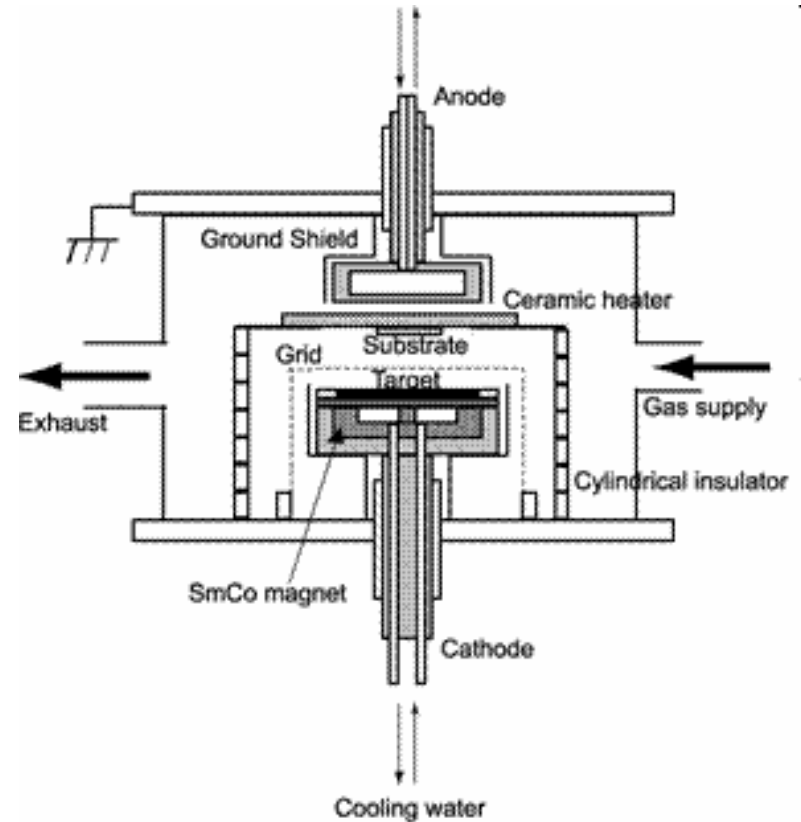
Vide résiduel  $\sim 10^{-7}$  mbar  
Pureté des matériaux obtenus  
Propreté de l'interface  $\rightarrow$  qualité des contacts  
Température du substrat  $< 100^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  lift-off  
Élaboration de multicouches  $\rightarrow$  contacts électriques type n et p  
Équipement coûteux ( $\sim 300$  K€)  
Épaisseurs contrôlées : 10 nm  $\rightarrow$  1  $\mu\text{m}$



dépôt de (1)Ti,  
Au, Ge, Ni  
(2) Ti, Au, Pt, Cr  
(3) Ti, Au, Ge, Ni,  
Al, Cr



*RF adaptée aux diélectriques*



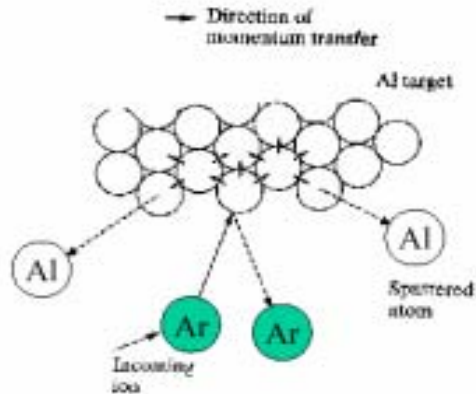
## Processus

Génération des ions dirigés vers la cible .

Pulvérisation des atomes de la cible par les ions : transfert d'énergie cinétique.

Transport des atomes éjectés sur le substrat.

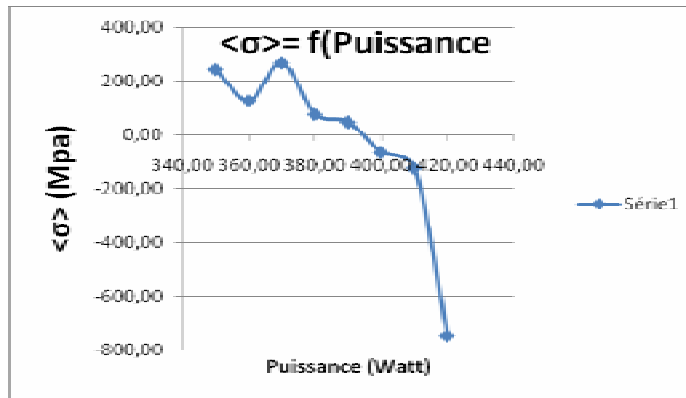
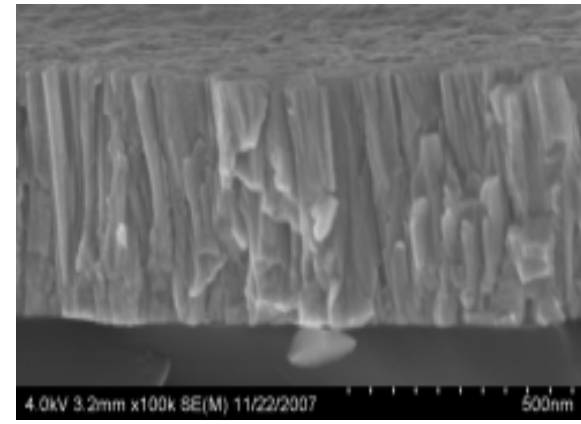
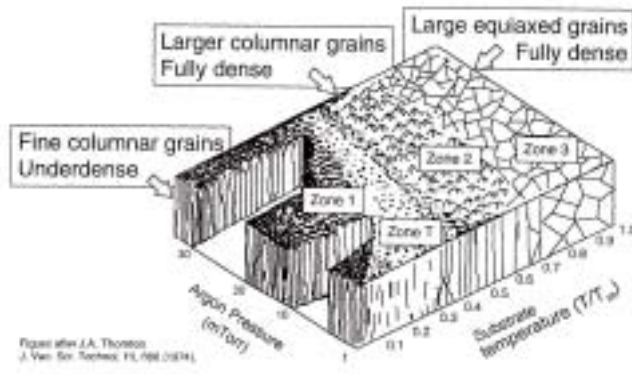
Condensation des atomes et formation du film mince.



dépôt SiO<sub>2</sub>, SiC  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pyrex

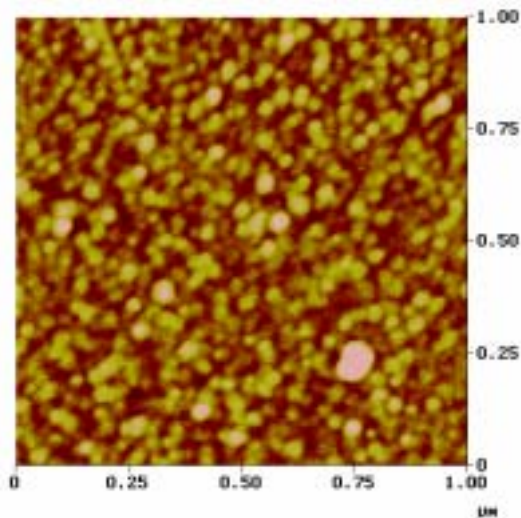


dépôt W, WSi<sub>2</sub>, Pt, Nb

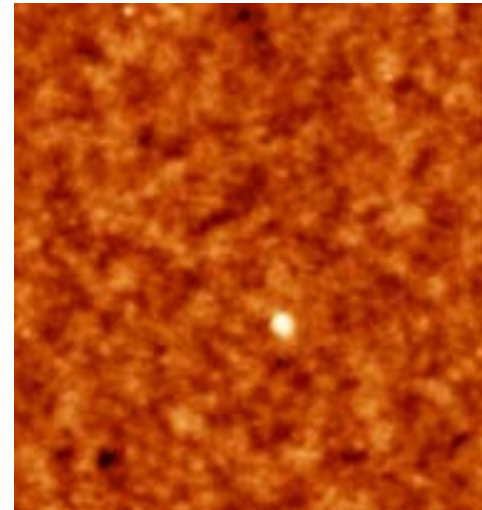


Influence des paramètres de dépôt sur la structure cristalline/contrainte  
 Pression, Température, Puissance RF

## Etudes structurales sur matériaux amorphes SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>,...



*Film SiC 100 nm Rq=3nm  
Diode Magnétron*



*Film SiC 100 nm Rq=0.3nm  
Diode*

Influence des paramètres de dépôt sur la rugosité de surface  
Mode de sputtering, distance inter-cathodes

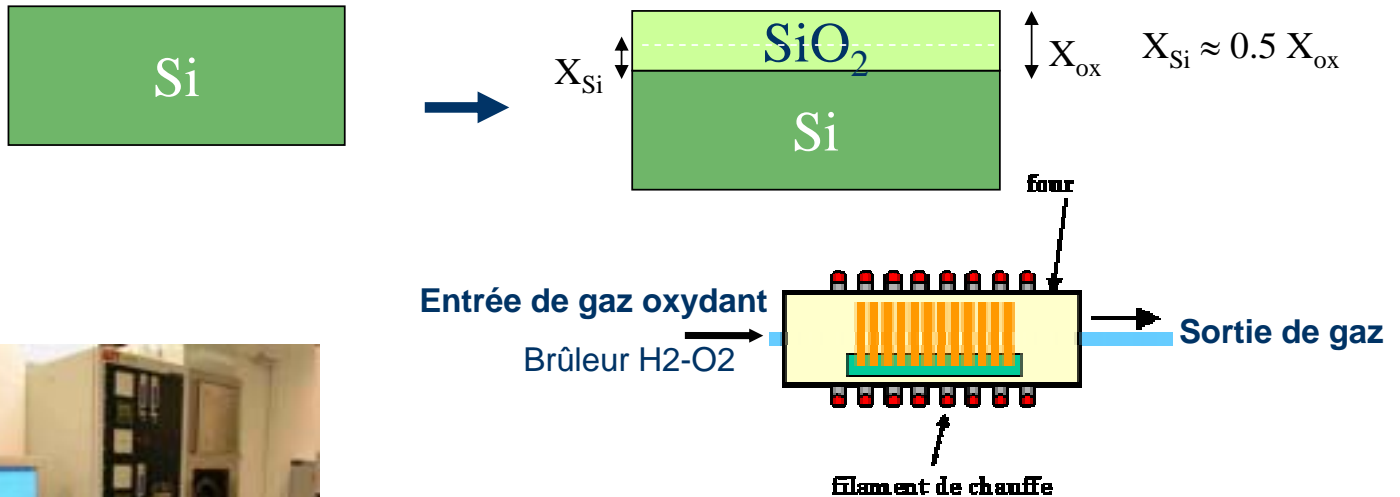
⇒ *Ellipsométrie , Spectrométrie Infrarouge*



# Oxydation thermique

Croissance d'une couche mince de silice ( $\text{SiO}_2$ ) sur une plaque de silicium selon les réactions chimiques suivantes à une température élevée entre  $700^\circ\text{C}$  -  $1300^\circ\text{C}$  :

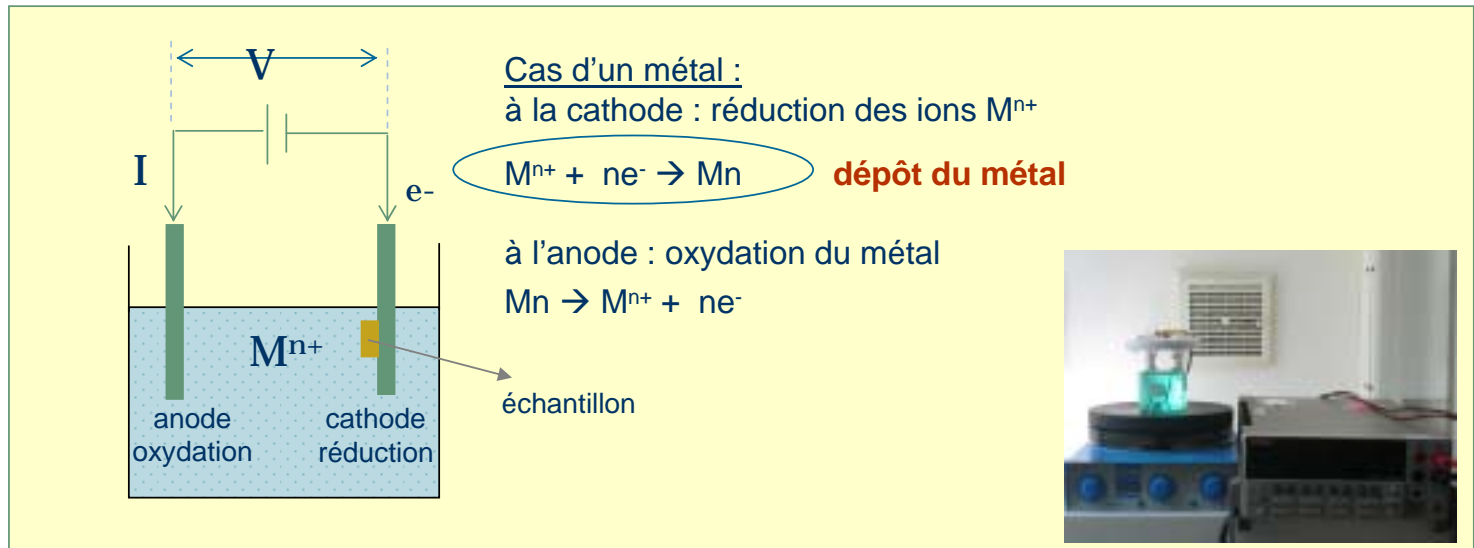
- ❑  $\text{Si} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2$  (Oxyde sec)
- ❑  $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$  (Oxyde humide)



$\text{SiO}_2$  thermique  
240nm/45min

Croissance lente mais  
grande qualité de silice et d'interface  
 $\text{SiO}_2/\text{Si}$

# Croissance électrolytique



## Thermodynamique

Electrode trempée dans un bain électrolytique se met au **Potentiel de Nernst** :

$$E_{eqMn/Mn^{2+}} = E_{oMn/Mn^{2+}} + kTnF \ln(a(Mn)/a(Mn^{2+}))$$

↓  
potentiel d'équilibre

↓  
potentiel standard

↓  
activité

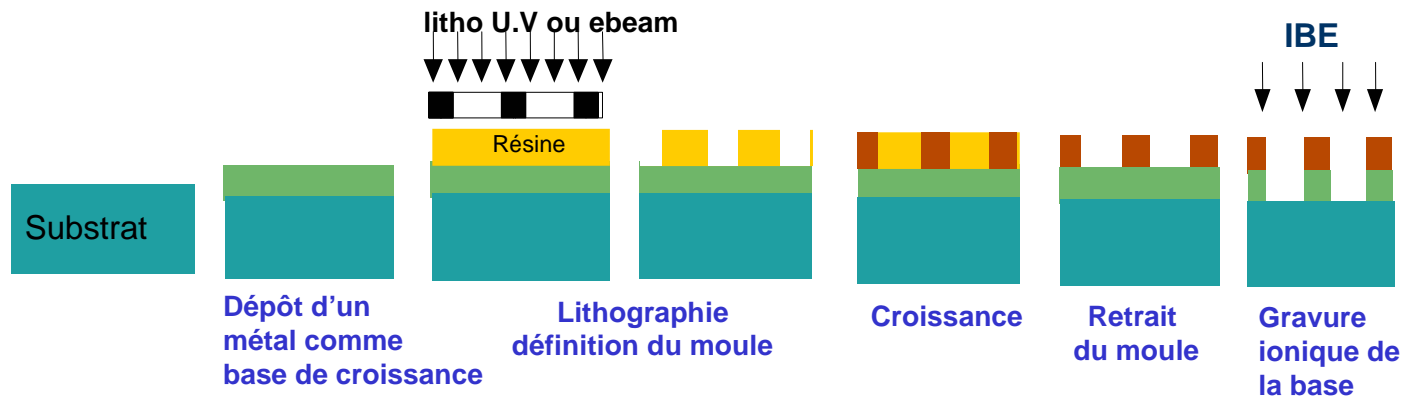
Quand on impose un potentiel  $E > E_{eq}$ : oxydation,  $E < E_{eq}$ : réduction

On appelle surtension :  $\eta = E - E_{eq}$

Atelier microplasmas - GREMI – 26 novembre 2009



## Etapes technologiques de la croissance



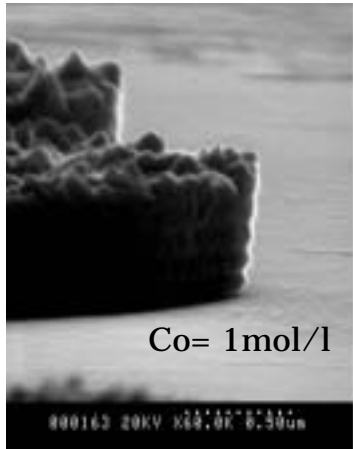
Nécessité de fabrication d'un moule (résine ou autre isolant) à flancs droits, résistant au bain de croissance.

Cas standard : dépôt d'une base de croissance conductrice pour fermer le circuit électrique.

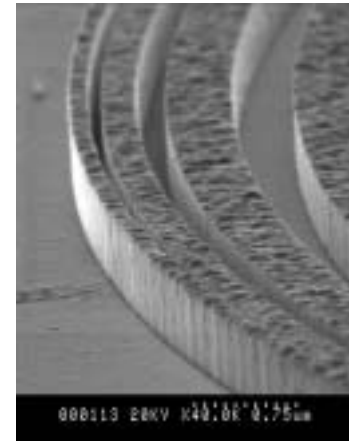
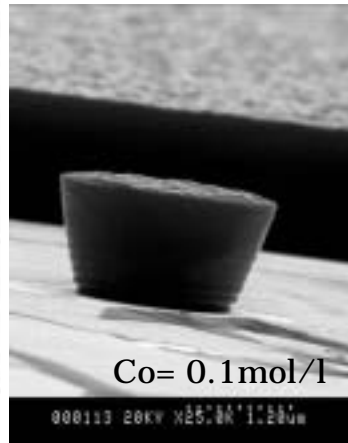
Contact à la cathode sur cette base.

# Croissance électrolytique : quelques résultats

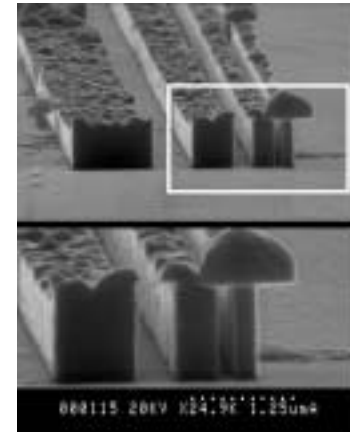
## Bain de Watts (croissance du Nickel)



Croissance du Ni : influence de la concentration motifs microniques



Lentilles de Fresnel en nickel,  
 $L_{min}=120nm$ ,  $h=500nm$



Influence de la largeur de trait sur l'épaisseur

**Influence du bain, de la concentration, de la température, des électrodes, de la base de croissance, de la tension appliquée sur la qualité du dépôt et la vitesse de croissance...**

**Intérêt de ce type de dépôt :** épaisseur de métal déposée très importante (qq $10\mu m$ ) (seulement limitée par la hauteur du moule), peu de contraintes

**Dépôt électrolytique LPN :** sur  $\frac{1}{4}$  de 2" , Ni :  $1\mu m/h$  , Au :  $>20\mu m/h$

## Génération du plasma :

Couplage Capacitif : réacteur de type diode (CCP)

Couplage Inductif : Couplage via une antenne, une bobine ...(ICP)

Couplage Microonde : mode ECR, DECR, microonde simple

## Types de gravure:

### **Gravure ionique**

Bombardement de la surface avec des ions non réactifs

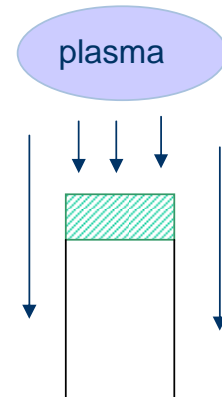
--> *Effet physique*

### **Gravure Ionique Réactive (RIE : Reactive Ion Etching)**

Espèces réactives et bombardement ionique --> *assistance par la chimie*

Gravure en plusieurs étapes :

- 1) Génération d'espèces actives
- 2) Diffusion des espèces vers la surface
- 3) Adsorption des espèces sur la surface de façon non dissociative
- 4) Réaction de surface pour former le produit adsorbé
- 5) Désorption du produit volatil
- 6) Diffusion des espèces loin de la surface

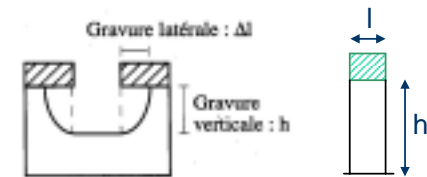


## Paramètres à optimiser

Anisotropie : critique

$A = 1 - \Delta l / h$  Cas idéal :  $A = 1$  (100%)  $\Delta l = 0$

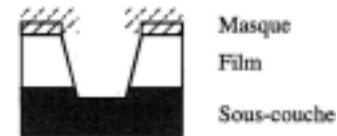
Importance du facteur d'aspect:  $Fa = h/l$   
(h:hauteur, l:largeur du motif ou de l'ouverture)



Sélectivité : critique

$S = v_{\text{film}} / v_{\text{masque}}$

$S = v_{\text{film}} / v_{\text{sous-couche}}$  cas idéal  $S = \infty$   
(couche-d'arrêt)



Reproductibilité: (<5%)

Uniformité

Défauts : structuraux, électriques, optiques + rugosité de flancs, de fond

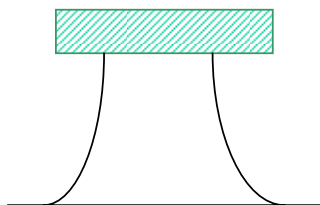
Contamination

Vitesse de gravure: de qq10nm jusqu'à qq μm/min

Atelier microplasmas - GREMI – 26 novembre 2009

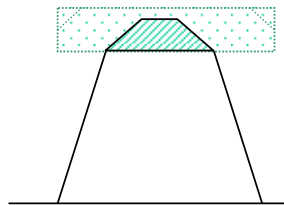


## Profils type de la gravure



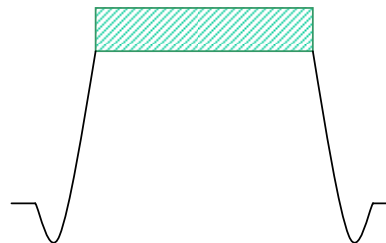
Isotrope

Rapport des flux d'ions et de neutres  $\Phi_i/\Phi_n$  trop faible



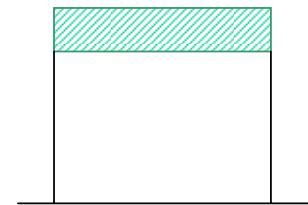
Faceting

Consommation du masque  
Energie des ions trop forte



Trenching

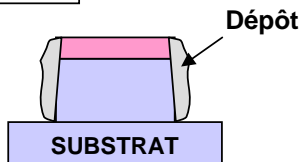
Réflexion des ions sur les parois  
Energie des ions trop importante



Anisotrope

Rapport  $\Phi_i/\Phi_n$  optimisé  
Passivation des flancs

Passivation



Passivation des flancs

Aide à l'anisotropie  
Passivation en excès = augmentation de côte

# Quelques Exemples

## Equipements pour la gravure III.V au LPN

### ■ Gravure RIE NEXTRAL NE100

Gaz disponibles :  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , Ar,  $\text{O}_2$

Suivi de la gravure : réflectométrie laser

Jobin Yvon



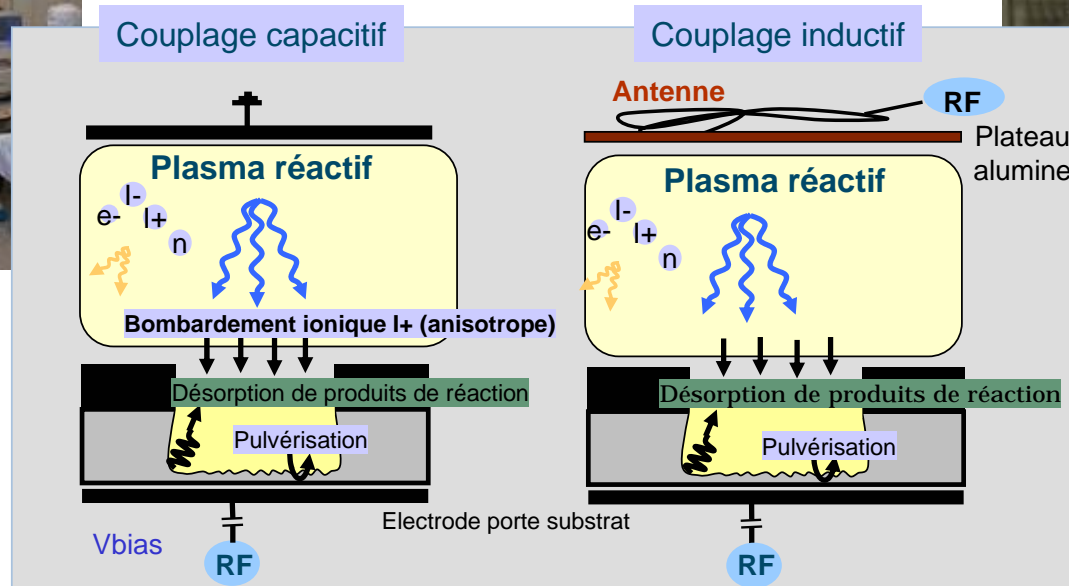
### ■ Gravure ICP-RIE SENTECH SI500

Gaz disponibles :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$ ,

Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He

Suivi de la gravure : réflectométrie laser

Yvon



**Caractérisations plasma-surface associées aux études :**  
sondes électrostatiques,  
spectroscopie d'émission,  
spectrométrie de masse.



## Matériaux III.V

|            | Ternaires                             | Quaternaires | Nitrures |
|------------|---------------------------------------|--------------|----------|
| GaAs       | $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ | InGaAsP      | GaN      |
| InP        | InGaAs                                | InGaAlAs     | AlN      |
| AlAs       | InAlAs                                |              | GaIN     |
| + GaSb ... |                                       |              |          |

### Applications Photonique, Telecoms

GaAs et dérivés (GaAlAs) : émission à  $1\mu\text{m}$

InP et dérivés (GaInAsP) : émission à 1.3 et  $1.55\mu\text{m}$

GaN : émission 450nm

### Microélectronique

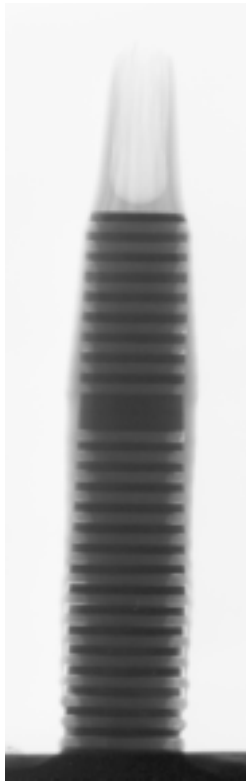
TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les colonnes III et V soulignées en rouge. Les éléments de la colonne III sont B, Al, Ga, In, Tl. Les éléments de la colonne V sont N, P, As, Sb, Bi. Les éléments de la colonne IV sont C, Si, Ge, Sn, Pb. Les éléments de la colonne VI sont O, S, Se, Te, Po. Les éléments de la colonne VII sont F, Cl, Br, I, At.

## Gravure RIE $\text{SiCl}_4$

## Micropiliers

Zone active GaAs entre deux miroirs de Bragg GaAs/AIAs



Problème avec les composés à forte concentration d'Al : forte oxydation à l'air et dégradation de la couche.  
Problème de vitesses de gravure (et de sous gravure) différentes dans les empilements GaAs/GaAIAs à fort taux d'Al  
=> crantage

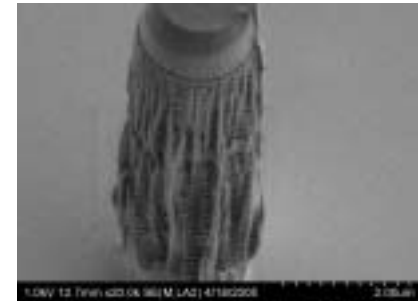
### Gravure RIE $\text{SiCl}_4+\text{O}_2$

Masque de résine ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
Grande anisotropie  
Passivation des flancs par l'oxygène (dépôt de  $\text{SiO}_2$ )

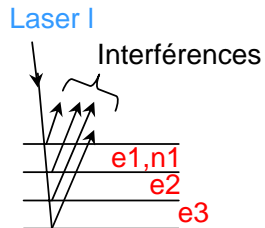
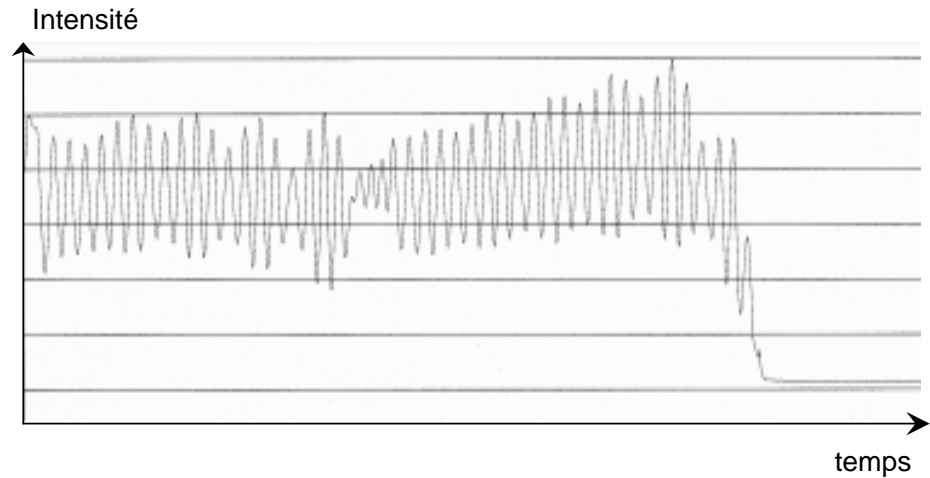
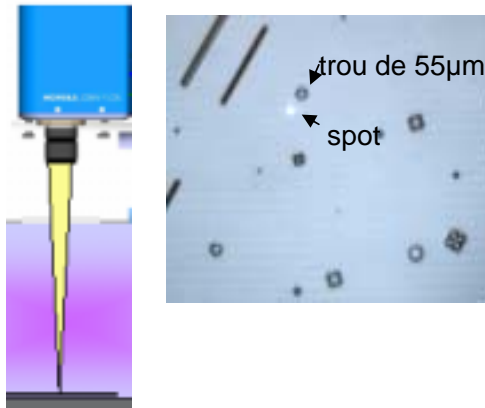
Léger crantage  $\Rightarrow$  pertes optiques par diffraction sur les flancs

Si passivation pas de qualité

Pb oxydation non contrôlée de l'AIAs  
 $\Rightarrow$  Désagrégation des motifs au contact de l'air



## Interférométrie laser sur micropiliers GaAs/AlAs



Oxide natif à retirer => « retard au démarrage »  
Arrêt précis dans une couche

Période des oscillations =  $l/2n_1$

## Gravure RIE $\text{SiCl}_4$

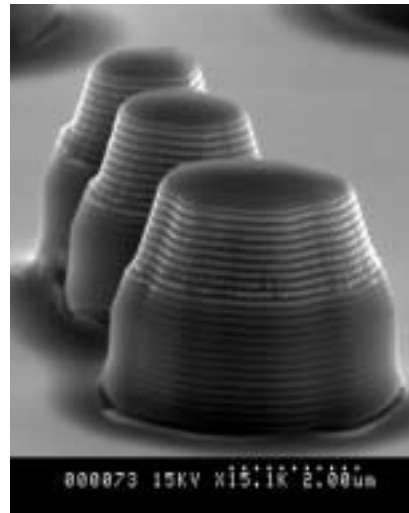
## Micropiliers

Gravure RIE  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2$  : Quelques problèmes rencontrés

Passivation trop importante



Effet de facette  
Consommation du masque



⇒ Utilisation de masques bicouche  
(métal /diélectrique)

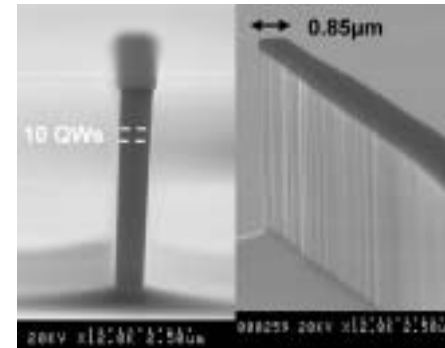
## Gravure ICP

## Guides d'onde InP

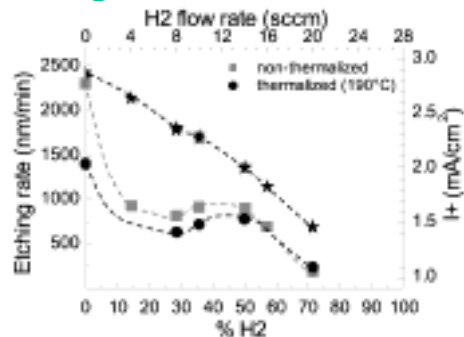
ICP Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> – T=190°C

- vitesse de gravure : 0.9-1.3 μm/min
- grande sélectivité (InP:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ~ 24:1-25:1
- grand facteur d'aspect : 10 (InP), 13 (InGaAsP/InP)
- faible rugosité du fond et des parois

⇒ Bonne efficacité en photoluminescence des puits quantiques dans des rubans gravés de 0.85μm de largeur

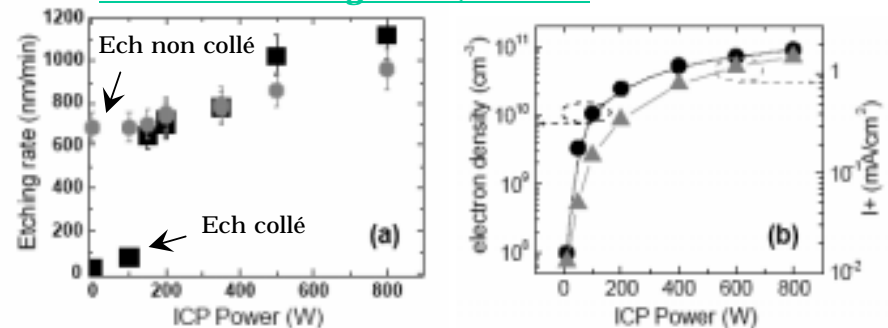


### Influence de la concentration en H<sub>2</sub> sur la vitesse de gravure



S.Guilet et al., JVST B24(5) p2381 Sep/Oct 2006

### Influence de la puissance ICP (la température) sur la vitesse de gravure, ne et I+



Le mode ICP apparaît à 200W

# Quelques Exemples

## Equipements pour les autres gravures au LPN et ailleurs

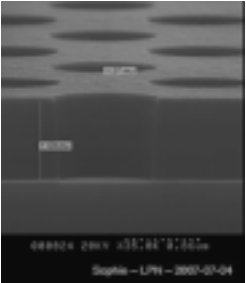
### ■ Gravure RIE (gaz fluorés, oxygène)



LPN

Gaz disponibles : SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>

Matériaux gravés : Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, W, Ti, Ge, Nb, résines, polyimide, polymères ...+ tout matériau prospectif

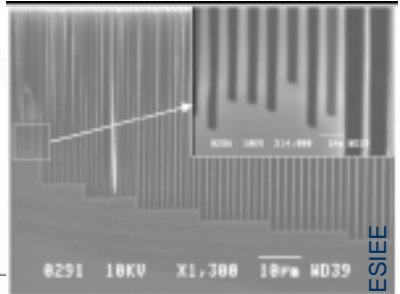
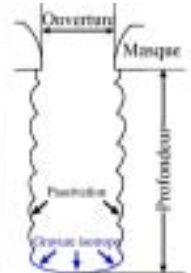
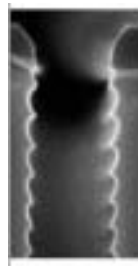


SiO<sub>2</sub>:  
L=30nm  
h=400nm

gravure anisotrope  
SiO<sub>2</sub> et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Au LPN : gravure profonde du GaAs, peu profonde (<10µm) du Si, des diélectriques, métaux, oxydes .... Pas de gravure profonde du Si

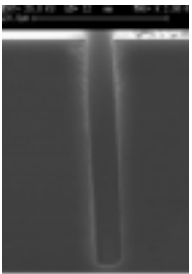
### Gravure profonde du Si Procédé Bosch (standard: SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)



ICP-RIE IEF

### Procédé Cryogénique

### ICP-RIE GREMI



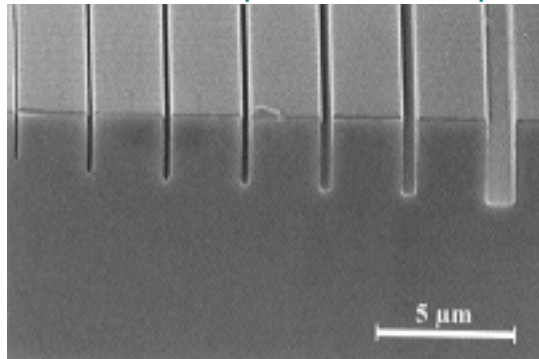
-83°C  
SF<sub>6</sub>/SiF<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>  
L=4µm  
h=40µm



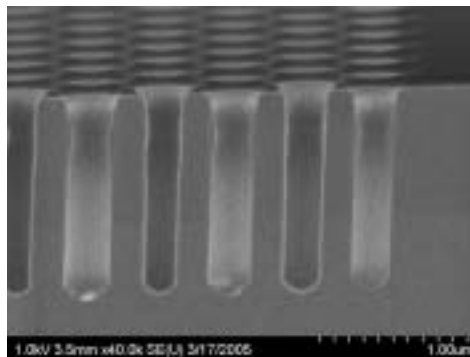
# Quelques Exemples

## Effet de charge

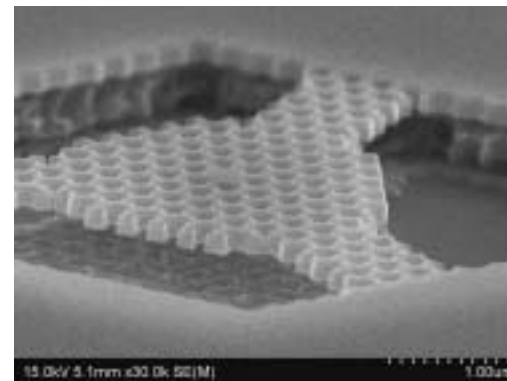
Quand la taille des trous ou des tranchées diminue la profondeur gravée diminue car les réactants ont plus de mal à pénétrer et les produits volatils à être évacués.



### Exemple : Cristaux photoniques GaAlAs/GaAs



ICP BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/Ar  
Φ=200nm,  
profondeur=1.2μm  
Saturation de la gravure



CP 2D en  
membrane  
RIE SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>  
Thèse S.Laurent

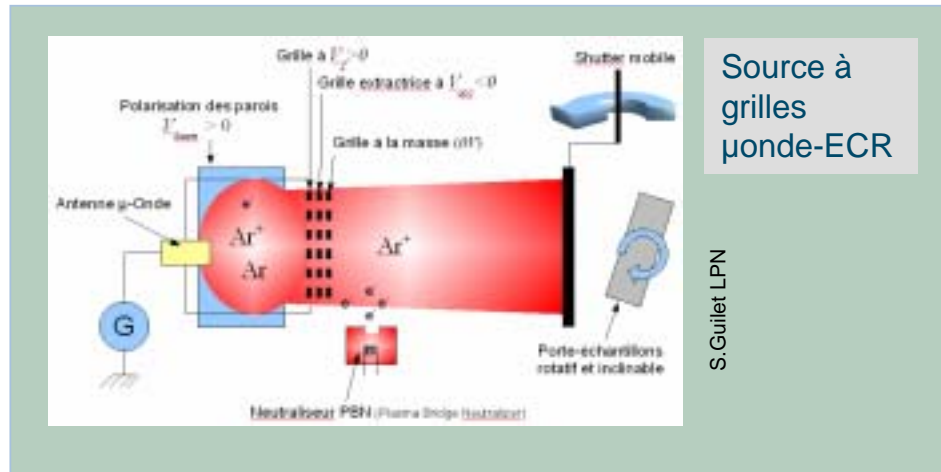
## Equipements pour les autres gravures au LPN et ailleurs (suite)

### ■ IBE/RIBE Roth & Rau

**Gaz disponibles :** Ar, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> +He

**Matériaux gravés :** tous les métaux, des oxydes de différentes natures (ITO, BiFeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc.) ou des matériaux plus spécifiques comme le YBaCuO, LaSrMnO, HgCdTe, etc.

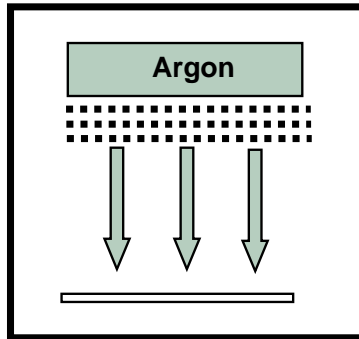
**Suivi de la gravure :** spectrométrie de masse Hiden Analytical



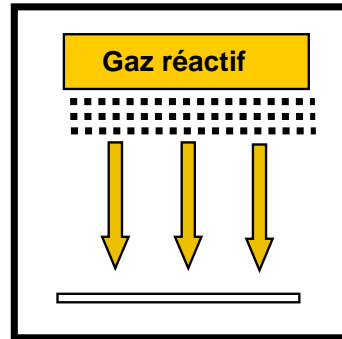
=> Equipement identique à l'IEF



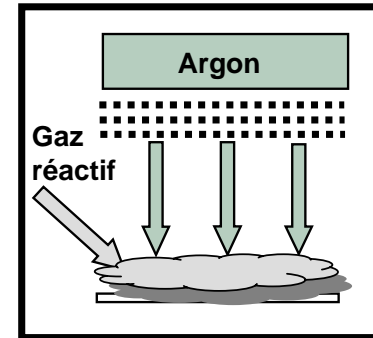
# Gravure par faisceaux d'ions



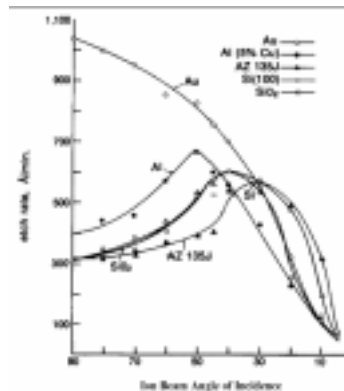
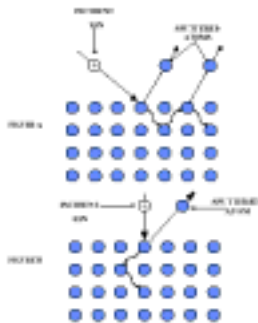
**IBE:** Faisceau énergétique pour matériaux difficiles à graver



**RIBE:** Améliorer la sélectivité et les vitesses de gravure



**CAIBE:** faisceau faiblement énergétique pour diminuer les défauts

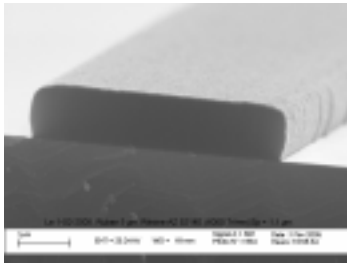


L'influence de l'angle d'incidence est différente suivant les matériaux

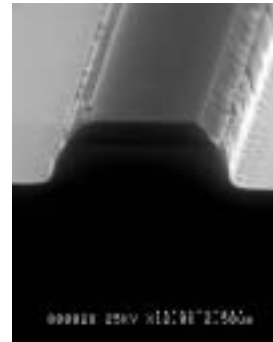
## Gravure IBE

### Influence du profil de la résine et de l'angle d'incidence sur le profil de gravure (InP)

Masque résine AZ 5214



0°

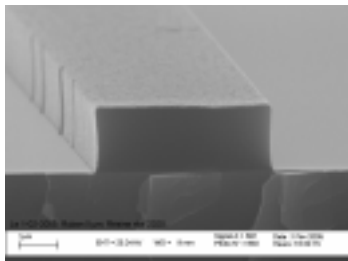


20°



30°

Masque résine NLOF 2020

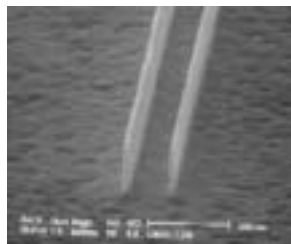


## Pour la réalisation de microplasmas

### Outre la lithographie

- 1) dépôt de diélectrique : silice thermique, PECVD ou pulvérisation
- 1) dépôt de métal comme base de croissance : méthode PVD
- 2) croissance épaisse de métal : bain électrolytique
- 3) gravure IBE de la base
- 4) gravure ionique réactive (plasma ICP) du semiconducteur

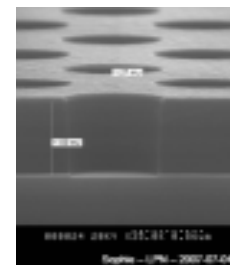
# Résultats



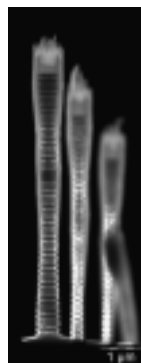
W: L=25nm  
h=300nm



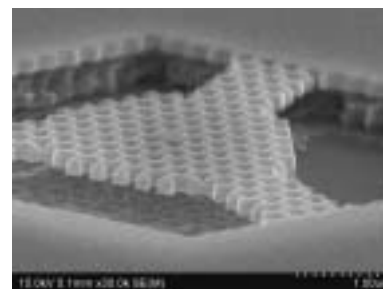
SiO<sub>2</sub>: L=30nm  
h=400nm



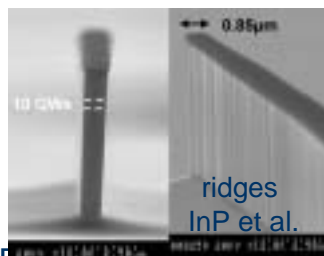
masque diélectrique  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



$\Phi=400\text{nm}$  h=7 $\mu\text{m}$   
GaAs/AlGaAs



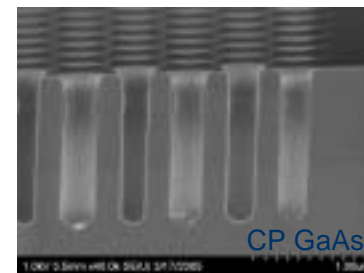
CP GaAs sur mbrane



ridges  
InP et al.



CP InP sur mbrane



CP GaAs