



HAL
open science

Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl

Paulin Brichon

► **To cite this version:**

Paulin Brichon. Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT010 . tel-01170372

HAL Id: tel-01170372

<https://theses.hal.science/tel-01170372>

Submitted on 1 Jul 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Électronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Paulin BRICHON

Thèse dirigée par **Olivier JOUBERT**
et codirigée par **Émilie DESPIAU-PUJO**

préparée au sein du **LTM (CNRS/UJF-Grenoble1/CEA)**
et de l'école doctorale **EEATS**

Vers une gravure plasma de précision nanométrique : Simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl

Thèse soutenue publiquement le **10 mars 2015**,
devant le jury composé de :

M. Jean-Paul BOOTH

Directeur de Recherche, LPP, CNRS, Président

M. Pascal BRAULT

Directeur de Recherche, GREMI, CNRS, Rapporteur

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche, IMN, CNRS, Rapporteur

M. Holger VACH

Directeur de Recherche, LPICM, CNRS, Examineur

M. Olivier JOUBERT

Directeur de Recherche, LTM, CNRS, Directeur de thèse

Mme Emilie DESPIAU-PUJO

Maître de Conférences, LTM, Université Joseph Fourier, Co-Directeur de thèse



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Émilie Despiau-Pujo, mon encadrante, de m'avoir proposé ce sujet de thèse, de m'avoir montré le côté *fun* des simulations (et, par la même occasion, de m'avoir convaincu d'en faire!), d'avoir encadré et dirigé mes travaux durant ces trois dernières années. Tu as toujours été là quand j'avais besoin d'explications et de conseils. Je salue ta bonne humeur et également ta zen attitude quand tu l'étais moins, notamment en apprenant que plusieurs mois de simulation s'étaient évanouis dans la nature! Tu as su me motiver et me redonner la pêche quand il le fallait, notamment dans les périodes de creux et de doutes. J'oublie sûrement beaucoup d'autres choses mais, ayant été seulement ton deuxième thésard, je tiens à te féliciter pour mon encadrement à te dire un grand merci Émilie!

Je tiens également à remercier Olivier Joubert, mon directeur de thèse et directeur du LTM. Malgré ton emploi du temps de ministre, tu as su trouver du temps pour faire quelques réunions et m'éclairer de ton immense savoir, le tout avec une gentillesse incroyable. D'autres personnes, que je ne citerai pas ici, auraient pris la grosse tête et n'auraient jamais pris ces quelques heures pour leur thésard (surtout des simulateurs!) et avec autant d'enthousiasme. Même si les réunions étaient plutôt rares, elles m'ont toujours beaucoup apporté. Un grand merci à toi Olivier.

Je remercie bien entendu le projet LabEx Minos qui a financé ma thèse. Sans lui, ce projet de recherche n'aurait peut-être pas existé et il m'aurait été bien plus compliqué de trouver un sujet de thèse. Il m'a permis d'avoir un financement décent au cours de ces trois années aussi bien pour les conférences internationales que dans la vie quotidienne.

Je remercie tout mes co-bureaux avec qui la cohabitation était fantastique et enrichissante. Les anciens : Michel Moussu qui est une personne adorable, j'espère que tu ne m'en veux pas de pas avoir assisté à ta soutenance de thèse (je m'en veux personnellement!), je te souhaite le meilleur pour les années à venir; Alexandra Davidova avec qui, malgré des divergences au sujet de la température convenable au sein d'un bureau, j'ai passé trois superbes années, je te souhaite plein de bonnes choses pour la suite. Mais aussi les actuels : l'éternel et indétronable David Fuard (ou Dave pour les intimes) qui est une personne adorable également avec qui les discussions sont toujours enrichissantes, j'ai également apprécié ton côté *geek* qui me correspond bien! Nicolas Bouchonville avec qui j'ai passé de très bons moments aussi bien au boulot qu'en dehors. On a pu se vanter et se chambrer tous les jours où tu as bien voulu mettre les pieds dans ton bureau (oui, oui, on sait que tu es au C3!). Je n'oublierai pas non plus les pauses basket (va falloir vraiment que tu progresses un jour!) ni les quelques soirées que l'on a pu faire notamment une épique, chez moi, pour mon anniversaire, où on sait tous comment ça a fini une fois arrivés chez toi! Vahagn Martirosyan, mon tout nouveau co-bureau et co-simulateur MD du laboratoire. Je te connais pas encore assez mais, en tout cas, le peu que j'ai vu me permet de dire que tu es super sympa et je suis sûr que l'on va bien s'entendre tous les deux. J'adore la curiosité que tu as dans tous les domaines, en particulier pour les

bizarries de la langue française et de ses expressions et pour la politique en France. Je pense que le code MD que tu vas utiliser va tout déchirer tellement tu l'auras optimisé, tu vas nous faire une superbe thèse!

Je n'oublie pas nous plus mes voisins du bureau d'en face (le 224), actuels comme anciens, qui me sont tout aussi importants et qui m'ont apporté beaucoup dans cette thèse moralement. Pour ce qui est des actuels, un grand merci au plus vieux thésard du labo alias Maxime Bossard pour sa bonne humeur quotidienne et ses blagounettes constantes malgré une thèse qui n'en finit pas et des canadiens qui se fichent bien de sa (hum!) bouche, un grand respect pour toi pour ça, j'en connais (moi le premier!) qui aurait renoncé depuis longtemps. Je n'oublierai pas les DCDL, TLMVPSP, QPUC (les plus *geek* comprendront!) et Slam qui ont égayé mes journées! J'ai hâte de te revoir à la télé d'ailleurs, tu vas tout déchirer aux côtés de « Salut les amis »! Merci d'avoir relu cette partie pour corriger toutes les fautes que j'ai pu faire. Je te souhaite tout plein de courage et de bonnes choses pour la suite, c'est bientôt la fin! Au pire, tu pourras toujours te reconvertir en retoucheur professionnel d'images numériques! Je remercie également Pierre-David Szkutnik (et non pas Spoutnik!) plus connu sous le nom de PDD pour les intimes. On a bien rigolé, notamment sur les DCDL où tu nous as fait rêver parfois aussi bien pour tes qualités d'artiste (no offence!) que pour toutes les conneries que tu as pu nous sortir (« bientôt le niveau! » Oui PDD, dans 3 semaines seulement!). J'oublie pas non plus Guillaume Gay, même si j'ai moins eu le temps de te connaître, au moins tu as su supporter les pauses quotidiennes de midi! Je sais pas si je dois le compter parmi les anciens ou les nouveaux puisque tu es arrivé aussi vite que tu es venu mais je ne t'oublie pas Philippe Kowalczyk! Même si tu n'y crois pas, tu as ta place au DCDL avec nous! Et ça m'a fait plaisir que tu viennes chez moi pour le pot d'après soutenance, j'espère que tu as apprécié la tequila! Je remercie également les anciens membres, surtout ceux que j'ai le plus connus. En particulier Nader Jedidi qui m'a beaucoup fait rire malgré lui, en particulier lorsque tu te faisais titiller par Maxime! On se reverra peut-être pour un café le matin au McDo du coin. La bise à toi. J'en profite par ailleurs pour remercier, en plus de toi, Céline Masclaux, Abdelkerim Ferchichi (alias Karim) et Katarzyna Wierzbowska (alias Kate) qui m'avez accueilli en tout début de thèse et m'avez permis de m'intégrer très rapidement au sein du LTM. Céline, un grand merci à toi en particulier pour l'organisation des sorties du labo mais aussi pour ta gentillesse. Je suis encore sincèrement désolé de t'avoir oublié de la liste des invités à ma soutenance. Enfin, je n'oublie pas non plus l'artiste du DCDL number one : Romain Chanson. Tes calculs sortis de nul part m'ont fait rêver. J'espère que ton *road trip* se passe bien, bon courage pour la suite.

Je pense aussi aux autres thésards/post-docs du labo anciens comme nouveaux du fameux bureau des thésards (ou de la Senséo, c'est selon) avec qui j'ai passé de bons moments. Pour les anciens : Romain Hurand (ou Romain Durand), j'espère que tu arriveras enfin à trouver un poste fixe ; Florian Chave, j'espère que tu iras jusqu'au bout de ta thèse, il faudra que l'on se revoie pour un petit basket ; Mickaël Delalande (ou Delaglande, c'est selon!), j'espère que ça se passe toujours bien dans ta start-up ; Aurélien Tavernier, on a pu passer quelques bonnes soirées, j'espère que tu t'éclates en Californie ; Alexandru Delamoreanu, que de bons temps avec toi Alex, ta tuica (prononcer «tsuika») et ton rire (Ha ha!), j'espère que tu arriveras au bout de ta thèse également, je te fais confiance pour ça, de toute façon on garde le contact ; Romuald Blanc, merci pour l'initiation au badminton, au squash, aux mots-fléchés, pour les quelques slides de ma soutenance et les parties manip du manuscrit, on a passé du bon temps tous les trois avec Alex (deps!), on garde le contact également quoi qu'il en soit. Pour les actuels : Jérôme Dubois, ta passion pour l'escalade m'a toujours fasciné, merci pour ta bonne

humeur quotidienne; Odile Mourey, que dire, tu es une personne fantastique, je n'oublierai pas les manips que tu as bien voulu faire pour moi juste avant ton départ pour l'AVS, tout ça pour que je puisse finir mon manuscrit, mais aussi les macarons sensationnels pour mon pot de thèse et tant d'autres choses, merci pour tout; Eddy Latu-Romain, tu es d'une gentillesse fantastique Eddy, j'ai apprécié ta bonne humeur au quotidien, je te souhaite plein de bonnes choses pour la suite; Farah Laariedh, tous les jours où j'ai pu te croiser, tu as toujours eu le sourire aux lèvres, ça m'a toujours fait super plaisir.

Je n'oublie pas les autres (ex)thésards/post-docs du bâtiment qui n'ont pas eu la chance de faire partie de ces trois bureaux mais avec qui j'ai pu passer du bon temps : Philippe Bézard, merci pour tes suggestions d'amélioration du code; Emmanuel Dupuy, beaucoup de *fun* et de bons échanges avec toi au boulot comme au badminton, merci pour ta bonne humeur, plein de bonnes choses pour la suite; Marc Fouchier, l'ex plus vieux post-doc du labo, j'espère que tu te plais maintenant au Leti; Paul Bodart, ta zénitude et ton absence de stress pour quoi que ce soit m'ont toujours fasciné; Mélissa Brihoum (ou officieusement Mélisa), beaucoup de bon temps, en particulier à la JNRDM; Moritz Haass, une gentillesse énorme et une efficacité allemande pour boucler ta thèse qui m'a bluffé; Ismail Elkalyoubi, c'était *fun* le basket/badminton avec toi, plein de bonnes choses pour la suite, on se voit pour ta soutenance; Nathalie Frolet, merci pour les encouragements lors de ma période de rédaction, c'est toujours un plaisir de prendre le café avec toi le matin; Jérôme Durret, tout comme Nathalie, c'est un grand plaisir de prendre la café avec toi le matin tout comme d'aller aux séances des Midis Minatec; Jérôme Garnier, c'est toujours agréable de discuter avec toi, tu es toujours super posé, calme et souriant.

Je pense aussi aux quelques personnes de l'équipe santé que j'ai pu côtoyer : Sophie Böhme, Julien Cordeiro, Kevin Berton, Benoît Maisonneuve, Clarisse Benoît et ceux que j'aurais pu oublier. C'est dommage une telle séparation des équipes, je suis sûr que l'on aurait pu passer de très nombreux bons moments ensemble.

Je n'oublie pas les thésards de ST/Leti : Onintza Ros Bengoechea (pfff, c'est long!) et Mokrane Mebarki avec qui j'ai passé de très bons moments également, (e)spécialement en soirées. Mais aussi Mathieu Foucaud, c'était cool d'être ensemble pour ValoriDoc; Julien Jussot, on a pu passer une excellente soirée pour la journée du labo à Autrans!

Une petite pensée également pour les quelques membres de l'équipe matériau avec qui j'ai pu sympathiser également : Priyanka Periwal (JNRDM!), Manuela Aoukar (arrête d'embêter PDD maintenant et rédige!), Virginie Brouzet, Pauline Serre, Mathilde Billaud, Romain Mannequin, Mickaël Martin mais aussi Bassem Salem (Hawaï!), Martin Kogelschatz et ceux que j'aurais pu oublier.

Une pensée également pour les permanents ou anciens permanents du labo avec qui j'ai passé du bon temps et/ou qui m'ont été utiles pendant la thèse, je pense en particulier à Sébastien Labau (ou Seb, c'est plus simple). Ta « râlitude » quotidienne et la pointe de mauvaise foi qui va avec (deux trucs typiquement français en fait!) m'ont toujours fait mourir de rire! Ça m'a fait super plaisir de te voir chez toi dans ta maison en Chartreuse et que tu viennes aux Gets avec nous, j'ai vraiment passé de très bons moments en ta compagnie, t'es quelqu'un d'extra avec une gentillesse immense, j'espère que l'on se perdra pas de vue; Gilles Cunge, ton savoir, tes cours plasma au top, ta bonne humeur et tes anecdotes m'ont toujours fasciné, merci pour les réponses aux petites questions expérimentales que j'ai pu avoir, quand tu veux pour une Pietra au Carré; Maxime Darnon, ton savoir, ta disponibilité et ta gentillesse ont laissé un grand vide au LTM, j'espère que tu t'éclates au Canada, merci pour toute l'aide que tu m'as apportée; Jumana Boussey, la sagesse incarnée, merci pour

les conseils et précisions sur toutes les démarches administratives de la thèse ; Camille Petit-Etienne, un grand merci pour toutes les manip pour lesquelles tu as pu m'aider, directement ou non ; Christophe Vallee, merci pour les cours plasma, pour ta bonne humeur, ton humour et pour le respect que tu as des thésards que tu considères autant que les permanents du labo.

Un très grand merci également aux secrétaires du labo qui font un énorme boulot, tout ça avec le sourire et la bonne humeur : Marielle Clot (ou Malou pour les intimes), Sylvaine Cetra, Stéphanie Berger et Céline Coudert. Un très grand respect à vous qui permettez au labo de tourner aussi bien.

Un très grand merci également à tous les membres de la section basket CEA/ST avec qui j'ai passé d'excellents moments et m'ont permis de penser à autres choses qu'à ma thèse ! En particulier au fidèle noyau participant des tournois Inter'Alps. Je pense à Emma, Sophie, Yann, Jon, Jean-Marie, Siméon et Al. Mais je pense aussi à ceux que je vois ou voyais régulièrement le mercredi : Fred, Fabien, Arnaud, Jérôme, Sylvain, Lucile, Guy, l'autre Yann, Cheikh, Patrick, Ben, Miguel, Joseph, Clémentine, Iulia, Daniel... J'en oublie sûrement plein, ne m'en voulez pas ! Je me fais vraiment plaisir à jouer toutes les semaines avec vous, un gros merci à vous tous.

Merci également à mes anciens collègues de promo d'école d'ingé qui sont toujours à Grenoble, en thèse ou non : Fabien Abeille, Romain Foissac, Arnaud Gloppe, Dimitri Bertrand et les autres. Ça m'a fait super plaisir de vous voir régulièrement ! Une petite pensée également pour Thibaud Louis et Augustin Leurent qui font le déplacement de loin pour nous revoir sur Grenoble. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite.

Un très grand merci également à ma famille qui m'a toujours encouragé à faire des études et qui m'a toujours dit à quel point ils étaient fiers de moi. Maman, Christian, Papa, Fabienne, Papy, Mamie, Mémé, mes deux frangins et tous les autres, un grand merci à vous tous, je vous embrasse fort. Sans oublier ma belle famille qui est formidable : Jacqueline, Jacky, Mathieu et vous autres que je vois moins souvent, je vous embrasse fort également.

Un immense merci à celle qui partage ma vie au quotidien, Manon, qui a su me supporter ces trois ans à Grenoble pendant lesquels je n'ai pas toujours été facile. En particulier les 6 derniers mois de rédaction et de préparation de soutenance. Tu as su serrer les dents sans (trop) dire ce que tu ressentais à ce moment-là et te sacrifier pour moi pour moult choses. Pour ça, je te tire mon chapeau bien bas. Je t'aime fort mon ange.

Une mention spéciale également pour mes chats, Oréo et Tékila, qui ont su me tirer du lit le matin pour aller travailler plus tôt. Je sais que c'était juste pour avoir de la pâtée mais ça plus vos ronrons ont été très profitables et important pour la santé du cigare pendant ma thèse alors merci !

Enfin, je remercie tout ceux qui m'ont aidé, pour la thèse ou moralement, de près comme de loin, directement ou non et que j'aurais pu oublier dans cette liste, ne m'en voulez pas, j'ai essayé d'être le plus exhaustif possible mais j'ai une mémoire de poisson et ces remerciements font déjà quatre pages ! Un grand merci à vous tous.

Table des matières

Remerciements	i
Symboles et abréviations	vii
1 Introduction générale et contexte de l'étude	1
1.1 La microélectronique et son évolution	1
1.2 Les décharges plasma basse pression	4
1.2.1 Structure et physico-chimie des plasmas de décharge	4
1.2.2 Application : la gravure par plasma	7
1.3 Les défis technologiques associés à la gravure des transistors avancés	10
1.3.1 Les transistors FDSOI et FinFET	11
1.3.2 Limitations des plasmas CW-ICP	13
1.3.3 Les nouvelles technologies plasma envisagées	19
1.4 La Dynamique Moléculaire (MD) comme support au développement de procédés	27
1.5 Contexte et objectif de la thèse	28
2 Simulations de dynamique moléculaire	31
2.1 Principes fondamentaux	32
2.1.1 Description classique du mouvement atomique	32
2.1.2 Le potentiel interatomique	33
2.1.3 La physique statistique	34
2.2 La dynamique moléculaire appliquée à la Gravure Ionique Réactive (GIR)	34
2.2.1 Modélisation des interactions plasma-surface	34
2.2.2 Intégration numérique	37
2.2.3 Cellule de simulation et conditions aux limites	38
2.2.4 Échelles de temps et de longueur	39
2.2.5 Contrôle thermique	40
2.2.6 Produits de gravure	41
2.3 Modélisation des interactions Si-Cl pour la gravure de films de silicium ultramincés	42
2.3.1 Choix du potentiel Si-Cl (Tersoff-Brenner)	42
2.3.2 Modélisation du substrat de silicium	44
2.3.3 Quels paramètres pour étudier la gravure du Si en plasma chloré?	45
2.3.4 Quelles grandeurs pour quantifier la modification structurelle et chimique des surfaces?	47
3 Dispositifs expérimentaux et techniques de mesure	51
3.1 Le réacteur de gravure ICP	52
3.2 Diagnostics plasma	53
3.2.1 L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyser)	53
3.2.2 La sonde de flux ionique	55
3.2.3 Le spectromètre de masse : mesure de flux de radicaux	57
3.2.4 Synthèse des mesures plasma réalisées pour les simulations MD	58
3.3 Caractérisations des surfaces	61
3.3.1 Analyse visuelle de la surface et vitesse de gravure par MEB & STEM	61
3.3.2 Composition chimique par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	63
3.3.3 Vitesse de gravure et épaisseur de couche modifiée par ellipsométrie	67

4 Couches de Si ultraminesces : Gravure et dommages induits par bombardement d'ions Cl_x^+	69
4.1 Motivations et objectifs de l'étude	69
4.2 Conditions de simulation	70
4.3 Influence de l'énergie et de la nature des ions Cl_x^+	71
4.3.1 Formation et évolution de la couche mixte réactive SiCl_x	71
4.3.2 Taux et produits de gravure	73
4.4 Conclusion	78
5 Paramètres plasma clés pour graver le silicium avec une précision nanométrique	81
5.1 Motivations et objectifs de l'étude	81
5.2 Conditions de simulation	82
5.3 Influence des paramètres plasmas sur la gravure du silicium	83
5.3.1 L'énergie ionique : un paramètre clé	84
5.3.2 Le rôle important des radicaux et molécules neutres	87
5.3.3 Absence d'influence de la nature des ions (α_i)	94
5.4 Conclusion	95
6 Gravure par plasmas chlorés en mode « bias pulsé »	97
6.1 Motivations et objectifs de l'étude	97
6.2 Gravure du silicium en plasmas chlorés « bias pulsé » (BP)	98
6.2.1 Conditions et procédure de simulations	98
6.2.2 Effet du <i>bias</i> (continu ou pulsé) sur l'évolution structurale et chimique de surface	101
6.2.3 Effet du <i>bias</i> (continu ou pulsé) sur la gravure du silicium	103
6.2.4 Mise en évidence expérimentale de rugosité à fort $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$	105
6.3 Conclusion	108
7 Injection pulsée de gaz réactifs : une technologie alternative ?	113
7.1 Injection de gaz pulsés : Concept et solutions techniques	114
7.1.1 Concept : contrôle dynamique de la formation des couches mixtes réactives	114
7.1.2 Solutions techniques (ou « hardware » en anglais)	116
7.2 Étude de faisabilité : Que montrent les simulations de MD en chimie Si-Cl ?	117
7.2.1 Conditions de simulation	117
7.2.2 Étape 1 : Temps de formation de la couche mixte SiCl_x en plasma chloré	118
7.2.3 Étape 2 : Quelle énergie ionique pour graver la couche mixte en plasma d'argon ?	121
7.2.4 Le cycle (étape 1/étape 2) est-il reproductible ?	126
7.3 Conclusion	130
8 Conclusion générale et perspectives	133
Annexes	137
A Le potentiel Si-Cl	137
B Calculs des ratios d'espèces à impacter en fonction des paramètres plasma	143
C Conversion du taux de gravure en vitesse de gravure	147
Bibliographie	149

Symboles et abréviations

Symbole	Description/Valeur
ALE	Atomic Layer Etching ou gravure par couche atomique
ARDE	Aspect Ratio Dependent Etching ou facteur d'aspect engendré par la gravure
AR-XPS	Angle Resolved XPS ou spectroscopie de photoélectron X à angle résolu
Bias	Tension de polarisation
BP	Bias Pulsé
Bulk	Terme anglais désignant le silicium massif
CCP	Capacitively Coupled Plasma ou plasma à couplage capacitif
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CW	Continuous-Waves, réfère aux plasmas dits « continus »
DC	Duty-Cycle ou rapport de cycle
DFT	Density-Functional Theory ou théorie de la fonctionnelle de la densité
e	Charge élémentaire = $1,60217646 \cdot 10^{-19}$ C
ϵ_0	Permittivité du vide = $8,854 \cdot 10^{-12}$ F.m ⁻¹
eV	Électron-volt = $1,60217646 \cdot 10^{-19}$ J
f	Fréquence (Hz)
FDSOI	Fully Depleted Silicon On Insulator
FinFET	Fin Field Effect Transistor
FIB	Focused Ion Beam ou faisceau d'ion focalisé
GIR	Gravure Ionique Réactive
ICP	Inductively-Coupled Plasma ou plasma à couplage inductif
IEDF	Ion Energy Distribution Function ou fonction de distribution en énergie des ions
IVDF	Ion Velocity Distribution Function ou fonction de distribution en vitesse des ions
k_B	Constante de Boltzmann = $1,3806488 \cdot 10^{-23}$ m ² .kg.s ⁻² .K ⁻¹
LTM	Laboratoire des Technologies de la Microélectronique
Mass flow	Débit massique
MD	Molecular Dynamics ou dynamique moléculaire
MEB	Microscope Électronique à Balayage
ML	MonoLayer ou monocouche
n_e	Densité électronique (espèce.cm ⁻³)
REBO	Reactive Empirical Bond Order
RF	RadioFréquence
RFA	Retarding Field Analyser ou analyseur en énergie des ions

SEM	Scanning Electron Microscopy ou microscopie électronique à balayage
SOI	Silicon On Insulator ou silicium sur isolant
STEM	Scanning TEM ou TEM à balayage
SW	Stillinger-Weber
TB	Tersoff-Brenner
TEM	Transmission Electron Microscopy ou microscopie électronique en transmission
T_e	Température électronique (K ou eV)
UV	UltraViolet
VUV	Vacuum UltraViolet
W_b	Puissance bias ou puissance de polarisation (W)
W_s	Puissance source (W)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy ou spectroscopie de photoélectron X

Chapitre 1

Introduction générale et contexte de l'étude

Sommaire

1.1	La microélectronique et son évolution	1
1.2	Les décharges plasma basse pression	4
1.2.1	Structure et physico-chimie des plasmas de décharge	4
1.2.2	Application : la gravure par plasma	7
1.3	Les défis technologiques associés à la gravure des transistors avancés	10
1.3.1	Les transistors FDSOI et FinFET	11
1.3.2	Limitations des plasmas CW-ICP	13
1.3.3	Les nouvelles technologies plasma envisagées	19
1.4	La Dynamique Moléculaire (MD) comme support au développement de procédés	27
1.5	Contexte et objectif de la thèse	28

1.1 La microélectronique et son évolution

Depuis l'invention dans les années 50 du premier transistor en silicium, brique élémentaire des circuits intégrés, d'énormes progrès ont été réalisés pour augmenter ses performances et réduire son coût. En 1965, Gordon Moore, l'un des trois cofondateurs d'Intel, postulait le doublement annuel des performances des transistors mis sur le marché chaque année. Cette première loi de Moore fut reformulée en 1975, stipulant que le nombre de transistors contenus dans les microprocesseurs sur puces de silicium devait doubler tous les deux ans (cf. figure 1.1). Partant de cette loi, la microélectronique connaît depuis une perpétuelle croissance, en termes de progrès scientifiques mais aussi d'avancées technologiques dans la miniaturisation des transistors. Depuis les années 2000, les nœuds technologiques 130 nm, 90 nm, 65 nm, 45 nm, 32 nm puis 22 nm se sont succédés dans l'industrie, qui doit maintenant se préparer à affronter les défis liés aux nœuds 14 nm et 11 nm en 2024, puis éventuellement 7 nm et 5 nm ultérieurement [ITR 11].

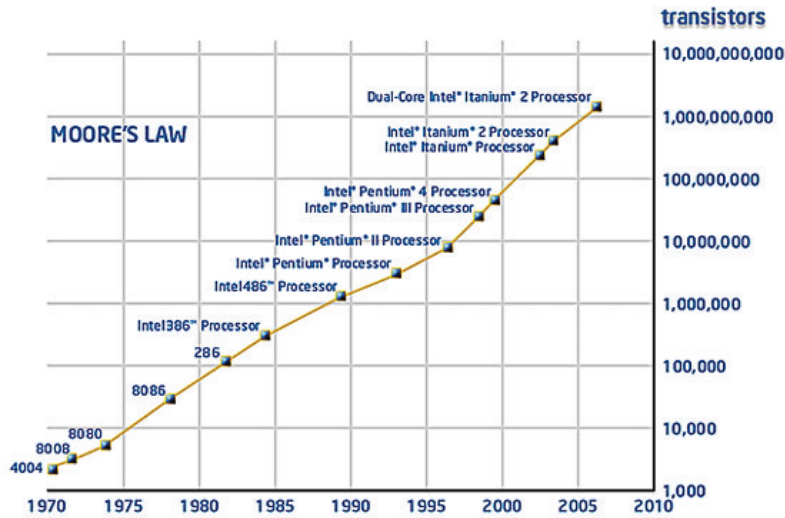


FIGURE 1.1 – Loi de Moore : évolution du nombre de transistors dans les microprocesseurs Intel de 1970 à nos jours.

La technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) est aujourd'hui largement répandue dans l'industrie de la microélectronique. Utilisée pour réaliser des portes logiques (NAND, NOR, etc.) voire des résistances variables, elle consiste à coupler deux transistors dopés n et p sur un même substrat de façon à ce que l'un d'entre eux laisse passer le courant tandis que l'autre le bloque. Le transistor MOS, représenté schématiquement en figure 1.2, constitue le composant élémentaire du circuit intégré. Il permet le passage (ou non) d'un courant selon la tension électrique appliquée à la grille. En pratique, la source et le substrat sont reliés à la masse (potentiel nul) tandis que le drain est porté à un potentiel (V_d) supérieur à celui de la source (V_s), créant ainsi un champ électrostatique entre la source et le drain. La tension (V_g) appliquée à la grille va moduler le courant de charges produit entre la source et le drain. Le transistor constituant la zone « active » des circuits intégrés, il est primordial de maîtriser parfaitement son élaboration.

De façon générale, deux approches différentes sont possibles pour fabriquer des nanostructures : la voie « top-down » (ou voie descendante en français) et la voie « bottom-up » (ou voie ascendante en français). La voie descendante consiste à combiner des étapes de lithographie et de gravure par plasma pour structurer des empilements complexes de matériaux. Cette approche a toujours été utilisée pour la fabrication des circuits intégrés, leur miniaturisation reposant sur l'amélioration constante de l'ensemble des étapes élémentaires impliquées dans leur fabrication. Ces progrès ont permis de réduire la taille des objets microscopiques pour atteindre aujourd'hui des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La voie ascendante consiste à assembler des composants élémentaires atomiques ou moléculaires pour fabriquer des structures complexes. Cette approche a été rendue possible grâce aux progrès considérables qu'ont connus les techniques de contrôle et manipulation atomiques (microscope à effet tunnel et microscope à force atomique par exemple). Cependant, aujourd'hui, seule une fabrication dispositif-par-dispositif est possible avec une telle approche, qui ne permet donc pas la fabrication de transistors à l'échelle industrielle mais pourrait être intéressante dans un futur lointain.

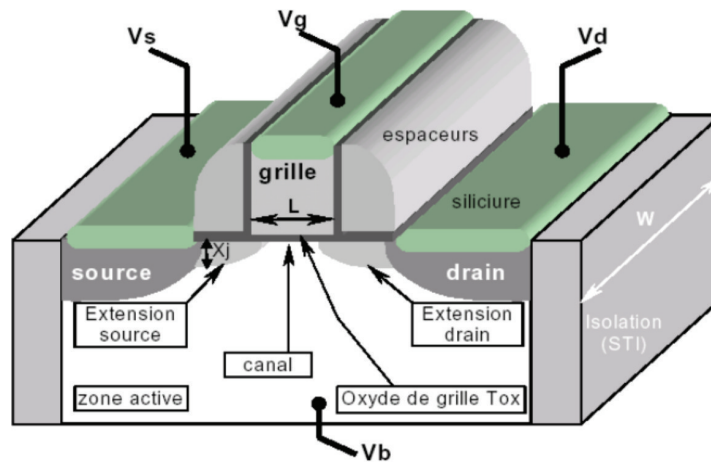


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un transistor MOS.

Dans cette thèse, nous aborderons uniquement l'approche utilisée majoritairement dans l'industrie de la microélectronique : l'approche « top-down ». L'objectif ici est de réduire les dimensions du transistor MOS jusqu'à leurs limites extrêmes. Les étapes successives permettant la fabrication d'un transistor MOS en approche « top-down », schématisées en figure 1.3, sont les suivantes :

- Préparation du substrat : dopage du silicium (formation de caissons de types n ou p par implantation ionique), isolation des dispositifs par gravure et dépôt de SiO_2
- Dépôt des couches actives de l'empilement de grille et des masques : oxydes, métaux, polysilicium, masque dur, résine photosensible
- Photolithographie : délimitation des grilles dans la résine
- Gravure du masque et des couches actives
- Dépôt de Si_3N_4 puis gravure sans masque pour la formation des espaceurs permettant d'isoler l'électrode de grille et de contrôler la longueur effective du canal de transistor
- Réalisation des zones source et drain par implantation ionique
- Siliciuration des zones source/drain et de la grille puis réalisation des contacts métalliques

Parmi ces étapes de fabrication, les procédés de gravure constituent des étapes clés car ils doivent permettre de transférer des motifs (initialement créés par lithographie dans des résines photosensibles) le plus fidèlement possible dans les couches actives du transistor, ces motifs pouvant ne pas excéder une dizaine de nanomètres. À l'origine, ces procédés de gravure étaient réalisés par voie dite « humide » ou chimique. Depuis longtemps, cet emploi n'est plus adapté pour des motifs de taille nanométrique car la gravure humide a un caractère isotrope : des phénomènes de gravure latérale sous le masque ne permettent pas de conserver un bon contrôle de la dimension latérale des structures. On lui préfère la gravure dite « sèche » ou gravure par plasma, car celle-ci est directionnelle ou anisotrope et permet d'obtenir des flancs de gravure verticaux, reproduisant ainsi fidèlement les motifs du masque dans les couches actives du dispositif (cf. figure 1.4).

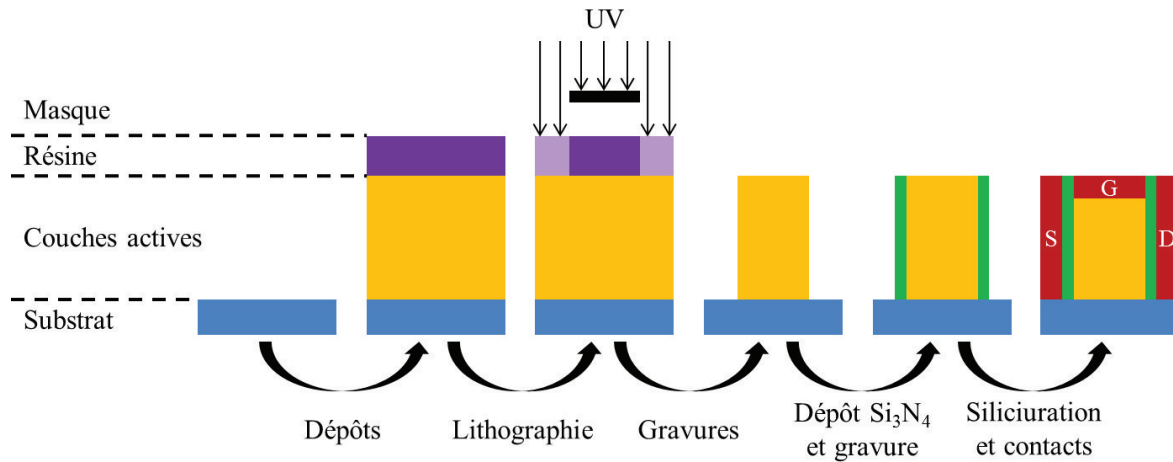


FIGURE 1.3 – Schéma des étapes principales en approche « top-down » de la fabrication d'un transistor MOS.

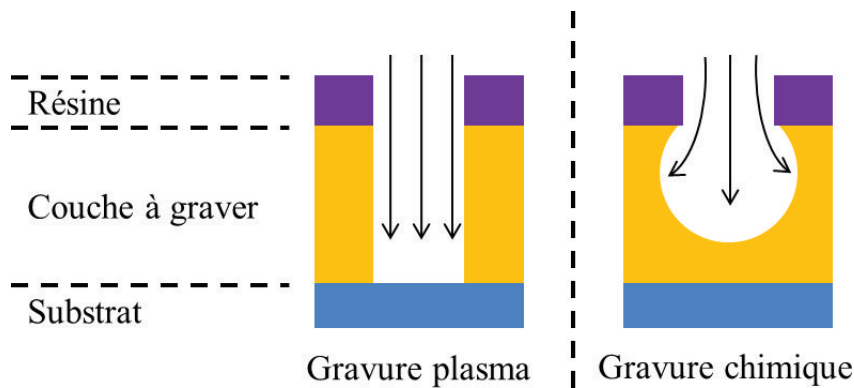


FIGURE 1.4 – Illustration d'une gravure « sèche » (ou plasma) anisotrope et d'une gravure « humide » (ou chimique) isotrope.

1.2 Les décharges plasma basse pression

1.2.1 Structure et physico-chimie des plasmas de décharge

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé. Il est composé d'électrons, d'ions (positifs et/ou négatifs), d'atomes et de molécules neutres excités ou non. Le plasma est un état de la matière énergétique, communément appelé 4^e état de la matière. C'est sous cette forme que se trouve 99 % de la matière connue de l'univers, de l'espace interstellaire (froid et dilué) au cœur des étoiles (chaud et dense). On distingue les plasmas naturels des plasmas artificiels, qui sont créés par l'homme et utilisés dans un grand nombre de procédés industriels. Pour les créer, il faut fournir une quantité d'énergie suffisante (thermique, lumineuse ou électromagnétique) pour arracher des électrons aux atomes ou molécules d'un gaz et ainsi l'ioniser.

La microélectronique utilise des plasmas dits « froids » ou plasmas de décharge, qui sont faiblement ionisés, hors équilibre thermodynamique, et pour lesquels la température

des ions et des neutres est proche de la température ambiante (~ 300 K). La température des électrons, quant à elle, est généralement élevée (de l'ordre de quelques eV). Pour créer un tel plasma, le gaz est confiné dans un réacteur basse pression (généralement de un à plusieurs dizaines de mTorr) dans lequel on va générer un champ électrique. Les quelques électrons libres présents vont alors être accélérés et céder leur énergie aux espèces neutres du gaz par collisions inélastiques, ce qui conduit à la formation de paires électron/ion. Le plasma est maintenu si l'ionisation du gaz permet de compenser la perte des paires électron/ion sur les parois du réacteur.

Localement, une multitude d'espèces chargées se trouvent dans le plasma, mais il reste globalement électriquement neutre : la densité des espèces positives est égale à la densité des espèces négatives ($n_i = n_e + n^-$). Cette propriété est toujours vérifiée au cœur du plasma, dans lequel dès qu'une charge d'espace est créée (par exemple un déficit ponctuel d'électrons), un champ électrique local s'établit afin de rétablir la quasi-neutralité. Nous verrons dans le paragraphe suivant que la quasi-neutralité du plasma est violée uniquement dans les « gaines », des zones de charge d'espace positive se formant à l'interface plasma-parois et constituant un atout majeur pour le traitement des matériaux.

Un plasma est caractérisé par les propriétés de ses espèces chargées : la densité électronique n_e , l'énergie des électrons ou température électronique T_e et le taux d'ionisation $\alpha = \frac{n_i}{n_{gaz} + n_i}$ où n_{gaz} est la densité de neutres et n_i la densité d'ions dans le plasma. En microélectronique, les plasmas utilisés ont des densités ioniques très faibles comparées à celles des neutres (typiquement $\alpha \simeq 10^{-3}$).

Il existe de nombreux plasmas de décharge qui diffèrent par le mode de couplage de l'énergie au gaz, ainsi que par la fréquence d'excitation. Dans les réacteurs de gravure pour la microélectronique, le champ électrique fourni au plasma est de type radiofréquence (RF) à 13,56 MHz ou micro-onde à 2,45 GHz. Le domaine radiofréquence est intéressant car il se situe entre les deux fréquences propres du plasma (fréquences plasma ionique et électronique). Ainsi, de par leur différence de masse, les électrons et les ions ne se comportent pas de la même façon sous l'effet du champ. Les électrons, beaucoup plus légers que les ions ($m_e \ll M_i$), suivent instantanément les variations du champ RF alors que les ions ne suivent que le champ électrique moyen. L'essentiel de l'énergie du champ électrique est donc transférée aux électrons (1 – 5 eV) qui excitent, ionisent et dissocient le gaz (ou le mélange de gaz) moléculaire en espèces réactives (300 – 1000 K) pouvant interagir avec les matériaux. On parle de plasma hors équilibre thermodynamique.

La gaine : origine d'un bombardement ionique énergétique et directionnel

Comme précisé précédemment, le plasma entretient sa neutralité globale grâce aux forces électrostatiques. Or, au bord du plasma i.e. sur les parois du réacteur, les espèces peuvent être perdues. Le flux d'espèces se dirigeant sur les parois s'exprime comme $\Gamma = \frac{1}{4} n v_{th}$ où la vitesse thermique $v_{th} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ dépend de la température de l'espèce T et de sa masse m . Or, avec $T_e \gg T_i$ et $m_e \ll M_i$, on a $\Gamma_e \gg \Gamma_i$. En d'autres termes, à l'allumage de la décharge, le plasma perd beaucoup plus d'électrons que d'ions sur les parois du réacteur. Pour que le volume du plasma reste neutre et que la décharge plasma soit maintenue, une zone de charge d'espace positive doit se former à l'interface plasma/parois - la gaine - dans laquelle des champs électriques se développent. Le champ électrique normal aux surfaces ainsi formé confine les électrons les moins énergétiques (donc la grande majorité des électrons du

plasma) et les ions négatifs au sein du plasma, et accélère les ions positifs vers les surfaces (dont le substrat), comme le montre le schéma de la figure 1.5. Pour que la gaine s'établisse, il faut que les ions accélérés vers les surfaces pénètrent dans la gaine avec une vitesse dirigée (la vitesse de Bohm) $v_B = \sqrt{\frac{eT_e}{M_i}}$. Pour cela, dans une région quasi-neutre du plasma proche de la gaine, appelée pré-gaine, un champ électrique proportionnel à $\frac{T_e}{2}$ s'établit. À basse pression, le flux ionique est conservé dans la gaine (absence de collisions) ; le flux d'ions bombardant les parois correspond donc au flux de Bohm $\Gamma_B = n_i v_B$ où n_i est la densité d'ions à la frontière pré-gaine/gaine. De ce fait, la chute de potentiel dans la gaine s'ajuste de sorte que les flux moyens d'électrons et d'ions perdus aux parois s'équilibrent : $\Gamma_e = \Gamma_B$. On a ainsi :

$$\Delta V = \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right) \quad (1.1)$$

Par exemple, en prenant un plasma d'argon (avec parois à la masse) tel que $M_i = 40$ uma et $T_e = 3$ eV, la chute de potentiel ΔV dans la gaine est de l'ordre de 15 eV, valeur que l'on nomme le « potentiel plasma ». Ainsi, dans les plasmas basse pression, les ions positifs sont accélérés sans collision vers les surfaces, et donc vers le substrat, avec une énergie de 15 eV minimum. En microélectronique, pour graver un matériau, il est parfois nécessaire d'augmenter cette énergie (jusqu'à quelques centaines d'électronvolts). Dans le cas de réacteurs à couplage inductif (ou ICP pour Inductively Coupled Plasma en anglais), on peut appliquer une tension RF sur le substrat. Grâce aux capacités de rectification de potentiel des gaines, la capacité de blocage placée entre le générateur RF et le substrat se charge alors négativement à la tension d'autopolarisation V_{bias} . Cette valeur est telle que $\langle \Gamma_e \rangle = \Gamma_i$ sur une période RF. On a

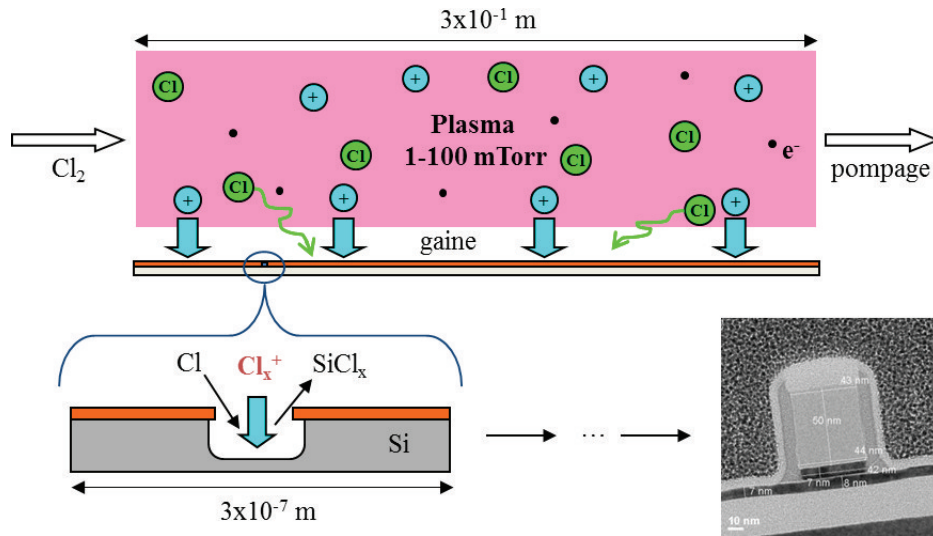


FIGURE 1.5 – Schéma d'un plasma de chlore au sein d'un réacteur basse pression. Les espèces vertes (Cl) sont des radicaux réactifs électriquement neutres et ne sont pas soumis à la différence de potentiel dans la gaine ; elles se déplacent donc librement et impactent de manière thermique et isotrope les surfaces. Les espèces bleues (Cl^+ , Cl_2^+) sont des ions chargés positivement et sont donc accélérées vers les surfaces. Les points noirs (électrons ou ions négatifs) sont confinés au sein du plasma.

alors :

$$V_{bias} = V_{RF} + \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) - \ln \left(\frac{2\pi V_{RF}}{T_e} \right) \right) \quad (1.2)$$

Lorsque l'on applique une forte tension RF, $V_{RF} \gg \frac{T_e}{2}$. La tension d'autopolarisation est alors quasiment égale à cette tension RF ($V_{bias} \approx V_{RF}$) et l'énergie des ions est directement contrôlée par la puissance appliquée au substrat, aussi souvent appelée puissance *bias*. Dans un plasma ICP, il est donc possible de bombarder les surfaces gravées avec de forts flux d'ions tout en modulant l'énergie des ions entre le potentiel plasma et quelques centaines d'électronvolts.

Les collisions électroniques inélastiques : création de radicaux chimiquement réactifs

Plusieurs mécanismes sont à l'origine de la création des espèces réactives dans un plasma. Dans tous les cas, les électrons excités par la RF vont céder une partie de leur énergie lors de collisions inélastiques. Les réactions principales entre les électrons et les espèces neutres pouvant avoir lieu dans un plasma sont les suivantes :

- **l'ionisation** : $A + e \rightarrow A^+ + 2e$. Cette réaction crée et entretient le plasma puisqu'elle régénère la population d'électrons perdus sur les parois du réacteur. Dans le cas d'une espèce moléculaire, elle peut être directe : $AB + e \rightarrow AB^+ + 2e$ ou dissociative : $AB + e \rightarrow A^+ + B + 2e$.
- **la dissociation** : $AB + e \rightarrow A + B + e$. Cette réaction permet la création de radicaux réactifs impliqués dans les mécanismes de gravure et de dépôt.
- **l'excitation électronique** : $AB + e \rightarrow AB^* + e$. L'électron fournit de l'énergie à la molécule qui se trouve dans un état excité. La molécule peut alors se désexciter par l'émission d'un photon : $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ ou se fragmenter en deux radicaux réactifs. Ce mécanisme explique pourquoi un plasma émet de la lumière.
- **l'attachement électronique** : $AB + e \rightarrow A^- + B$. Cette réaction, conduisant presque toujours à une dissociation, crée des ions négatifs dans le plasma qui peuvent jouer un rôle important en post-décharge [Ashida 97] et réduire les charges en surfaces.

1.2.2 Application : la gravure par plasma

Historiquement, et avant l'utilisation des plasmas en microélectronique, les étapes de gravure des matériaux étaient réalisées par voie humide ou chimique, un procédé efficace pour la gravure de motifs de grandes dimensions. Les premières gravures par plasma datent des années 70, durant lesquelles furent développés les premiers réacteurs à couplage capacitif (ou CCP pour *Capacitively Coupled Plasma* en anglais). La gravure par voie sèche ou plasma a en effet un avantage notable sur la gravure humide : l'anisotropie.

Les premiers réacteurs de type CCP génèrent un faible flux ionique mais à forte énergie. Dans les années 80, une augmentation de la densité (et donc du flux) est obtenue en ajoutant un champ magnétique au niveau des parois du réacteur améliorant le confinement des électrons dans le volume du plasma, ce qui minimise leur perte sur les parois du réacteur. Une plus forte densité plasma peut également être atteinte en utilisant de plus hautes fréquences d'excitation RF : 27 MHz ou 60 MHz ou au-delà de 100 MHz (industriellement certaines technologies plasma utilisent le 162 MHz). Le développement d'excitation multifréquences permet par la suite de mieux contrôler le flux et l'énergie des ions dans ces réacteurs, un point crucial pour les procédés de gravure. Le réacteur CCP double-fréquence permet ainsi pour la

première fois de mieux découpler le flux d'ions, modulé par la haute fréquence, de l'énergie des ions, contrôlée par la basse fréquence de polarisation du substrat (typiquement 2 MHz) [Boyle 04]. Les réacteurs CCP sont aujourd'hui principalement utilisés pour la gravure de matériaux type « low-k » (matériau à faible constante diélectrique) ou SiO₂.

Dans les années 90, la perpétuelle miniaturisation des transistors impose à l'industrie microélectronique de nouvelles conditions pour graver les empilements complexes de matériaux impliqués dans la réalisation des transistors : de forts flux d'ions à faible énergie sont nécessaires pour graver des couches minces, essentiellement pour des raisons de sélectivité entre matériaux et pour mieux contrôler la gravure de couches de plus en plus minces. Avec les plasmas CCP multifréquences, même si un certain contrôle de l'énergie des ions est possible via l'exploitation d'une basse fréquence de polarisation du substrat, la flexibilité du contrôle de leur énergie reste limitée. Des sources hautes densités alternatives apparaissent alors comme les réacteurs ECR (Electron Cyclotron Resonance), les réacteurs Hélicon et enfin les réacteurs ICP. Ces derniers sont actuellement les plus utilisés en gravure plasma au niveau industriel (cf. conducteurs et semi-conducteurs) car ils permettent un contrôle indépendant du flux d'ions (via la puissance source envoyée au plasma) et de l'énergie des ions (via la puissance RF *bias*), tout en étant caractérisés par de fortes densités plasma (donc de forts flux) et des potentiels plasma relativement faibles (< 20 eV).

Les mécanismes de gravure

Le gros intérêt de la gravure par plasma est la synergie existant entre les radicaux (gravure chimique) qui permettent de graver sélectivement un matériau par rapport à un autre, et les ions (gravure physique/mécanique) qui accélèrent les cinétiques de gravure et jouent un rôle important pour obtenir des gravures anisotropes. On appelle cette synergie la gravure ionique réactive (GIR).

La gravure chimique

La gravure chimique est provoquée par les réactions entre les radicaux réactifs formés dans la phase gazeuse du plasma (cf. section 1.2.1) et les atomes du matériau à graver. Ainsi, le choix de la chimie du plasma doit être fait en fonction du matériau à graver et, idéalement, les produits de gravure doivent être stables et volatils pour que la gravure du matériau soit effective. Un exemple classique est celui de la gravure du silicium en chimie halogénée (Cl, F, Br), dans laquelle les produits de gravure formés sont volatils et de type SiX₄ où X représente le radical halogéné utilisé dans le procédé. C'est uniquement grâce à la gravure chimique, exploitant les espèces neutres chimiques du plasma, que l'on peut obtenir une sélectivité entre matériaux : certains radicaux du plasma peuvent en effet avoir une grande réactivité chimique avec un matériau donné et une réactivité beaucoup faible ou nulle avec un autre matériau. En choisissant la chimie du plasma de manière adéquate, pendant la gravure d'une couche mince par exemple, on peut ainsi être en mesure de stopper la gravure de cette couche dès que l'on atteint le matériau sous-jacent. Notons que ce mécanisme seul est parfaitement isotrope.

La gravure physique ou pulvérisation

Dans un plasma de gravure, la gravure purement chimique intervient rarement seule ou dans des conditions bien particulières (ex. sur les parois de motifs sur lesquelles peu ou pas d'ions participent à la gravure, ou dans des réacteurs « downstream » conçus pour réaliser des gravures n'exploitant que les espèces radicalaires produites par le plasma). Dans la plupart

des cas, le bombardement ionique intervient également et son rôle est capital. En plus de la gravure chimique due aux réactions radicalaires, les ions d'un plasma réactif, accélérés par la gaine, induisent une pulvérisation chimique réactive des atomes de la surface du substrat (de 15 eV à quelques centaines d'eV suivant la puissance *bias*). Ce mécanisme est à l'origine de l'anisotropie de la gravure et impacte directement la sélectivité de gravure. Le rôle du bombardement par des ions réactifs quant à l'obtention d'une gravure anisotrope est complexe à analyser. Selon les matériaux gravés, la chimie du plasma, l'énergie ou la densité des ions, le bombardement ionique favorise l'anisotropie de gravure via divers mécanismes. Les ions peuvent contribuer à créer des produits de gravure peu volatils (du masque ou du matériau à graver) qui vont se redéposer sur les flancs des nanostructures en cours de gravure et former une couche de passivation. Ils peuvent également contribuer à une consommation accrue des radicaux sur les surfaces bombardées par rapport aux flancs des structures (effet de micro-loading) ce qui tend à minimiser les gravures chimiques sur les flancs des nanostructures. Dans d'autres cas, au contraire, un bombardement ionique trop énergétique peut éroder le masque de gravure de manière excessive et créer des « facettes » dans le masque qui vont induire une perturbation de la trajectoire des ions et donc une perte d'anisotropie. Cependant, dans des conditions optimales de procédé, la directionnalité et l'énergie cinétique des ions sont responsables de l'anisotropie de la gravure plasma. Pour quantifier le rendement de pulvérisation Y , on peut calculer [Matsunami 84, Steinbruchel 89] :

$$Y = A \left(\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_{seuil}} \right) \quad (1.3)$$

où A est un facteur de proportionnalité qui dépend de l'angle des ions incidents et où l'énergie E_{seuil} dépend de la nature du matériau cible et de l'ion incident. La pulvérisation d'un atome de la surface par un ion incident a lieu lorsque $E_{ion} > E_{seuil}$. Notons que seul ce mécanisme est capable de graver les produits non volatils. Il active également la gravure chimique dans la direction verticale en fragilisant les liaisons chimiques du matériau et en favorisant la désorption de produits de gravure de la surface. D'autres réactions sont possibles à la surface du substrat pour des énergies ioniques inférieures. Par exemple, pour une énergie E_{ion} de quelques eV, les ions participent à la migration d'espèces adsorbées (comme les radicaux), au réarrangement de liaisons dans la couche réactive ou à la désorption d'espèces.

La GIR ou synergie ions/neutres

Comme précisé précédemment, la gravure plasma combine les avantages de la gravure chimique et physique : la sélectivité et l'anisotropie. Mais la GIR n'est pas simplement la somme des effets engendrés par la gravure chimique et la pulvérisation ionique : le bombardement ionique favorise la rupture de liaisons à la surface du substrat, augmentant ainsi l'adsorption de radicaux, ce qui aide à la création d'espèces volatiles et favorise la désorption des produits de gravure. L'expérience de Coburn & Winters illustre la synergie ions/neutres existant dans la gravure plasma [Coburn 79]. La figure 1.6 présente les effets séparés puis cumulés de la gravure chimique et physique du silicium en chimie XeF_2/Ar . Dans un premier temps, le silicium est uniquement gravé chimiquement par des radicaux issus du plasma XeF_2 . La vitesse de gravure spontanée est alors inférieure à 10 Å/min. Ensuite, en combinant l'action des radicaux à un bombardement d'ions Ar^+ d'énergie 450 eV, la vitesse de gravure est multipliée par un facteur 10. Pour finir, le substrat de silicium est uniquement soumis à une pulvérisation physique par des ions Ar^+ et on observe que la vitesse de gravure est à nouveau inférieure à 10 Å/min. Cette expérience montre que l'effet combiné des radicaux et des ions est bien plus important que la somme des effets séparés : c'est la synergie ions/neutres. En pratique, cela

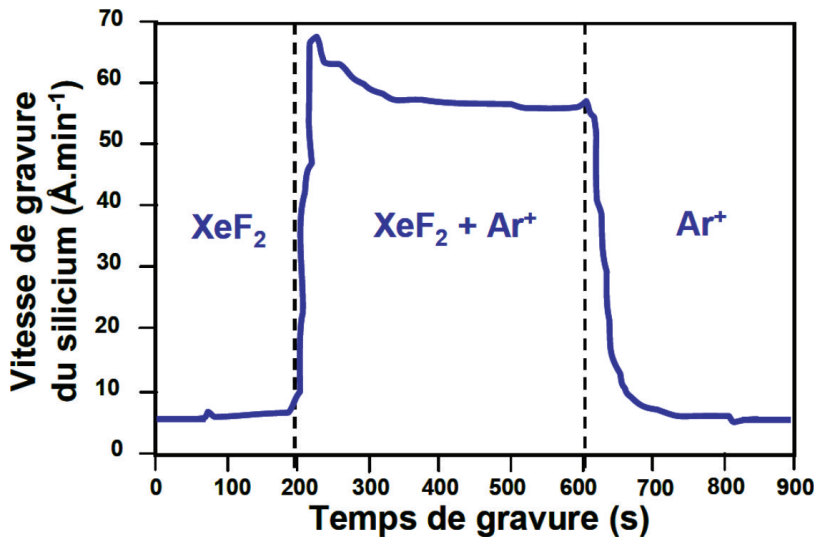


FIGURE 1.6 – Expérience de Coburn & Winters mettant en évidence la synergie ions/neutres (GIR) [Coburn 79].

s'explique par la présence d'une couche mixte réactive à la surface du substrat où la formation et la désorption de produits de gravure volatils est accélérée par le bombardement ionique [Mauer 78].

1.3 Les défis technologiques associés à la gravure des transistors avancés

Depuis bientôt 40 ans que la microélectronique miniaturise le transistor, de nouveaux phénomènes apparaissent lors de sa fabrication ou lors de son fonctionnement. À chaque génération technologique, les étapes de fabrication du transistor se complexifient ainsi que le fonctionnement du transistor lui-même. Les technologies de fabrication du transistor, mais aussi les matériaux et l'architecture du transistor, évoluent afin d'atteindre les performances requises. En ce qui concerne le fonctionnement électrique du transistor, lorsqu'on atteint des dimensions déca-nanométriques pour la dimension latérale de la grille du transistor, ou des épaisseurs nanométriques pour les couches minces qui le constituent, certains phénomènes visibles uniquement à l'échelle nanométrique, notamment des effets quantiques comme l'effet tunnel, apparaissent. On observe alors des problèmes de courants de fuite du canal du transistor vers la grille, due à la faible épaisseur de l'oxyde lorsque le transistor ne conduit pas le courant. Plutôt que d'utiliser du SiO₂ comme oxyde de grille, on utilise aujourd'hui des matériaux à forte constante diélectrique dits « high-k » (HfO₂, HfSiON) permettant, à capacité de grille égale, d'avoir des épaisseurs d'oxyde de grille plus importantes et donc de limiter les courants de fuite du transistor [Wilk 01]. Ces matériaux *high-k* (de quelques nanomètres d'épaisseur) sont généralement déposés sur une fine couche de SiO₂ (< 1 nm d'épaisseur) servant de couche « d'arrêt » lors de l'étape de gravure du diélectrique.

Il y a également des problèmes de courants de fuite du canal vers le silicium massif, aussi appelé « bulk » en anglais. Pour pallier ce problème, les transistors d'aujourd'hui sont fa-

briqués sur substrat SOI (pour Silicon On Insulator en anglais). Ce type de substrat, commercialisé par la société Soitec, est constitué d'une couche mince de silicium cristallin d'épaisseur inférieure à 10 nm, isolée du substrat silicium *bulk* par une couche mince de SiO_2 de 25 nm d'épaisseur aussi appelée « Box » (pour Buried oxide en anglais). Il est obtenu par le procédé Smart Cut™, initialement développé au CEA-Leti à Grenoble. La couche mince de silicium sert par la suite de canal au transistor ; comme ce canal est isolé du Si-*bulk* par la couche de SiO_2 , il n'y a plus de courants de fuite. Cette nouvelle technologie a donné lieu à un nouveau transistor aujourd'hui développé par la société STMicroelectronics : le transistor FDSOI (Fully Depleted Silicon On Insulator) (cf. figure 1.7).

1.3.1 Les transistors FDSOI et FinFET

Le procédé de fabrication de ce type de transistor est très similaire à celui décrit en section 1.1 sur substrat *bulk*. Sur un substrat SOI, il n'y a pas de dopage par implantation ionique. La longueur effective du canal sous la grille est ainsi directement définie par la largeur de l'espaceur. Par contre, afin de faciliter l'étape de siliciuration et la réalisation des contacts dans les zones sources/drains, une croissance de silicium par épitaxie sélective est effectuée dans ces zones après gravure des espaceurs. Cette stratégie a également pour effet de réduire la résistance d'accès des transistors qui est directement liée à l'épaisseur de silicium dans ces zones.

Historiquement, IBM a commencé à étudier sérieusement les transistors FDSOI dans ses microprocesseurs au début des années 2000, mais les transistors MOS planaires pour les nœuds technologiques 65 nm, 45 nm, 32 nm ont été développés sur substrats silicium *bulk* au niveau industriel. En janvier 2005, des chercheurs d'Intel présentent une puce expérimentale construite sur substrat SOI [Rong 05]. Du côté des fonderies, en juillet 2006, TSMC (Taiwan Semiconductor Manufacturing Company) prétend qu'aucun de ses clients n'est intéressé par cette technologie avant d'allouer une chaîne entière à la fabrication de transistors FDSOI pour IBM [Tan 06]. En novembre 2010, de nouvelles sources montrent qu'Intel semblerait évaluer sérieusement les technologies FDSOI comme moyen de poursuivre la miniaturisation des transistors MOS, en particulier pour le nœud 22 nm [LaPedus 10]. Cependant, Intel re-

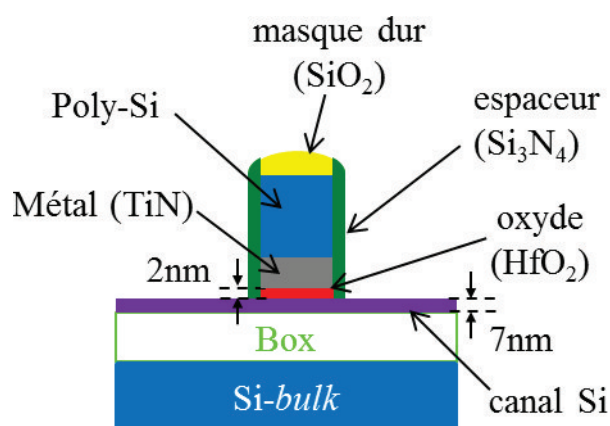


FIGURE 1.7 – Schéma d'un transistor FDSOI avant retrait du masque dur et la formation des contacts électriques de grille, source et drain.

nonce à adopter cette technologie puisque, d'une part, le coût du substrat est élevé et, d'autre part, la qualité du substrat et son approvisionnement sont difficiles à assurer. Intel développe alors la technologie du FinFET (Fin Field Effect Transistor), transistor 3D qui comme les transistors FDSOI permet de minimiser les courants de fuite du transistor dans le substrat et donc de minimiser sa consommation. Tous les industriels de la microélectronique feront alors le même choix, à l'exception de ST Microelectronics qui porte la technologie FDSOI avec comme objectif de la pousser jusqu'au nœud technologique 10 nm. En mai 2014, cet industriel a par ailleurs signé un accord stratégique avec Samsung pour la technologie FDSOI 28 nm [STMicroelectronics 14].

Pour comprendre le choix de la majorité des industriels, ainsi que l'évolution nécessaire des technologies de transistors planaires sur substrats de silicium *bulk* vers des architectures plus complexes, rappelons qu'avec la miniaturisation incessante de leurs dimensions, les transistors 2D traditionnels sur des substrats *bulk* ont des problèmes de polarisation de grille. En effet, l'efficacité de polarisation dépend du couplage capacitif entre la grille du transistor et son canal, et donc de la surface de contact de l'oxyde de grille avec le canal, qui est directement dépendant de la taille de la grille et de l'architecture du transistor (planaire vs 3D). Ainsi, la commutation du transistor de l'état OFF à l'état ON n'est plus aussi efficace qu'elle ne l'était pour les nœuds technologiques précédents. Pour pallier ce problème et améliorer le couplage capacitif entre grille et substrat - ce qui permet de minimiser les courants de fuite du transistor pour aller vers une miniaturisation toujours plus poussée - des transistors multi-grilles ont été développés afin d'augmenter le couplage grille/canal, donnant lieu à des transistors 3D, comme les FinFETs.

Les FinFETs ont été inventés dans les années 2000 à l'université de Berkeley en Californie et désignent des transistors 3D dont la grille chevauche un aileron ou « Fin » en anglais, à l'origine de son nom (cf. figure 1.8). Le canal du transistor est constitué des trois côtés du *Fin* rendant le couplage électrostatique entre grille et *Fin* bien meilleur que dans un transistor planaire, ce qui permet de minimiser les fuites du transistor. Ils peuvent également être développés sur substrat SOI afin d'éviter les problèmes de courant de fuite du canal vers le Si-*bulk* [Huang 99]. L'épaisseur du *Fin*, mesurée dans la direction source-drain, détermine la longueur effective du canal du dispositif. La structure de grille enrobante permet un meilleur contrôle électrique sur le canal, ce qui permet d'éviter les effets intervenants lorsque le canal

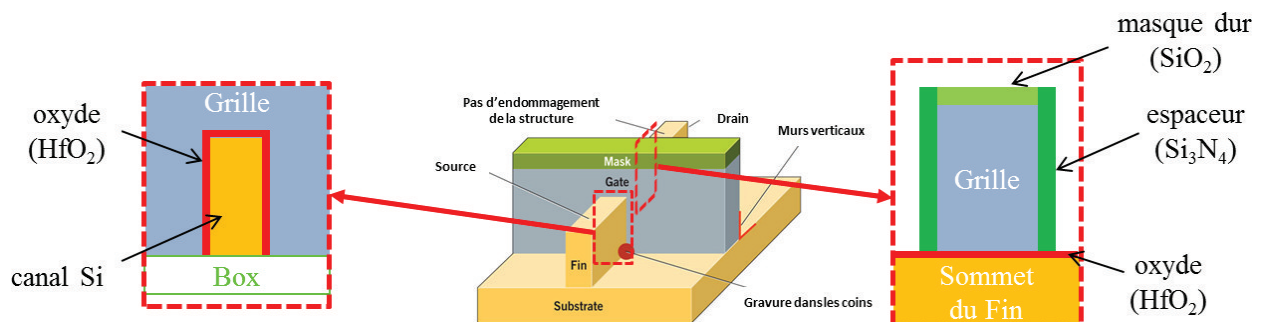


FIGURE 1.8 – Schéma d'un FinFET avec la mise en avant de quelques challenges technologiques. Une vue en coupe du *Fin* et de la grille sont également présentées.

est trop court (courants de fuite à l'état OFF).

De manière générale, le terme FinFET désigne une gamme de transistors bien plus vaste. Parmi les industriels, AMD, IBM et Freescale désignent leurs transistors double-grille comme des FinFETs alors qu'Intel évite d'utiliser ce terme pour décrire leur architecture triple-grille très similaire. Dans la littérature, le terme FinFET est employé pour décrire tout transistor multi-grilles ayant cette forme d'aileron, quel que soit le nombre de grilles.

Historiquement, un tel transistor de 25 nm a été réalisé en 2002 par TSMC avec des performances prometteuses. Les FinFETs peuvent aussi avoir deux grilles électriquement indépendantes, ce qui permet au développeur de circuits électroniques d'avoir plus de flexibilité et d'efficacité dans le design du circuit et de produire des transistors moins consommateurs d'énergie [Rostami 11]. En 2012, Intel commence à utiliser puis à commercialiser les FinFETs. En ce qui concerne la fabrication, il semble que les FinFETs d'Intel ont une forme plus triangulaire que rectangulaire car cela permet d'avoir plus de reproductibilité dans leur fabrication (car plus solides sous cette forme), ou car le rapport surface sur volume d'un prisme triangulaire est plus important (permettant d'avoir de meilleures performances de commutation) [Clarke 12]. En septembre 2012, GlobalFoundries annoncent qu'ils envisagent de commercialiser des FinFETs de 14 nm en 2014 [McGrath 12]. Le mois suivant, leur société concurrente TSMC annonce une production en avance de FinFETs de 16 nm en novembre 2013 [Merritt 12]. En mars 2014, TSMC annonce que leur technologie de fabrication des FinFETs est stabilisée et qu'ils commencent la production de FinFETs de 16 nm plus avancés. On voit donc l'engouement général pour ces transistors et leur développement extrêmement rapide.

Dans ces deux types de transistors avancés FDSOI et FinFET, il y a donc un important cahier des charges à respecter. Dans les deux cas, les technologies de fabrication sont complexes afin d'assurer un parfait contrôle et une parfaite reproductibilité du fonctionnement des transistors. Pour cela, on a besoin, entre autre, de développer/maîtriser une gravure de précision nanométrique, véritable défi auquel les plasmas ICP continus (ou CW-ICP) couramment utilisés dans l'industrie microélectronique ne sont plus à même de répondre.

1.3.2 Limitations des plasmas CW-ICP

Endommagement de la surface et vitesse de gravure

Pendant un procédé de gravure plasma, le substrat est exposé à différentes espèces entraînant des modifications de la surface du matériau pendant la gravure. Dans un plasma CW-ICP classique, les espèces plasma qui causent le plus de dommages surfaciques sont les ions car ceux-ci bombardent la surface avec une énergie minimum de 15 – 20 eV (sans puissance *bias*) correspondant au potentiel plasma (cf. section 1.2.1). Le bombardement du substrat par des ions énergétiques peut causer divers dégâts tels que la rupture de liaisons covalentes dans le matériau, ce qui mène à la création de liaisons pendantes et à la formation de chemins de diffusion dans les couches minces. Le bombardement ionique peut aussi entraîner l'amorphisation de la surface d'un substrat cristallin [Wei 84, Donnelly 99, Vallier 99, Tuda 01, Vitale 03, Fukasawa 11]. Ainsi, les ions endommagent la surface du substrat sur une épaisseur minimum de 2 – 3 nm, ce qui constitue un réel problème pour graver une couche d'épaisseur nanométrique (typiquement 1 – 2 nm) sans endommager la couche sous-jacente. Les plasmas CW-ICP présentent un second inconvénient : la dissociation du plasma dans de

tels réacteurs est élevée, ce qui induit de fortes densités de radicaux et donc des vitesses de gravure importantes. En plus de l'épaisseur importante endommagée par le plasma, on a donc un contrôle de la gravure amoindri lorsque l'on grave des couches ultra-minces.

Ces deux limitations principales font qu'il est difficile de graver une couche ultramince (de quelques nanomètres) sans endommager la couche sous-jacente. En effet, pour obtenir une précision nanométrique de la gravure, il faut à la fois une vitesse de gravure « raisonnable » mais aussi et surtout que, lors de la gravure du matériau, l'épaisseur de la couche endommagée par le plasma soit la plus fine possible. Pour comprendre comment limiter la formation et l'expansion des dégâts induits par le plasma, il faut d'abord comprendre la façon dont la couche mixte réactive (ou couche endommagée) se crée et se transfère au cours de la gravure. Pour illustrer cela, prenons trois exemples de procédés de gravure de transistors avancés pour lesquels les plasmas CW-ICP ne sont plus adaptés : la gravure des espaceurs nitrure dans les FDSOI, la gravure de grilles en polysilicium en approche « gate-last » et la gravure des espaceurs dans les FinFETs.

Gravure des espaceurs nitrure du transistor FDSOI : arrêt sur silicium cristallin

Lors de la réalisation de transistors sur substrat FDSOI, certaines étapes de gravure doivent s'arrêter sur une couche mince de silicium cristallin - le canal - de 7 nm d'épaisseur ou moins. Cette couche doit rester cristalline et sa consommation, aussi appelée « silicon recess » en anglais, doit impérativement être minimisée afin de garantir le bon déroulement des étapes suivantes de fabrication (ex. reprise d'épitaxie du silicium) et ne pas modifier les propriétés électriques du transistor. C'est le cas de la gravure des espaceurs nitrure (Si_3N_4) dans les technologies FDSOI 28 nm et inférieures, qui est schématisée sur la figure 1.9. Dans cette étape de gravure, généralement réalisée en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$, le plasma doit « atterrir » de manière douce sur le canal de silicium (~ 7 nm) tout en minimisant la consommation de Si et la largeur de pied. Cependant, il a été montré qu'en plasma CW-ICP, une couche mixte réactive SiO_xF_y se forme systématiquement en surface du silicium. Comme illustré dans la figure 1.10, cette couche réactive SiO_xF_y initialement formée à la surface du Si_3N_4 est transférée lors de l'atterrissage du plasma sur le substrat de silicium. Pouvant atteindre 3 à 5 nm selon la polarisation du substrat, cette couche oxydée est retirée plus tard par gravure

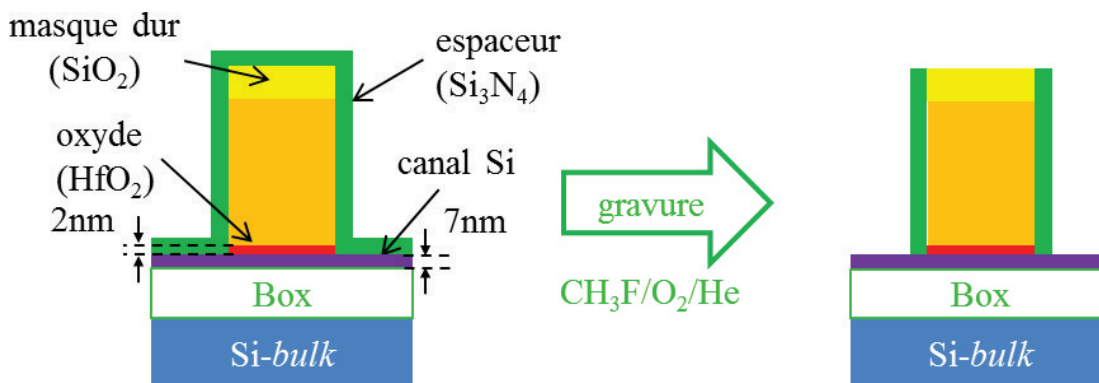


FIGURE 1.9 – Étape de gravure des espaceurs nitrure des transistors FDSOI en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ (conditions-type de « soft-landing »).

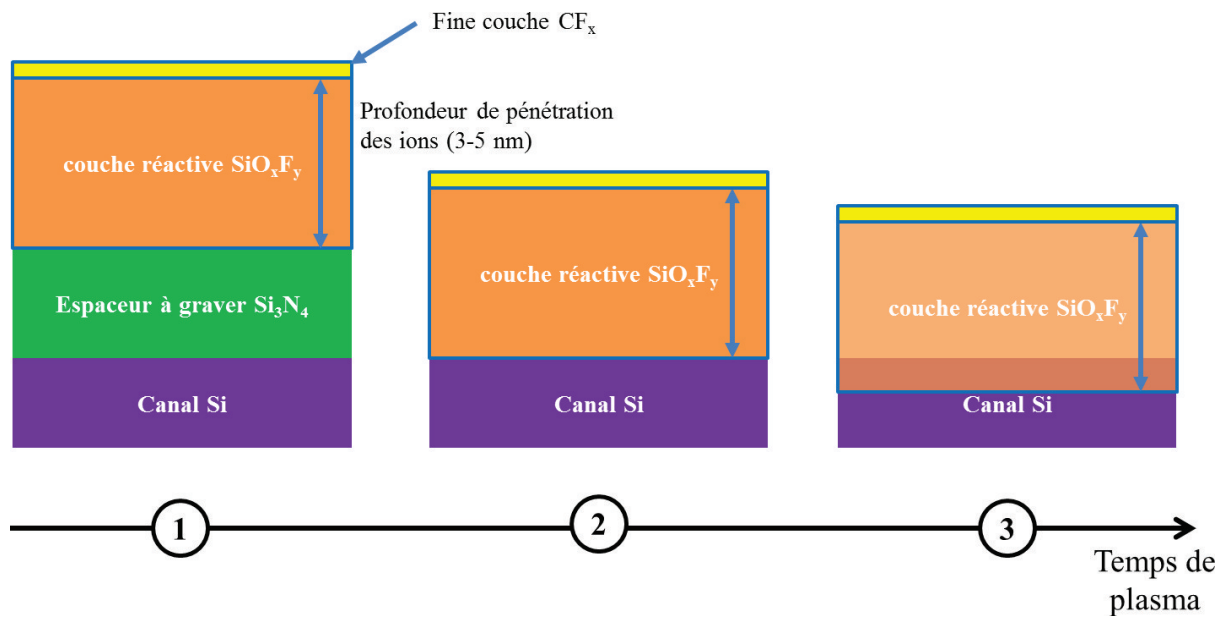


FIGURE 1.10 – Diffusion de la couche mixte réactive SiO_xF_y dans l’empilement sous-jacent au cours de l’étape de gravure des espaceurs nitrure en chimie CH₃F/O₂/He. (1) la gravure est en cours et il reste encore du nitrure à graver ; la couche réactive SiO_xF_y progresse dans le matériau et garde une épaisseur constante dépendant des conditions plasmas. (2) La couche réactive SiO_xF_y atteint le canal cristallin en silicium du transistor. (3) La couche réactive SiO_xF_y traverse le silicium car on a légèrement sur-gravé l’espaceur : le silicium est alors oxydé. Après avoir retiré cette couche oxydée en solution HF, une importante consommation de silicium est constatée.

chimique en solution HF, engendrant une importante consommation de silicium, comme le montre l'image STEM de la figure 1.11. Cet exemple illustre les limites des plasmas CW-ICP pour la gravure de films minces (dans ce cas du Si_3N_4) avec arrêt direct sur le canal de silicium cristallin. Dans d'autres cas/étapes, l'objectif peut consister à graver un matériau (diélectrique HfO_2 , polysilicium cristallin) avec arrêt ultra-sélectif sur une couche sous-jacente ultrafine ($< 1 \text{ nm}$), généralement un oxyde de type SiO_2 .

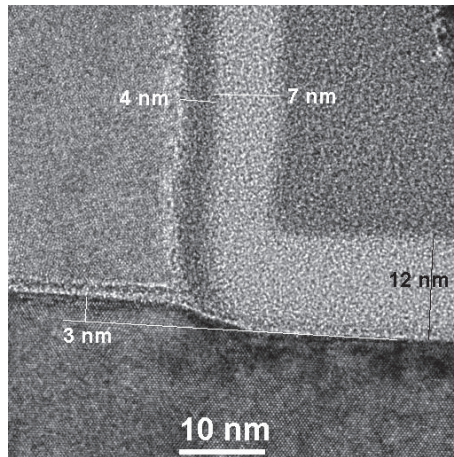


FIGURE 1.11 – Image STEM illustrant la consommation du silicium (ou « silicon recess »). La gravure des espaceurs a provoqué une oxydation du canal du silicium en surface. Après avoir retiré cette couche oxydée en solution HF, une importante consommation de silicium est observée [Blanc 14].

Gravure de grille en polysilicium ou des espaceurs du transistor FinFET : arrêt ultra-sélectif sur couche sous-jacente ultrafine de SiO_2 ($< 1 \text{ nm}$)

La réalisation de la grille d'un transistor en approche « gate-last » ou « remplacement gate » (cf. figure 1.12) consiste, comme son nom l'indique, à créer la grille à la fin du procédé par une méthode de dépôts de couches successifs, ce qui permet d'avoir un meilleur contrôle de la taille du transistor. Dans ce cas, on commence par créer/déposer sur la couche d'oxyde (SiO_2 , HfSiON) une « fausse » grille en polysilicium qui laissera la place, une fois gravée, à la future grille du transistor. Cette fausse grille est utilisée lors des étapes de formation et implantation des sources et drains (épitaxie, dopage, siliciuration). Elle est ensuite retirée afin de pouvoir déposer les matériaux de la grille définitive (isolant et métaux) dans la cavité formée. La figure 1.12 représente l'étape de gravure de la « fausse » grille en polysilicium, lors de laquelle on doit arrêter la gravure sur la couche d'oxyde (SiO_2) ultramince ($< 1 \text{ nm}$) sans endommager la couche sous-jacente (le canal de silicium). Pour cela, les derniers nanomètres de silicium sont gravés en chimie chlorée (Cl_2/O_2) avant d'effectuer une dernière étape de surgravure en chimie HBr/O_2 . Cependant, de façon très similaire au cas des espaceurs nitrure du FDSOI, une couche mixte réactive SiBr_yO_x se forme systématiquement en surface du silicium. Comme illustré dans la figure 1.13, cette couche réactive SiBr_yO_x initialement formée à la surface du polysilicium est transférée à travers l'oxyde jusqu'au canal lors de l'atterrissage du plasma sur la couche d'oxyde ultramince. Après avoir retiré cette couche oxydée en solution

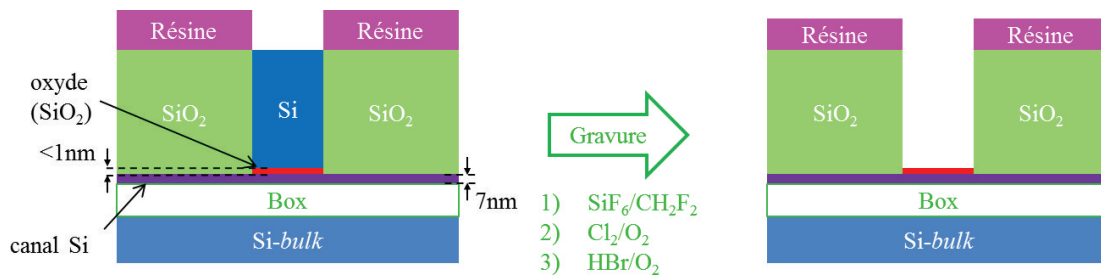


FIGURE 1.12 – Schéma de l'étape de gravure de la « fausse » grille en polysilicium d'un transistor en approche « gate-last ». La gravure doit s'arrêter sur une couche d'oxyde (SiO_2) ultramince ($< 1 \text{ nm}$) sans endommager la couche de silicium sous-jacente (canal). Les derniers nanomètres de silicium sont gravés en chimie chlorée (Cl_2/O_2) avant d'effectuer une étape de sur-gravure en chimie HBr/O_2 .

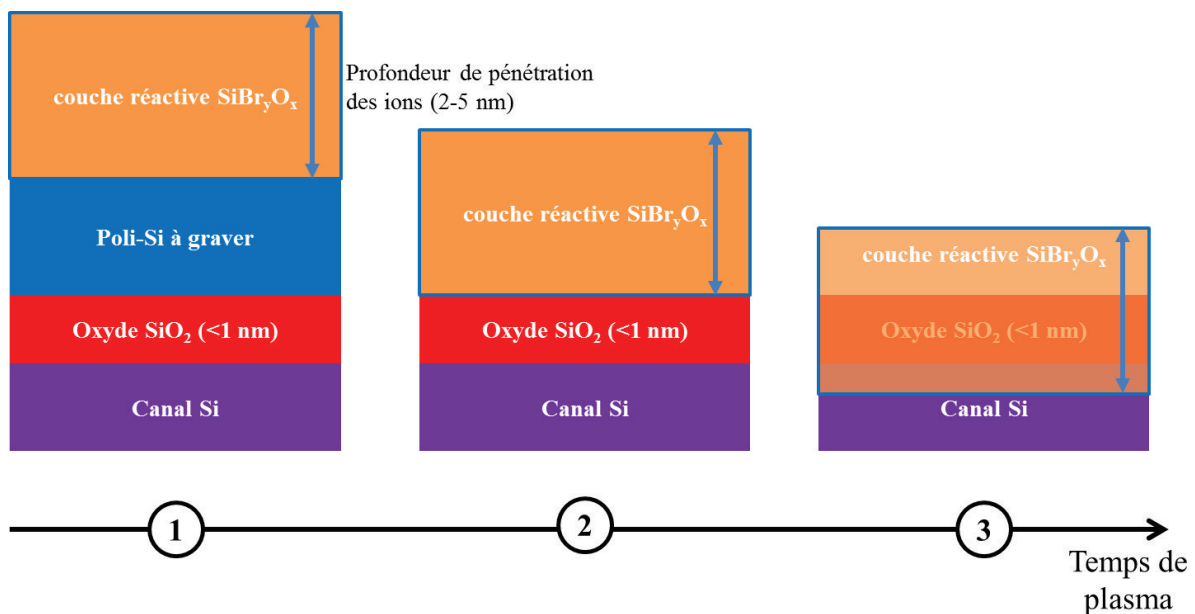


FIGURE 1.13 – Diffusion de la couche mixte réactive SiBr_yO_x dans l'empilement sous-jacent au cours de la dernière étape de sur-gravure du polysilicium en chimie HBr/O_2 . (1) La gravure est en cours et il reste encore du silicium à graver ; la couche réactive SiBr_yO_x progresse dans le matériau et garde une épaisseur constante dépendant des conditions plasmas. (2) La couche réactive SiBr_yO_x atteint l'oxyde de grille. (3) La couche réactive SiBr_yO_x traverse l'oxyde (car elle est plus épaisse que ce dernier) et atteint le canal de silicium cristallin qui est alors oxydé : après avoir retiré cette couche oxydée en solution HF , une importante consommation de silicium est constatée.

HF, une importante consommation de silicium est possible. Cet exemple illustre les limites des technologies plasmas actuelles pour la gravure de couches ultraminces avec arrêt ultra-sélectif sur une couche sous-jacente d'épaisseur sub-nanométrique. On voit que le fait d'avoir une couche mixte réactive SiBr_yO_x de plusieurs nanomètres pose problème, même si on parvient à arrêter la gravure au niveau de la couche sous-jacente (l'oxyde). En effet, si cette couche réactive est plus épaisse que la couche d'oxyde elle-même ($< 1 \text{ nm}$), il y aura oxydation du canal de silicium cristallin en-dessous.

De façon très similaire, lors de la gravure 3D des espaceurs (de quelques nanomètres d'épaisseur) du transistor FinFET, il faut être en mesure d'arrêter la gravure de l'espaceur sur le masque dur de la grille (SiO_2) et sur l'oxyde (HfO_2) du sommet du *Fin*. En réalité, comme pour les transistors FDSOI, l'oxyde est souvent constitué d'un matériau *high-k* (HfO_2) de quelques nanomètres déposé sur une couche ultrafine de SiO_2 ($< 1 \text{ nm}$) sur lequel la gravure doit s'arrêter. Il faut donc, ici encore, éviter l'oxydation du canal de silicium (cf. figure 1.14). Les espaceurs nitrure (Si_3N_4) cités précédemment sont utilisés dans toutes les technologies de transistors : CMOS planaire, CMOS sur FDSOI ou FinFET. De même, lors d'une autre étape, il faut pouvoir arrêter la gravure de la grille (polysilicium, métal, *high-k*) au sommet du *Fin* sans passer à travers cette même couche SiO_2 ultramince ($< 1 \text{ nm}$), sous peine d'endommager le canal de silicium et de modifier les propriétés électriques du transistor. Dans cet exemple encore, il faut éviter tout phénomène de « silicon recess » ou consommation de silicium.

Pour conclure, ces exemples résument deux types de situations dans lesquelles la gravure plasma doit être contrôlée avec une précision sub-nanométrique :

- lorsque la gravure d'une couche mince (Si_3N_4 , HfO_2 , polysilicium) doit s'arrêter ultra-sélectivement sur un autre film ultramince $< 1 \text{ nm}$ (canal de silicium cristallin ou couche d'arrêt SiO_2) dans un composant planaire
- lorsqu'un matériau ultramince (espaceur nitrure, polysilicium de grille) doit être retiré avec précision lors de la fabrication d'une structure 3D. Ceci nécessite en effet de développer des procédés qui présenteront des temps de sur-gravure très longs (typiquement lors de la gravure d'un espaceur nitrure sur transistors FinFETs, les temps de sur-gravure peuvent être de 200 à 400 % du temps de gravure principal).

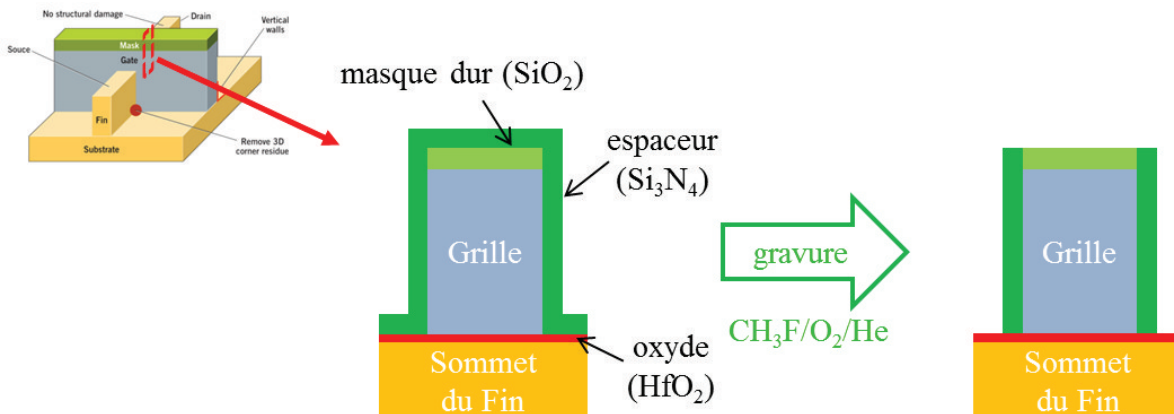


FIGURE 1.14 – Étape de gravure des espaceurs (Si_3N_4) du transistor FinFET, lors de laquelle il faut pouvoir arrêter la gravure de l'espaceur sur le masque dur (SiO_2) de la grille sous-jacente, ainsi que sur l'oxyde (HfO_2) du sommet du *Fin*.

Dans la plupart des procédés CW-ICP, la gravure est accompagnée de la création d'une couche mixte réactive induite par bombardement ionique énergétique (20 – 200 eV), pouvant atteindre 2 nm à 10 nm d'épaisseur. Dans les deux situations citées précédemment, la formation d'une telle couche réactive empêchera de contrôler précisément l'arrêt de la gravure. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles technologies plasma permettant de limiter la formation de ces couches réactives et maintenir leur épaisseur en dessous du nanomètre, tout en conservant des taux de gravure et une uniformité acceptables.

1.3.3 Les nouvelles technologies plasma envisagées

La gravure par couche atomique (ALE)

La gravure par couche atomique (ou ALE pour Atomic Layer Etching en anglais) est plus un concept qu'une technologie plasma. Elle consiste à alterner plusieurs étapes de procédés (dépôt/passivation, purge, gravure plasma/humide) afin de ne pouvoir retirer que la couche atomique supérieure d'un substrat. Cette séquence d'étapes (ou cycle) est répétée plusieurs fois lors d'un procédé afin de contrôler parfaitement la gravure d'un matériau donné.

La gravure monocouche par monocouche a été démontrée dans les années 90 sur un semi-conducteur III-V GaAs en utilisant des gaz Cl_2/Cl et un bombardement d'ions Ar^+ basse énergie (40 eV) [Meguro 90, Aoyagi 92]. En revanche, la gravure monocouche du silicium s'est avérée beaucoup plus compliquée. En effet, la présence d'oxygène dans la chambre (parois du réacteur, oxyde natif du silicium), même en faible quantité, mène à la formation d'îlots d'oxyde, ce qui provoque une gravure de moins d'une monocouche par cycle et l'apparition de surfaces rugueuses. Des études menées sur le sujet durant ces dernières décennies [Horiike 90, Yamamoto 93] reposent sur le principe schématisé sur la figure 1.15. La première étape consiste à recouvrir/passiver la surface du silicium avec des atomes de chlore en utilisant un gaz de Cl_2 et/ou une source de radicaux Cl. Cette étape sert à fragiliser la surface. Le chlore peut facilement chemisorber sur le substrat de silicium et former une monocouche de chlore au-dessus de la couche atomique supérieure de silicium. Cependant, la probabilité de réactions de surface générant des produits volatils chlorés SiCl_x est extrêmement faible puisque la gravure spontanée du silicium par les radicaux Cl (resp. le dichlore) est négligeable (resp. nulle) [Szabó 94]. Ces réactions de gravure peuvent être provoquées par un bombardement d'ions énergétiques, généralement chimiquement neutres. Ceci est effectué en utilisant

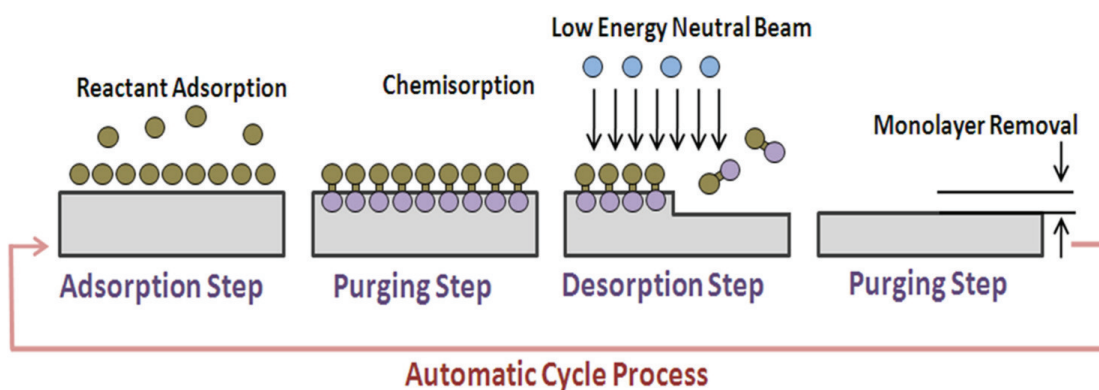


FIGURE 1.15 – Principe de l'ALE [Kim 13].

un plasma d'argon lors de la troisième étape, la seconde étape consistant simplement à purger le gaz dans la chambre afin qu'il n'y ait plus aucun atome de chlore (autre que liés à la surface) ou de produit de gravure éventuel dans la phase gazeuse. Pour la troisième étape en plasma d'argon, il faut utiliser de très faibles énergies ioniques pour éviter d'endommager les couches sous-jacentes (25 eV). La quatrième étape consiste à purger une nouvelle fois le système afin qu'aucun produit de gravure ne puisse se redéposer sur le substrat une fois la monocouche enlevée.

Des simulations de dynamique moléculaire ont montré que ce concept pouvait fonctionner [Athavale 95]. Expérimentalement, il est souvent impossible d'endommager uniquement la première couche atomique, mais le problème principal réside surtout dans les vitesses de gravure atteintes qui sont extrêmement faibles. En effet, au regard des technologies nécessaires et des énergies ioniques mises en jeu, chaque étape prend un temps considérable. Par exemple, l'étape de gravure/désorption en plasma d'argon nécessite une centaine de secondes [Kim 13]. Ainsi, un cycle complet prend plusieurs minutes. De plus, pour un procédé de gravure complet, il faut souvent répéter ce cycle plusieurs fois (de 10 à 100 fois). On comprend donc qu'un tel concept est difficilement transférable à un procédé de gravure industriel, qui doit avoir des rendements de fabrication de transistors élevés et donc des temps de gravure beaucoup plus courts.

En somme, il n'existe à l'heure actuelle toujours pas de vrais procédés de gravure par couche atomique caractérisés par des vitesses de gravure raisonnables. Il faut donc trouver d'autres concepts ou technologies plasma pouvant être en mesure de graver les couches de matériaux ultraminces des transistors de demain.

Les plasmas pulsés

Les plasmas pulsés ont d'abord été étudiés dans les années 90 dans le but de réduire les effets de charge qui se développent au fond des motifs lors de la gravure des grilles de transistor, ou plus généralement lors de n'importe quel procédé plasma. Concernant la structure et l'équilibre de la décharge plasma, il a été montré que les plasmas pulsés sont caractérisés par :

- une réduction de la température électronique T_e et de la densité électronique n_e [Samukawa 94a, Samukawa 94b, Yokozawa 96]
- un contrôle plus flexible de la fonction de distribution en énergie des ions et une réduction de l'énergie moyenne des ions [Samukawa 96]
- une diminution des rayonnements UV et VUV émis par le plasma [Okigawa 03]

Plus récemment, des études sur les plasmas ICP pulsés ont été relancées au LTM pour tenter de pallier les limites des plasmas CW-ICP utilisés pour la gravure des transistors avancés développés dans l'industrie. Ces travaux ont montré, entre autres, que la modulation du plasma en impulsions courtes permet de :

- réduire les effets de charge au fond des motifs de gravure [Ahn 96, Yokozawa 96, Samukawa 96]
- réduire l'oxydation (et la consommation) du silicium à travers une couche ultramince de SiO_2 [Petit-Etienne 10]
- améliorer la sélectivité de gravure du silicium par rapport à un masque de SiO_2 [Haass 12]
- minimiser les dégâts induits par la gravure dans les couches ultraminces [Bodart 12]
- réduire les rugosités de bord de ligne des grilles de transistors par pré-traitements plasma HBr [Brihoum 13a]

- minimiser la consommation de silicium dans les zones sources/drains des transistors FDSOI lors de la gravure des espaceurs nitrure Si_3N_4 [Blanc 14]

Pour comprendre pourquoi ces plasmas pulsés sont si intéressants, il faut d'abord comprendre quel est l'impact de la modulation de puissance sur le plasma lui-même.

Principe

Lors de la modulation du plasma en impulsions courtes, la puissance RF source est allumée et éteinte successivement à une fréquence $f = \frac{1}{t_{ON} + t_{OFF}}$ de l'ordre du kilohertz (cf. figure 1.16). Le rapport cyclique (ou *DC* pour Duty Cycle en anglais) correspond au rapport entre le temps ON de la puissance RF et la durée totale de l'impulsion : $DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}$. En pulsant le plasma, on a ainsi accès à deux paramètres opératoires supplémentaires sans modification technologique majeure du réacteur ICP : la fréquence f et le rapport de cycle *DC*. Pour les procédés de gravure, l'intérêt des plasmas pulsés réside dans la modulation de la température électronique T_e et des densités ioniques n_i^+ pendant les périodes ON et OFF du plasma. Comme illustré dans la figure 1.17, T_e évolue sur des échelles de temps d'environ 10 μs , ce qui est beaucoup plus rapide que la durée d'une impulsion (typiquement de l'ordre de 1 ms à 1 kHz). De ce fait, la température électronique est quasi-nulle pendant le temps OFF du cycle. La densité d'ions évolue elle plus lentement sur des échelles de temps allant de 50 à 500 μs . La modulation rapide de T_e (et donc du potentiel plasma) dans les périodes ON et OFF entraîne une modulation de l'énergie des ions bombardant le substrat. Comme le montre la figure 1.17, le flux d'ions encore présent pendant le temps OFF bombarde le substrat avec une faible énergie, diminuant ainsi les dommages créés dans les couches minces par les ions. L'énergie moyenne des ions peut ainsi être inférieure à 15 eV, ce qui n'est pas possible avec les procédés de gravure plasma CW-ICP standards. Ces ions de faible énergie peuvent également participer à la réduction des effets de charge [Hwang 98], de même que les éventuels ions négatifs atteignant les surfaces pendant la post-décharge. La modulation rapide de T_e influe également sur la production de radicaux neutres. Contrairement aux espèces chargées, les densités de radicaux évoluent sur des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde ; ainsi, travailler à des fréquences supérieures à 1 kHz permet d'obtenir des densités de radicaux quasi-constantes sur l'ensemble du cycle [Bodart 11]. Cependant, dans le cas d'un plasma de chlore par exemple, les radicaux Cl sont principalement créés par dissociation des molécules Cl_2 lors de collisions inélastiques avec les électrons du plasma ($e + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl} + e$). De ce fait, les radicaux Cl ne sont produits que pendant le temps ON du cycle alors que leur

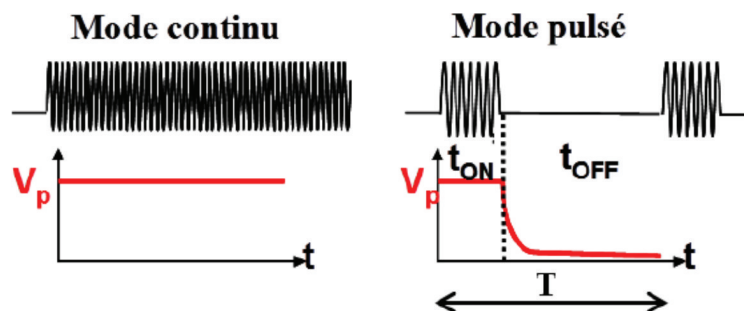


FIGURE 1.16 – Schéma de principe de la modulation du plasma en impulsion. V_p désigne le potentiel plasma régnant au sein du réacteur.

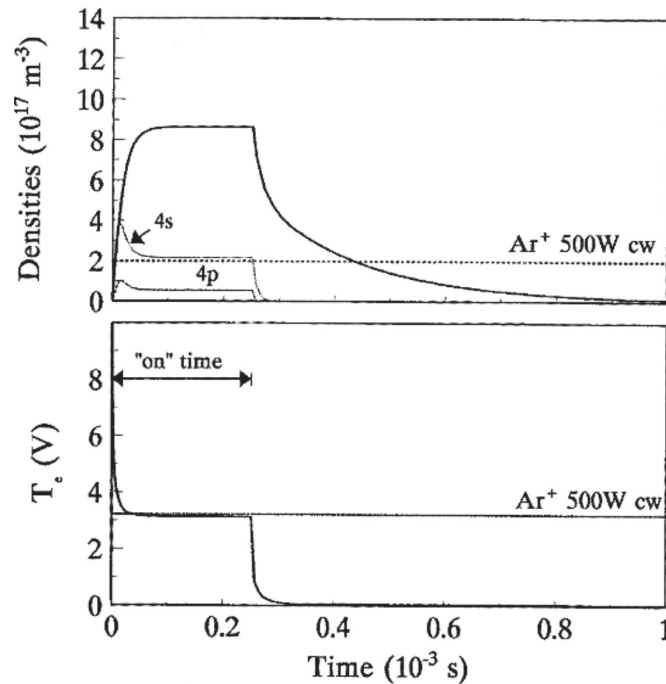


FIGURE 1.17 – Évolution des grandeurs physiques d'un plasma d'argon (densité d'ions et température électronique) lors d'une impulsion de 1 ms [Lieberman 96].

recombinaison sur les parois du réacteur ne cesse jamais ($2\text{Cl} + \text{parois} \rightarrow \text{Cl}_2$). Pour des fréquences supérieures à 1 kHz, la densité de radicaux sera donc directement proportionnelle au rapport cyclique DC [Bodart 11]. Plus le rapport cyclique sera faible et plus la densité de radicaux dans le plasma sera faible. On a donc à notre disposition la possibilité de moduler la concentration de radicaux dans le plasma en jouant simplement sur le rapport cyclique.

Application d'une puissance de polarisation

Lors d'un procédé de gravure plasma, le substrat est presque toujours polarisé afin de contrôler l'énergie des ions et rendre la gravure plus directionnelle. La puissance de polarisation du substrat peut être elle aussi pulsée, de façon synchronisée ou non avec la modulation de la puissance RF source. Différents modes de modulation existent et sont illustrés dans la figure 1.18. Lorsque les deux puissances sont modulées avec la même fréquence et le même rapport cyclique, on parle de mode « pulsé synchronisé ». Le temps ON de la puissance de polarisation peut être différent du temps ON de la puissance source : il peut par exemple être plus court et décalé avec un léger délai. On appelle ce mode de modulation « pulsé décalé » (embedded pulse). Il est également possible de ne pulser que la puissance de polarisation (et maintenir la puissance RF source continue) afin de conserver une densité d'ions constante et de ne moduler que l'énergie des ions (on a alors forcément $E_{ion} \geq 15 \text{ eV}$). On parle de mode « bias pulsé ». Dans ce cas, lorsque le substrat est polarisé, les ions sont accélérés et le bombardement ionique est énergétique. Au contraire, lorsque la puissance de polarisation est coupée, les ions ont une énergie correspondant à la chute de tension dans la gaine sans polarisation ($\sim 15 \text{ eV}$).

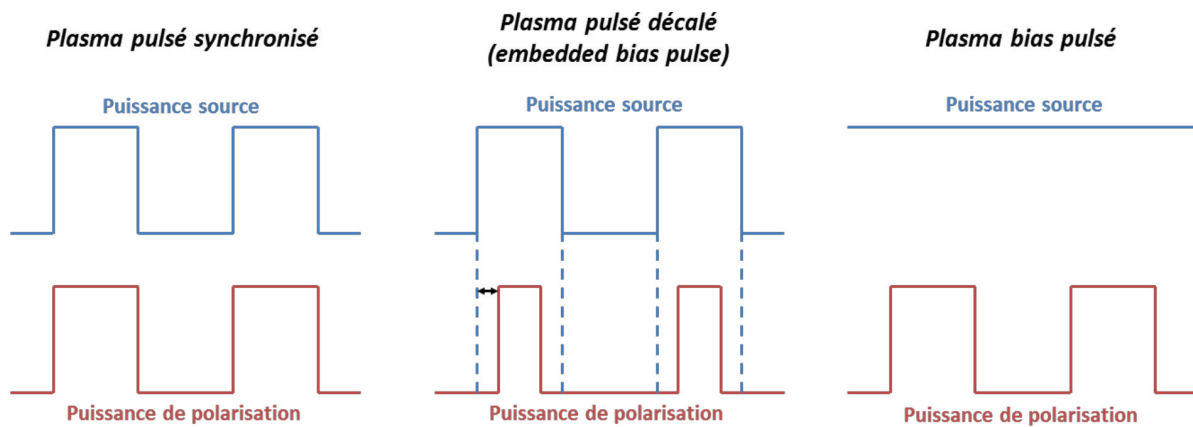


FIGURE 1.18 – Différents modes de pulsation plasma.

Propriétés des plasmas synchronisés pulsés et *bias* pulsés

Pour conclure, pulser le plasma en mode synchronisé permet d'avoir accès à deux propriétés particulièrement intéressantes pour les procédés de gravure de couches ultraminces. D'une part, et comme illustré dans la figure 1.19, les plasmas synchronisés pulsés sont caractérisés par une distribution en énergie bimodale et une énergie en moyenne plus basse (5 – 10 eV) qu'en mode continu (15 – 20 eV), lorsqu'aucune puissance *bias* n'est appliquée au substrat. Cette réduction de l'énergie de bombardement ionique pourrait permettre de réduire les dommages induits par plasma et donc l'épaisseur des couches mixtes réactives formées lors de la gravure de films ultraminces. D'autre part, la chimie des plasmas synchronisés pulsés

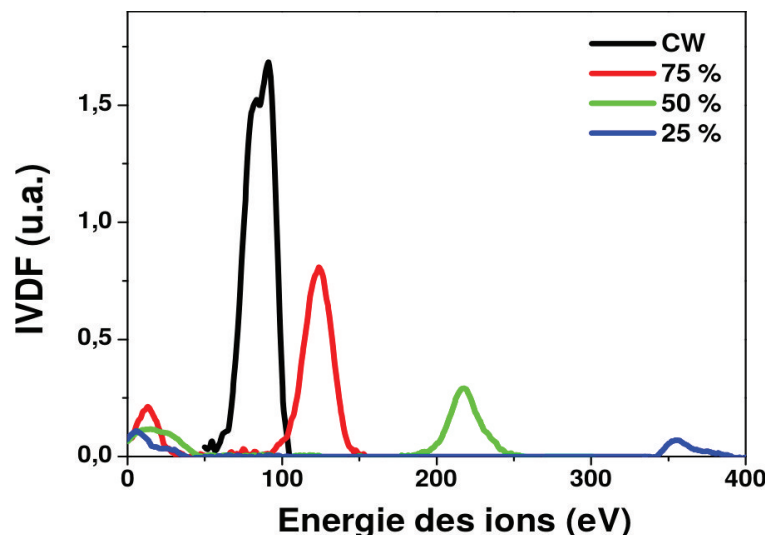


FIGURE 1.19 – Distribution en énergie des ions pour un plasma $\text{Cl}_2/\text{SiCl}_4$ dans un réacteur ICP pour différents rapports de cycle. La puissance source est de 750 W_s , la puissance *bias* de 30 W_b et la pression au sein du réacteur de 10 mTorr. Le cas de référence CW correspond au cas continu, les autres correspondent au cas synchronisé pulsé [Brihoum 13b].

peut également être contrôlée en jouant sur le rapport de cycle DC , comme le montre la figure 1.20. Cette dernière propriété est intéressante pour modifier la réactivité des procédés de gravure. En effet, une diminution de la quantité de radicaux pourrait diminuer la vitesse de gravure globale et permettre d'avoir un meilleur contrôle sur la gravure. De même, générer plus d'espèces moléculaires que ioniques dans le plasma pourrait minimiser les taux de gravure (par fractionnement de l'énergie cinétique des ions incidents à l'impact) et engendrer moins de dommages surfaciques ou de diffusion des espèces au sein du matériau.

Pulser le plasma en mode *bias* pulsé permet de moduler l'énergie des ions, via le rapport de cycle DC , en modifiant la proportion d'ions peu énergétiques (temps OFF : $E_{ion} = eV_{plasma}$) par rapport à celle des ions énergétiques (temps OFF : $E_{ion} = e(V_{plasma} - V_{bias})$). Comme la source plasma reste toujours allumée, la chimie du plasma n'est en principe pas modifiée au cours du temps et le flux d'ions reste élevé. Ainsi, ces plasmas sont également caractérisés par une distribution en énergie bimodale (cf. figure 1.21) mais l'énergie moyenne des ions ne peut être inférieure au potentiel plasma. Cette modulation de l'énergie de bombardement ionique pourrait permettre de mieux contrôler les dommages induits par plasma, et donc l'épaisseur des couches mixtes réactives formées lors de la gravure de films ultraminces, ainsi que les vitesses de gravure.

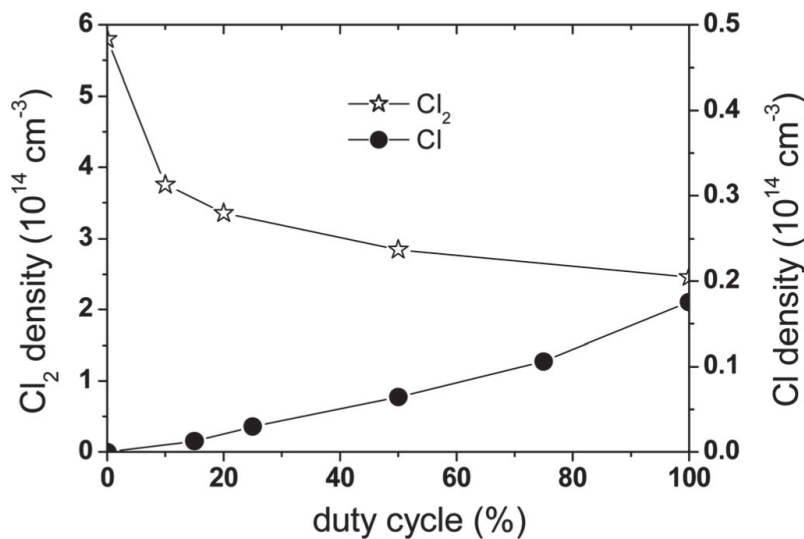


FIGURE 1.20 – Densité de neutres Cl_2 et de radicaux Cl en fonction du rapport de cycle dans un plasma ICP de chlore synchronisé pulsé à 1 kHz, 20 mTorr et 800 W_s [Bodart 11].

Les plasmas à basse température électronique

Les plasmas à basse température électronique T_e constituent une technologie plus récente, notamment développée puis commercialisée par la société TEL (Tokyo Electron Limited) dans les années 2010. Différents types de source existent. L'une d'entre elles consiste à placer dans un plasma ICP classique une grille polarisée négativement [Ikada 04] ou à un potentiel constant [Bai 07], séparant la chambre en deux régions différentes : une région I où le plasma est généré et une région II de diffusion où le substrat est placé (cf. figure 1.22). La grille est située à quelques centimètres au-dessus du substrat et sa présence diminue la température

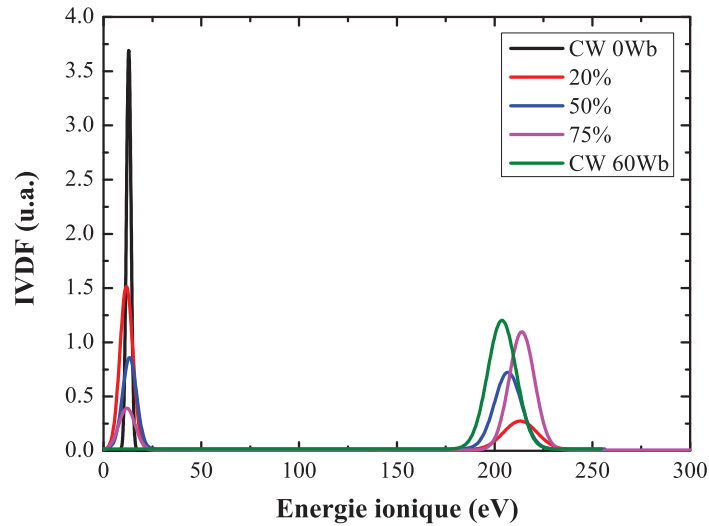


FIGURE 1.21 – Distribution en énergie des ions dans un plasma ICP Cl_2 (20 mTorr, 600 W_s) pour différents rapports de cycle. Les cas de référence CW (0 W_b et 60 W_b) correspondent au cas continu sans et avec *bias*, les autres correspondent au cas *bias* pulsé [Mourey 16].

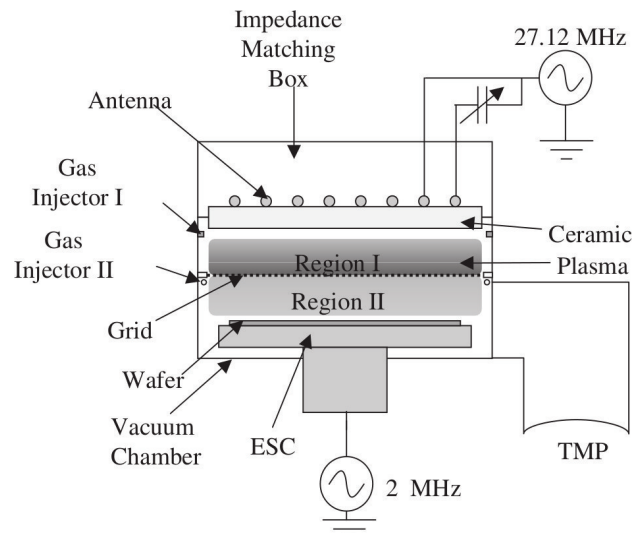


FIGURE 1.22 – Schéma d'un réacteur plasma à basse température électronique T_e [Bai 07].

électronique sous la grille (région II). En effet, les électrons générés dans la région I diffusent dans la région II et obtiennent l'énergie imposée par la différence de potentiel entre la grille et le potentiel plasma dans la région II. Dans cette région, les électrons perdent leur énergie par collisions inélastiques alors que ceux de forte énergie s'échappent rapidement du réacteur par les parois. Ainsi, la température électronique est basse dans la zone de diffusion (région II) [Hong 99] et peut même être modulée (tout comme la densité des électrons) par la polarisation de la grille [Ikada 04], comme le montre la figure 1.23. On peut obtenir une température électronique inférieure à 1 eV, ce qui est deux à trois fois inférieur aux températures électroniques dans les plasmas ICP classiques ($T_e > 2$ eV pour un plasma d'argon à 15 mTorr [Lieberman 05]). Cette technologie permet ainsi de générer de fortes densités de radicaux et des ions de très basses énergies, bien inférieures au potentiel plasma dans les décharges CW-ICP classiques (15 eV). On obtient des énergies ioniques de l'ordre de 5 eV voire moins, ce qui permet de diminuer considérablement les vitesses de gravure et minimiser les dommages surfaciques induits par le plasma dans le matériau. Tout comme les plasmas pulsés, cette technologie pourrait donc être une solution potentielle pour la gravure des transistors avancés. Cependant, ces sources basse T_e présentent quelques désavantages : un dépôt possible des ions de basse énergie en chimies polymérisantes, un bombardement ionique à large distribution angulaire causant une perte de contrôle d'anisotropie ainsi qu'une faible uniformité de gravure.

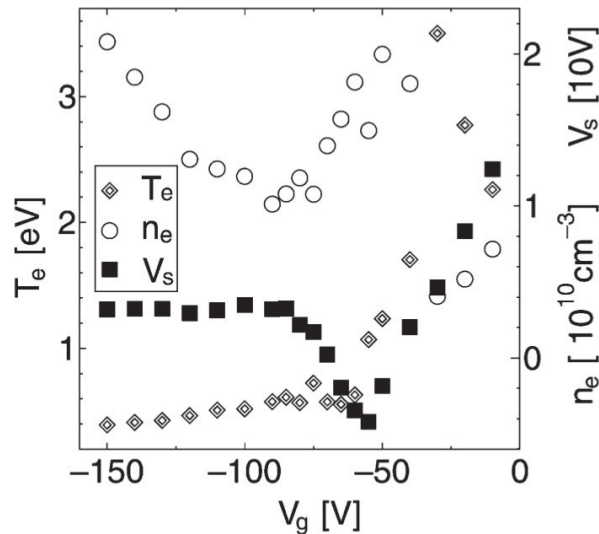


FIGURE 1.23 – Température électronique T_e et densité électronique n_e en fonction de la polarisation de la grille V_g dans la région II du réacteur [Ikada 04].

Pour conclure cette section, plusieurs technologies plasmas (plasmas pulsés ou basse T_e) semblent prometteuses pour réussir à graver des empilements de matériaux ultraminces dans les transistors avancés (FDSOI, FinFETs). Cependant, de nombreuses questions se posent. Quelle est la meilleure candidate et pour quel procédé de gravure ? Quelles sont les avantages et les limites de chacune de ces technologies ? Quels paramètres plasma (énergie ionique, flux ionique, flux de neutres, etc.) influent le plus sur la gravure d'un matériau ? Afin de répondre à ces questions, il convient d'étudier et comprendre les mécanismes de gravure et

d'endommagement surfacique induits par le plasma dans ces différents procédés. L'approche empirique et la caractérisation expérimentale des interactions plasma-matériau n'étant pas toujours aisée, les simulations atomistiques de dynamique moléculaire (MD) peuvent aider au développement de ces nouveaux procédés.

1.4 La Dynamique Moléculaire (MD) comme support au développement de procédés

L'interaction plasma-surface constitue une problématique majeure pour la gravure des semi-conducteurs dans le domaine de la microélectronique. Il est difficile d'étudier expérimentalement les processus réactionnels de surface car ceux-ci sont issus de mécanismes se produisant à l'échelle atomique. Ainsi, les procédés industriels sont souvent établis à partir de constatations empiriques et non d'une compréhension approfondie des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. De nombreux paramètres opératoires sont accessibles à l'expérimentateur ou à l'ingénieur salle blanche (chimie du gaz, puissance source W_s , puissance *bias* W_b , la pression p au sein du réacteur, etc.), ce qui donne plus de 10^9 combinaisons expérimentales possibles pour un même procédé. Chacune de ces conditions opératoires influe séparément (ou en synergie avec les autres) sur la gravure du substrat et sur son état de surface (épaisseur de la couche mixte réactive e_{SiClx} , amorphisation de la surface $e_{amorphe}$, taux de gravure du substrat EY , etc.), résultats analysables par différentes techniques de caractérisation de surface. L'expérimentateur peut ainsi essayer de corrélérer certains paramètres opératoires à des résultats de gravure. Cependant, la tâche n'est pas aisée car ces résultats sont directement liés aux paramètres plasma (le rapport du flux de neutres sur flux d'ions Γ , l'énergie des ions E_{ion} , le taux de dissociation des neutres α_n , la composition ionique α_i , etc.) qui sont eux même corrélés aux conditions expérimentales. Des diagnostics plasmas permettent de faire le lien entre conditions opératoires et paramètres plasma mais rien ne permet de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu à l'échelle atomique. On comprend alors qu'il est difficile de développer des procédés de gravure de manière purement empirique, d'autant plus que les paramètres opératoires sont toujours plus nombreux avec les nouvelles technologies plasmas développées.

Les simulations numériques atomistiques - de type dynamique moléculaire (MD) - constituent des méthodes naturelles pour analyser ce type d'interactions car elles fournissent, à l'échelle de l'atome, un aperçu des mécanismes réactionnels à l'interface entre le plasma et le substrat. De telles simulations ne prétendent pas complètement expliquer les observations expérimentales, ni remplacer le développement empirique de procédés de gravure. Elles constituent néanmoins un outil/support très utile dans la recherche et le développement de nouveaux procédés plasmas. En outre, comme le montre la figure 1.24, les simulations MD peuvent fournir le lien manquant pour corrélérer directement paramètres plasmas et résultats de gravure (modifications structurelles ou chimiques des surfaces).

Afin de comprendre les mécanismes ayant lieu à l'interface plasma-surface, des simulations MD ont été réalisées en cours des dernières décennies pour étudier des matériaux et des chimies plasma différentes [Stillinger 85, Tersoff 88, Beardmore 94, Abrams 99, Vach 06, Brulin 06, Graves 09, Ning 10, Le 14]. Les potentiels interatomiques gouvernant les simulations MD dépendant de manière complexe de la nature chimique du système étudié (Si-Cl, Si-C-F ou Si-C-H par exemple), il a fallu pour cette thèse se limiter à un système chimique donné. Le choix s'est porté sur les interactions de type Si-Cl et ce pour plusieurs raisons. Tout

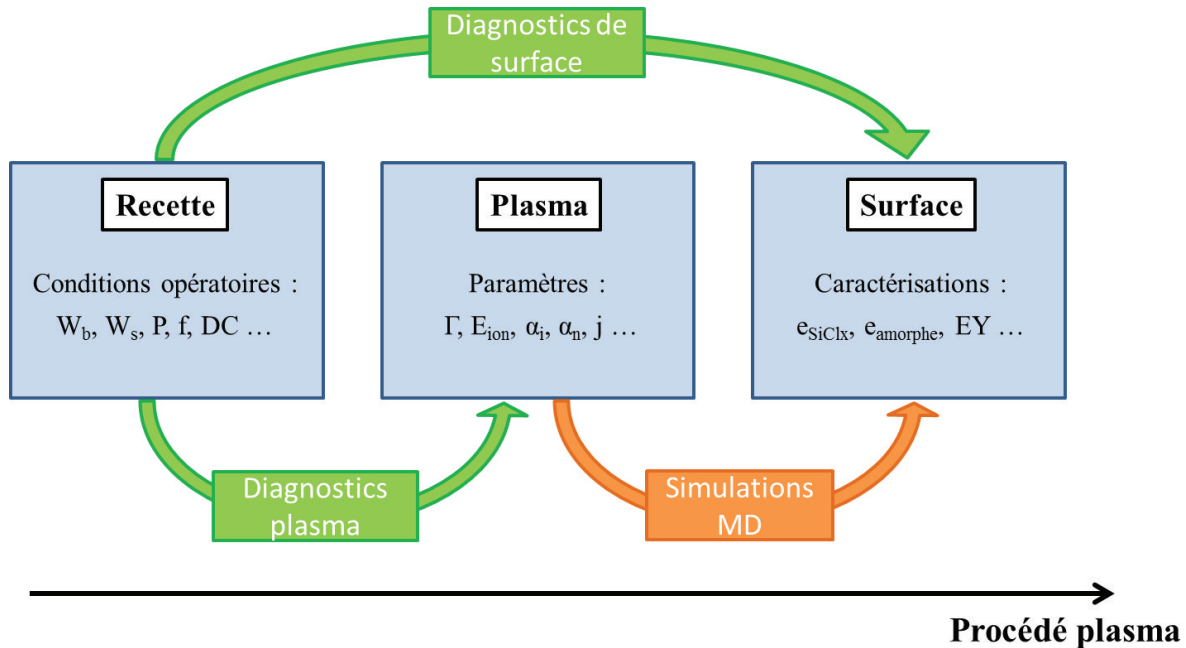


FIGURE 1.24 – Illustration des différents jeux de paramètres mis en jeu dans l’interaction plasma-surface au cours d’un procédé. Les liens verts représentent les informations/rerelations accessibles expérimentalement (par diagnostics plasma ou de surface), le lien orange représente l’apport/utilité des simulations atomistiques dans la compréhension de ces mécanismes d’interaction.

d’abord, les interactions entre plasmas chlorés et silicium sont un « cas d’école » bien connu pour lequel de nombreux résultats expérimentaux (provenant aussi bien de diagnostics plasma que de caractérisations de surface post-gravure) sont disponibles, notamment au sein du LTM [Bodart 12, Brihoum 13a, Mourey 16]. De plus, comme détaillé dans la section 1.3.2, plusieurs étapes de gravure dans la fabrication des transistors avancés ont lieu en chimie chlorée ou halogénée sur silicium : diélectriques HfO_2 en chimie $\text{BCl}_3/\text{SiCl}_4$ [Bodart 12] ou espaceurs SiN en chimie $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ [Blanc 14] dans les transistors FDSOI, grilles de polysilicium en chimie Cl_2/O_2 puis HBr/O_2 dans les approches « gate-last ». Bien que le cas d’école Si-Cl ne puisse fournir d’informations quantitatives sur des systèmes chimiques différents ou plus complexes, il peut permettre de dégager des tendances qualitatives et d’évaluer l’influence de paramètres plasma (ou opératoires) clés dans les nouvelles technologies plasma envisagées/étudiées. Enfin, ce choix a également été motivé par l’existence de potentiels MD Si-Cl déjà existants, améliorés et validés expérimentalement par le passé pour modéliser ce type d’interactions [Feil 93, Feil 95, Barone 96, Helmer 98b, Ohta 01, Humbird 04b, Iwakawa 08, Ohta 09, Graves 09].

1.5 Contexte et objectif de la thèse

Ce travail de thèse aborde la problématique de la gravure de matériaux ultraminces pour la réalisation de nouvelles générations de transistors (FDSOI, FinFET) dans les dispositifs

nanoélectroniques avancés. Pour assister le développement de nouveaux procédés de gravure, des simulations de Dynamique Moléculaire (MD) ont été développées pour étudier l'influence de nouvelles technologies plasma (plasmas pulsés, plasma basse T_e , gaz pulsés) sur les interactions entre couches de silicium ultraminces et plasmas chlorés. Les principes fondamentaux de ces simulations et les techniques numériques adoptées au cas des interactions Si-Cl sont détaillés dans le chapitre 2. Afin de pouvoir corréler résultats de gravure (expérimentaux ou numériques), paramètres plasmas et conditions opératoires, de nombreux diagnostics plasmas et caractérisations de surface ont été réalisés. Les techniques expérimentales ainsi que le réacteur plasma utilisés sont décrits dans le chapitre 3. Le chapitre 4 montre l'influence d'un bombardement purement ionique (ions Cl^+ ou Cl_2^+ entre 5 et 100 eV) sur la gravure et l'endommagement de couches de silicium ultraminces. La gravure plasma résultant d'une synergie entre bombardement ionique et radicaux plasma réactifs, le chapitre 5 met en avant les paramètres plasmas clés (énergie des ions, flux de neutres/ions, taux de dissociation du plasma) pour contrôler la gravure du silicium avec une précision nanométrique dans un procédé de gravure réel. Le chapitre 6 compare l'influence de trois types de plasmas chlorés (en mode continu sans *bias*, continu avec *bias* et *bias* pulsé) sur la gravure du silicium ; simulations MD et résultats expérimentaux sont confrontés pour des conditions plasma similaires. Le chapitre 7 présente enfin un concept de technologie plasma alternative - consistant à pulser différents gaz pour alterner différentes chimies/conditions plasma au cours d'un même procédé - qui pourrait permettre d'obtenir une gravure avec une précision nanométrique.

Chapitre 2

Simulations de dynamique moléculaire

Sommaire

2.1 Principes fondamentaux	32
2.1.1 Description classique du mouvement atomique	32
2.1.2 Le potentiel interatomique	33
2.1.3 La physique statistique	34
2.2 La dynamique moléculaire appliquée à la Gravure Ionique Réactive (GIR)	34
2.2.1 Modélisation des interactions plasma-surface	34
2.2.2 Intégration numérique	37
2.2.3 Cellule de simulation et conditions aux limites	38
2.2.4 Échelles de temps et de longueur	39
2.2.5 Contrôle thermique	40
2.2.6 Produits de gravure	41
2.3 Modélisation des interactions Si-Cl pour la gravure de films de silicium ultraminces	42
2.3.1 Choix du potentiel Si-Cl (Tersoff-Brenner)	42
2.3.2 Modélisation du substrat de silicium	44
2.3.3 Quels paramètres pour étudier la gravure du Si en plasma chloré?	45
2.3.4 Quelles grandeurs pour quantifier la modification structurale et chimique des surfaces?	47

L'interaction plasma-surface constitue une problématique majeure pour la gravure des semi-conducteurs dans le domaine de la microélectronique. Parce qu'il est difficile d'étudier expérimentalement les réactions de surface, les procédés industriels sont souvent établis à partir de constatations empiriques et non d'une compréhension approfondie des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. Les simulations atomistiques - de type dynamique moléculaire (MD) - constituent des méthodes naturelles pour analyser ces phénomènes car elles fournissent, à l'échelle de l'atome, un aperçu des mécanismes réactionnels à l'interface plasma-matériau. Bien que de telles simulations ne puissent complètement expliquer les observations

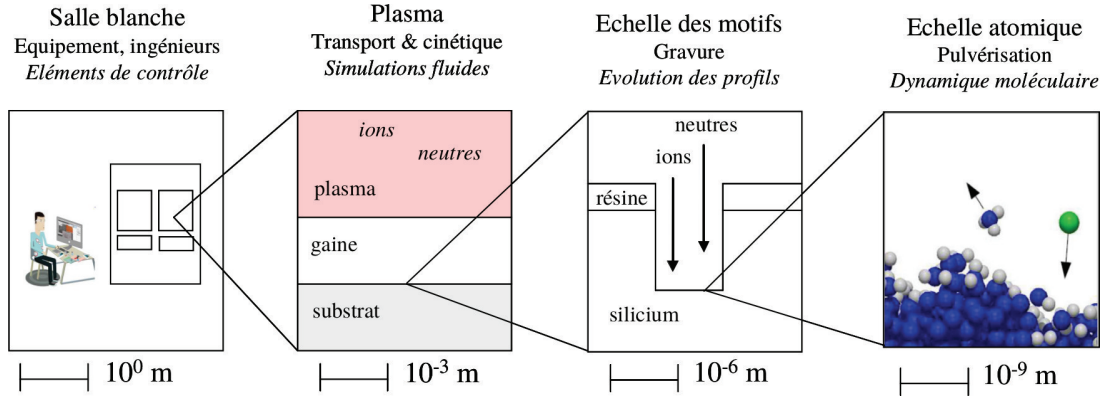


FIGURE 2.1 – Les procédés plasma : du réacteur industriel à l’échelle atomique [Humbird 04c].

empiriques, elles sont un outil très utile dans la recherche et le développement des procédés plasmas. Elles permettent par exemple d’étudier le rôle de l’énergie des ions dans la gravure des matériaux, ou de déterminer les relations entre les flux/énergie des espèces (ions, radicaux) bombardant le substrat et les modifications structurales/chimiques des surfaces bombardées. Ce chapitre aborde les principes fondamentaux de la Dynamique Moléculaire (MD), ainsi que les hypothèses et caractéristiques de ces simulations pour la modélisation des interactions plasma-surface. Il détaille ensuite les conditions numériques utilisées dans cette thèse, i.e. pour le cas particulier des interactions Si-Cl dans le cas de la gravure de couches de silicium ultraminces en plasma chloré.

2.1 Principes fondamentaux

2.1.1 Description classique du mouvement atomique

Les simulations MD sont un type de simulations résolvant les équations de la dynamique newtonienne pour un système de N particules en interaction. En pratique, cela revient à calculer à chaque pas de temps dt les positions r_i et vitesses v_i de N atomes en interaction. Considérant les atomes numériques comme des masses ponctuelles, les équations du mouvement appliquées aux atomes sont celles de la mécanique classique newtonienne. Ainsi, la MD ne fait qu’approximer le mouvement des atomes puisque ceux-ci obéissent en réalité à des lois quantiques dictées par l’équation de Schrödinger. De nombreux arguments justifient cette approximation classique (faible incertitude sur l’énergie d’un atome, longueur de De Broglie petite devant la distance interatomique) mais ne sont pas discutés ici pour des raisons de brièveté [Tolman 38, Helmer 98a].

Le système considéré étant isolé, l’énergie totale E est conservée au cours du temps. Celle-ci est égale à la somme de l’énergie cinétique E_c du système et d’une énergie potentielle U dépendant uniquement des positions atomiques :

$$E = \frac{1}{2} \sum \frac{p_i^2}{m_i} + U(r_i) \quad (2.1)$$

En appliquant la 1^{re} loi de Newton, on obtient pour chaque atome i :

$$-\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i \ddot{r}_i \quad \text{ou encore} \quad f_i = m_i a_i \quad (2.2)$$

où $f_i = -\partial U / \partial r_i$ représente la force exercée sur la particule i par les autres atomes du système. On a donc un système de N équations différentielles fortement couplées dans lequel U est presque toujours une fonction non linéaire des positions atomiques relatives. Contrairement aux méthodes Monte-Carlo, la MD est une technique déterministe i.e. pour une configuration initiale de vitesses et de positions, l'évolution temporelle du système est complètement déterminée.

2.1.2 Le potentiel interatomique

Comme le montre l'expression (2.2), le calcul des forces agissant sur chaque atome dépend essentiellement du potentiel interatomique U . Ainsi, le choix et la qualité du potentiel sont déterminants pour obtenir des résultats proches de la réalité, celui-ci étant différent pour chaque type d'interaction que l'on cherche à modéliser (Si-Cl, Si-C, Si-H, etc.).

Pourquoi un potentiel semi-empirique ?

Un système d'atomes est constitué de noyaux et d'électrons en interaction. Les noyaux, étant des particules massives, sont relativement bien décrits par la mécanique classique. En revanche, ce n'est pas le cas des électrons qui sont beaucoup plus légers. Dans un tel système, pour obtenir les positions et vitesses exactes de chaque atome dans le temps, il faudrait résoudre l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde totale. La complexité de ces équations et la quantité importante d'atomes dans le système (plusieurs milliers) rendent la résolution numérique inenvisageable car elle demanderait des moyens informatiques colossaux. À la place, la MD utilise l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle le mouvement du noyau et des électrons sont découplés, du fait de leur grande différence de masse [Born 27]. En comparant les échelles de temps associées au mouvement du noyau et des électrons, on peut considérer que ces derniers se déplacent et s'ajustent instantanément autour du noyau, formant ainsi un champ de potentiel autour de lui. La fonction d'onde totale peut donc être découplée en deux parties, l'une décrivant le noyau, l'autre les électrons (qui dépendent paramétriquement des coordonnées du noyau).

En pratique, plutôt que de résoudre l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux, on préfère utiliser la mécanique newtonienne, comme expliqué dans la section 2.1.1. De même, résoudre rigoureusement l'équation électronique est une tâche difficile et extrêmement coûteuse d'un point de vue numérique. Contrairement aux descriptions premiers principes (qui décrivent la structure électronique avec des approximations), l'approche traditionnelle vise à se débarrasser complètement des degrés de liberté électronique et à faire bouger les noyaux (atomes) selon un potentiel $U(r_i)$ dont la forme analytique a été spécifiée au préalable.

Construire un potentiel empirique requiert deux étapes importantes :

- sélectionner une forme analytique constituée d'un certain nombre de fonctions, dépendant de quantités géométriques telles que les distances ou les angles entre atomes, ou de variables intermédiaires comme la coordination atomique.
- trouver un jeu de paramètres correspondant à la forme analytique choisie et reproduisant le comportement du potentiel réel.

Les paramètres sont généralement choisis de façon à reproduire les caractéristiques du matériau (paramètres cristallins, énergies de cohésion, etc.) et afin que les énergies de création /destruction des liaisons chimiques concordent au maximum avec les données expérimentales et théoriques disponibles (cf. fonctionnelles de la densité DFT). La forme la plus générale d'un potentiel empirique est la somme :

$$U = U_0 + \sum_i U_1(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.3)$$

où U est une fonction des positions de N atomes. Cette décomposition représente le potentiel comme une somme d'énergies à N corps, où U_0 définit un potentiel de référence, U_1 décrit les interactions d'un atome singulier avec les champs externes ou les frontières du système, U_2 décrit les liaisons au premier ordre, U_3 la directionnalité des liaisons et les valences des atomes, etc. Pour que cette représentation soit utile, il est nécessaire que les composantes U_N convergent rapidement vers 0 lorsque N augmente. Le potentiel choisi dans ces simulations répond aux exigences demandées ; il est détaillé dans la section 2.3.1 et l'annexe A.

2.1.3 La physique statistique

Comme précisé en partie 2.1.1, les simulations MD calculent les positions et les vitesses des N atomes présents dans la cellule de simulation. Afin de convertir ces ensembles de données en informations sur la thermodynamique, la structure ou la composition du système, la physique statistique doit être utilisée. Les quantités physiques sont représentées par des moyennes sur une distribution de configurations, selon un ensemble statistique donné. Une trajectoire MD fournissant de telles configurations, la mesure d'une quantité physique est simplement obtenue en moyennant plusieurs valeurs instantanées durant la simulation.

2.2 La dynamique moléculaire appliquée à la Gravure Ionique Réactive (GIR)

2.2.1 Modélisation des interactions plasma-surface

Dans un plasma et donc dans nos simulations MD, deux types d'espèces doivent impacter le substrat : les ions (Cl^+ , Cl_2^+) et atomes ou molécules neutres (Cl , Cl_2). Dus à leurs charges positives et à la chute de potentiel dans la gaine du plasma, les ions sont accélérés perpendiculairement et de façon énergétique vers la surface du substrat. Les neutres, eux, sont insensibles à cette différence de potentiel ; ils arrivent par conséquent de façon isotrope sur la surface et leur énergie correspond à celle de l'agitation thermique ($\sim 0,026$ eV à 300 K). Simuler un bombardement plasma revient donc à impacter alternativement ces deux types d'espèces sur un substrat, lui-même modélisé par une cellule cristalline pouvant contenir quelques milliers d'atomes (cf. section 2.2.3).

Interactions ion/surface : simulation d'un impact ionique (énergétique et directionnel)

La position de départ de l'ion est choisie aléatoirement au-dessus de la surface du matériau, au-delà de la distance de coupure du potentiel (cf. schéma de la figure 2.2). Une vitesse v_{\perp}

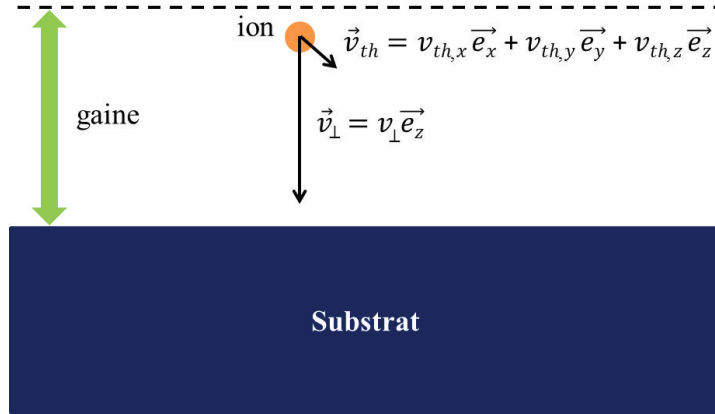


FIGURE 2.2 – Schéma représentant les différentes vitesses attribuées à un ion dans la gaine avant d'impacter la surface du substrat.

selon la direction $-z$ lui est donnée, dont la valeur dépend de l'énergie cinétique E_{ion} par la relation :

$$v_{\perp} = \sqrt{\frac{2E_{ion}}{m_{ion}}} \quad (2.4)$$

où m_{ion} est la masse de l'ion. Afin de modéliser d'éventuelles collisions dans la gaine, un vecteur vitesse v_{th} aléatoire en norme et en direction lui est également ajouté. Sa norme est choisie selon une distribution maxwellienne dont la vitesse la plus probable est :

$$\sqrt{\frac{2k_B T}{m_{ion}}} \quad (2.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température ambiante (300 K). La composante v_{th} n'a que peu d'influence sur la trajectoire de l'ion à partir du moment où celui-ci atteint une énergie de plusieurs électron-volts. En effet, l'angle de déviation maximal atteint lorsque le vecteur vitesse v_{th} est orthogonal à v_{\perp} est de $4,1^{\circ}$ à 5 eV contre $0,9^{\circ}$ à 100 eV. La trajectoire de l'ion et de l'ensemble des atomes du substrat est ensuite suivie pendant un temps t allant de 0,5 à 1 ps. Ce temps varie selon la nature chimique et l'énergie des espèces considérées. Il doit être suffisant pour que l'ion ait le temps de transférer son énergie cinétique aux atomes surfaciques et que la cascade collisionnelle puisse être entièrement capturée (cf. section 2.2.4). À la fin de la cascade collisionnelle, l'intégration numérique s'arrête et la configuration résultante est analysée pour extraire les informations statistiques désirées (produits de gravure, composition structurelle et chimique du matériau). Chaque impact ionique apportant un surplus d'énergie dans la cellule (chauffage), on vérifie ensuite la température de la cellule. Si celle-ci a varié de plus de 5 % à la fin de l'impact, on re-thermalise la cellule à 300 K pendant 0,5 ps avant l'impact suivant. La méthode appliquée pour la thermalisation de la cellule est détaillée en section 2.2.5. Soulignons enfin que les espèces énergétiques appelées « ions » dans ces simulations MD sont en fait considérées (et simulées) comme des neutres rapides et non comme des espèces réellement chargées. Cette approximation (nécessaire car les potentiels interatomiques utilisés ne contiennent pas de contribution de charges) est justifiée par le fait que les ions s'approchant d'une surface (semi-)conductrice sont généralement neutralisés par des mécanismes de type Auger à quelques angströms de la surface [Hagstrum 61, Helmer 98a].

Interactions neutre/surface : simulation de l'impact d'un neutre (thermique et isotrope)

La position de départ du neutre (atome ou molécule) est choisie aléatoirement au-dessus de la surface (au-delà de la distance de coupure du potentiel), tout comme sa trajectoire en direction de la surface. Sa vitesse v_{th} est choisie selon une distribution maxwellienne puisque les neutres ne sont soumis qu'à l'agitation thermique du plasma. Après insertion du neutre dans la cellule de simulation, l'intégration numérique est lancée et sa trajectoire est suivie pendant des boucles d'intégration de 50 fs. À la fin de chaque boucle, le code vérifie si une réaction de surface s'est produite (réflexion, formation d'une liaison chimique avec la surface, formation et désorption d'un produit volatile, etc.) :

- si le neutre s'est lié avec une autre espèce de la surface, il est conservé dans la cellule et l'impact est jugé comme terminé.
- si le neutre est réfléchi, il est retiré de la cellule et l'impact est terminé.
- si aucune réaction n'est détectée, le code continue à suivre la trajectoire du neutre (on recommence la boucle avec un pas de 50 fs supplémentaire) jusqu'à ce qu'une réaction soit détectée.

Tout comme dans le cas d'un impact ionique, on vérifie que la température de la cellule simulée n'a pas varié de plus de 5% à la fin de chaque impact. On vérifie également la présence éventuelle d'espèces faiblement liées à la surface (la méthode est décrite dans la section 2.2.6).

Simulation d'un plasma réel : bombardement cumulatif et alternatif d'ions et de neutres

Pour simuler un plasma réel, il faut donc combiner et alterner le bombardement cumulatif de neutres et d'ions sur le substrat. Pour cela, l'utilisateur indique au programme numérique (par le biais de lignes de commande) un *ensemble d'espèces* dont l'impact souhaite être étudié. L'ensemble se présente sous la forme suivante :

$$\{\text{espece}_1, T_{k1}, E_{ion1}, ratio_1 ; \text{espece}_2, T_{k2}, E_{ion2}, ratio_2 ; \dots\} \quad (2.6)$$

Pour chaque espèce, l'utilisateur précise sa nature chimique (Cl, Cl₂, Ar, etc.), son éventuelle énergie E_{ion} (eV), sa température d'agitation thermique T_k (K) et sa proportion (en terme de ratio ou nombre d'impacts) par rapport aux autres espèces. L'utilisateur indique ensuite le nombre total d'impacts désirés (la dose). Une fois lancé, le programme choisit aléatoirement, pour chaque impact, une espèce parmi celles spécifiées par l'utilisateur. La probabilité pour chacune d'entre elles d'être sélectionnée dépend du ratio donné par l'utilisateur. Ensuite, selon si l'espèce est un neutre ou un ion, le programme va suivre l'une des deux procédures décrites précédemment. Lors d'un bombardement continu, la surface évolue impact après impact, i.e. la configuration résultant de l'impact i est utilisée comme surface initiale pour l'impact $i + 1$. Pour obtenir des résultats statistiquement significatifs, certaines quantités sont moyennées durant l'état stationnaire. Celui-ci est défini comme un ensemble de configurations successives pour lequel certaines quantités, telles que le taux de gravure ou la concentration en élément absorbé, restent constantes.

2.2.2 Intégration numérique

Les équations différentielles sont discrétisées en temps afin de pouvoir les intégrer numériquement. Il existe plusieurs algorithmes pour le faire mais le critère le plus important dans le choix d'un algorithme est la conservation de l'énergie totale du système au cours de la simulation, l'ensemble statistique étant microcanonique. Dans cette étude, le schéma d'intégration numérique utilisé est l'algorithme de Verlet, qui actualise les positions et les vitesses atomiques à partir des anciennes et des nouvelles valeurs de l'accélération [Swope 82]. Comme illustré dans la figure 2.3, l'algorithme calcule les vitesses pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions pour des intervalles de temps entiers. Historiquement, cet algorithme est l'un des premiers introduits et il reste l'un des plus utilisés. En effet, il est à la fois simple et stable et ne requiert de connaître le gradient de U qu'au premier ordre. Certes, les algorithmes d'ordres plus élevés fournissent une dynamique de meilleure qualité sur les temps courts, mais ils tendent à ne pas conserver l'énergie totale du système sur les temps longs car la précision diminue au cours de la simulation à cause des erreurs d'arrondi successives. Au contraire, l'algorithme de Verlet entraîne une dérive énergétique faible sur les temps longs.

Afin d'obtenir un système stable avec cette technique, le choix du pas de temps d'intégration dt est crucial. Supposer qu'un atome a une accélération constante sur l'intervalle dt revient à supposer que son énergie potentielle n'est pas modifiée sur ce même intervalle. Ceci constitue un point difficile dans les simulations d'impact ionique (notamment pour des ions de fortes énergies) car certains atomes bougent beaucoup plus rapidement (jusqu'à deux ordres de grandeur) que d'autres. En pratique, pour que les calculs soient moins nombreux et la simulation moins longue, le pas d'intégration dt est choisi aussi grand que possible mais suffisamment petit pour que l'énergie totale du système soit conservée. En effet, un pas de temps trop grand

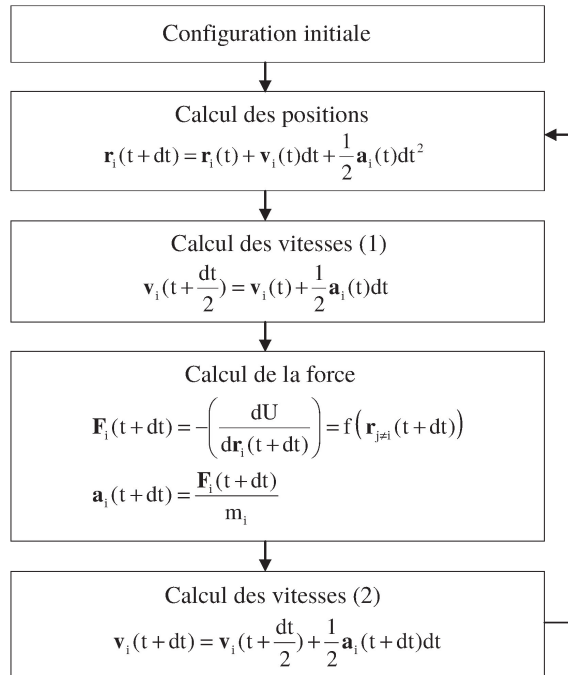


FIGURE 2.3 – Schéma d'intégration numérique : l'algorithme de Verlet.

conduirait les atomes à se rapprocher plus qu'ils ne devraient entre deux calculs de position, ce qui induirait des forces de répulsion très élevées entre les atomes et donc des fluctuations énergétiques dans le système. Dans les simulations présentées par la suite, le pas de temps d'intégration dt choisi est de 1 fs lorsque $E_{ion} \leq 50$ eV et 0,5 fs dans le cas contraire.

2.2.3 Cellule de simulation et conditions aux limites

Les simulations MD sont menées sur un groupe restreint d'atomes, appelé cellule, qui représente un petit volume du matériau à étudier. Le volume de la cellule doit être choisi le plus petit possible pour diminuer les temps de simulation, mais suffisamment grand pour ne pas altérer les résultats physiques. Dans les simulations d'impact, le haut de la cellule est laissé libre pour permettre son expansion, notamment lors du dépôt de nouvelles espèces ou lors de la gravure du matériau. Les deux couches d'atomes les plus profondes sont maintenues statiques afin d'empêcher toute translation de la cellule lors du transfert de quantité de mouvement provoqué par le bombardement ionique (figure 2.4a). Notons que les couches statiques pourraient réfléchir l'énergie de façon non physique pour un impact très énergétique. Pour éviter cela, la profondeur de la cellule est choisie suffisamment grande pour ne pas influencer les résultats. De plus, afin de maintenir une profondeur suffisante durant les simulations de gravure, de nouvelles couches d'atomes fixes sont ajoutées au bas de la cellule lorsque que cela est nécessaire. Dans ces simulations, une couche est généralement ajoutée lorsque qu'un atome de nature chimique différente de celle du substrat s'approche à une distance de moins de $2a$ (où a est le paramètre de maille) de l'atome fixe le plus haut. Cela permet de maintenir une épaisseur de matériau suffisante en cas d'amorphisation en deçà de la profondeur de pénétration de l'ion.

La cellule contient un nombre fini d'atomes mais des conditions périodiques sont appliquées dans les directions parallèles à la surface ($\pm x$ et $\pm y$) afin de reproduire une surface semi-infinie.

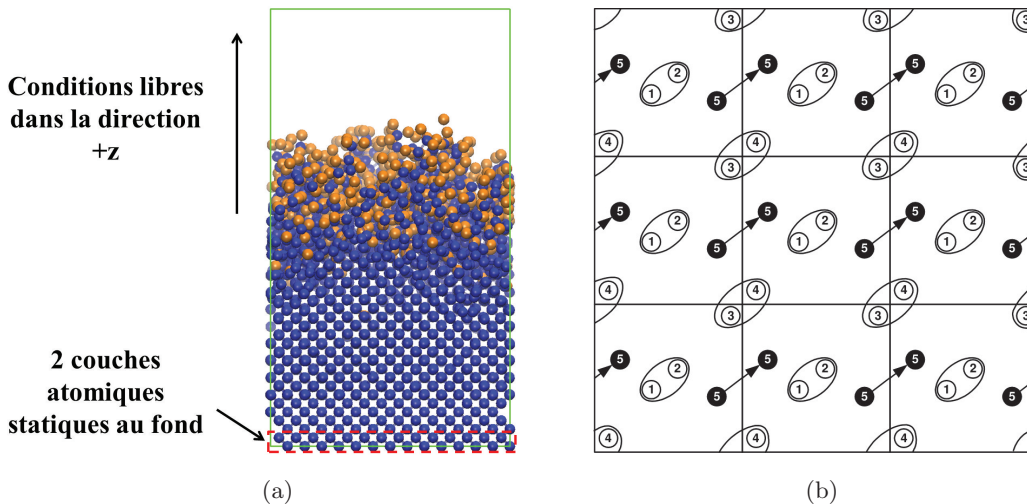


FIGURE 2.4 – Conditions aux limites utilisées dans la simulation. (a) Conditions fixées/libres dans la direction axiale. (b) Conditions périodiques dans les directions latérales.

Ce traitement périodique est illustré dans la figure 2.4b. Les atomes 1 et 2 interagissent ensemble en tant que voisins alors que les atomes 3 et 4 interagissent chacun avec l'image de l'autre. La *convention minimum d'image* consiste à calculer les interactions de chaque atome de la boîte de simulation, en supposant une cellule imaginaire centrée sur l'atome considéré, de même taille et de même géométrie que la cellule centrale. Cette cellule imaginaire comprend donc à la fois des particules de la vraie cellule de simulation et des particules images appartenant aux cellules images du réseau. De plus, si la trajectoire d'un atome l'amène au-delà de la cellule (cas de l'atome 5), celui-ci est réintroduit du côté opposé. Ceci étant également vrai pour l'énergie cinétique de l'atome, les conditions périodiques ne permettent pas de transport énergétique hors de la cellule. Des méthodes sont donc mises en place pour simuler un transfert de chaleur réel (cf. section 2.2.5). En outre, ces conditions ne peuvent donc mettre en évidence des phénomènes de grande échelle tels que le développement de rugosité à la surface du matériau. De plus grandes cellules pourraient sans doute y parvenir mais la taille des cellules de simulation demeure restreinte par la puissance informatique disponible.

2.2.4 Échelles de temps et de longueur

La MD arrive à reproduire la physique des interactions plasma-surface dans les procédés de gravure, en partie grâce aux échelles de temps et de longueur des phénomènes qui nous intéressent. En effet, pour un impact ionique faiblement énergétique - un Ar^+ à 200 eV par exemple - la cascade collisionnelle est confinée dans un volume d'environ 1000 \AA^3 (espace occupé par $\simeq 100$ atomes) et s'atténue en moins d'une picoseconde. Compte tenu des potentiels utilisés dans ces simulations, ces échelles correspondent à ce qui peut être calculé sur un PC standard en un temps raisonnable, i.e. des jours voire quelques semaines pour simuler plusieurs milliers d'impacts. Les densités de courant ionique dans une décharge réelle étant de l'ordre du mA/cm^2 (ce qui correspond à des flux d'environ $10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), les impacts ioniques correspondent dans la réalité à des événements isolés dans le temps. À l'échelle d'une cellule de simulation MD de surface $S \simeq 1500 \text{ \AA}^2$, un tel flux équivaut à environ 1000 impacts/s soit un impact toutes les millisecondes. Un autre phénomène intervient durant les intervalles entre impacts ioniques : l'attaque de la surface par les radicaux réactifs du plasma. Ainsi, un flux de neutres 1000 fois plus important que le flux ionique sur la même surface $S \simeq 1500 \text{ \AA}^2$ (valeurs caractéristiques pour un plasma ICP classique) équivaut à environ un impact neutre sur la surface toutes les microsecondes. Pour des raisons de coût informatique, la MD ne peut simuler de telles interactions qu'à l'échelle de la picoseconde et pour quelques milliers d'atomes seulement. Néanmoins, les simulations MD restent appropriées pour étudier les interactions radicaux/surface car les mécanismes associés (chemisorption, réflexion, formation de produits volatils) ont généralement lieu sur des échelles de temps de quelques centaines de femtosecondes seulement. Ne pouvant simuler les intervalles de temps longs entre impacts ioniques/neutres successifs, on suppose que rien ne se passe durant ces périodes excepté la dissipation du surplus d'énergie cinétique (cf. section 2.2.5) et la désorption de produits faiblement liés à la surface (cf. section 2.2.6). Tout phénomène de relaxation ou de diffusion surfacique est donc explicitement ignoré. Cette procédure de calcul est illustrée dans la figure 2.5. Notons enfin que les longs intervalles n'étant pas simulés, la durée « réelle » d'exposition plasma (durée équivalente à la simulation) ne peut être définie. Pour cette raison, les résultats numériques sont rapportés en terme de fluence ionique (nb d'impacts ioniques/ m^2) plutôt qu'en terme de flux (nb d'impacts/ m^2s). On pourra cependant avoir une idée du temps

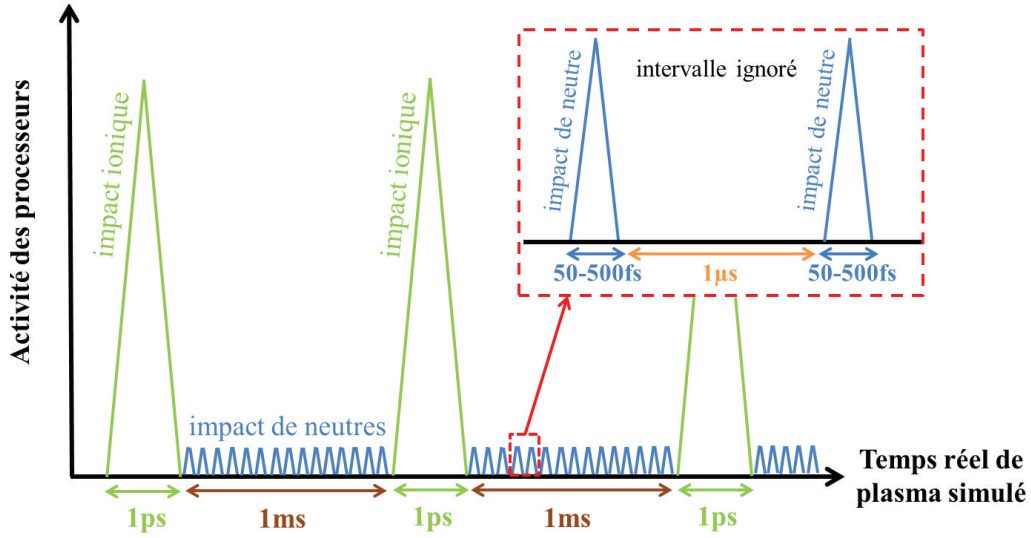


FIGURE 2.5 – Intervalles de temps ignorés dans une simulation MD de bombardement d'ions et de neutres.

réel de plasma simulé en utilisant l'équation suivante :

$$t = \frac{ne}{jS} \cdot 10^{19} \simeq \frac{1,6n}{jS} \quad (2.7)$$

où t est le temps de plasma en seconde, n le nombre d'impacts ioniques effectués sur la cellule, e la charge élémentaire en coulomb, j le courant ionique surfacique en mA/cm² et S la surface de la cellule en Å².

2.2.5 Contrôle thermique

Le système étant considéré comme fermé, il doit conserver son énergie totale. Cependant, dû aux conditions périodiques latérales et aux impacts énergétiques des ions, l'énergie apportée à la cellule sous forme d'énergie cinétique et donc de chaleur ne peut être dissipée spontanément. Dans la simulation, la température n'est pas une grandeur thermodynamique rigoureuse mais est donnée par la relation :

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2 \quad (2.8)$$

Pour éviter un échauffement de la cellule et reproduire la conduction naturelle de la chaleur, un couplage à un bain de température (algorithme de Berendsen) est appliqué après chaque impact. Il consiste à coupler la boîte de simulation à un thermostat externe en multipliant les vitesses de chaque atome, et à chaque pas de temps d'intégration, par un facteur [Berendsen 84] :

$$\lambda = \left[1 + \frac{dt}{\tau_T} \left(\frac{T_{set}}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

où T représente la température instantanée, T_{set} la température du bain désirée et τ_T le taux de croissance (ou force) du thermostat. Dans ce travail, T_{set} est prise égale à 300 K et le

taux τ_T à 10 fs. En choisissant ces paramètres et un temps d'application du bain de 0,5 ps, la cellule et les atomes parviennent à retrouver une température de 300 K rapidement, sans que le refroidissement ne modifie les positions des atomes. En revanche, au fur et à mesure des impacts ioniques énergétiques, la température de la cellule est de moins en moins uniforme, avec une température beaucoup plus importante en haut qu'en bas, tout en ayant une température globale égale à 300 K. C'est pourquoi, il convient d'appliquer le bain en utilisant l'expression (2.9) par couches successives selon z . Dans cette méthode de refroidissement « stratifié », T devient T_z (température moyenne de la couche d'atomes) et on obtient une valeur λ_z différente pour chaque couche, permettant ainsi de réduire le gradient de température introduit par les impacts ioniques. La distribution de températures n'étant plus maxwellienne après une procédure de refroidissement discrétisée selon z , il convient de lancer une courte simulation/intégration NVE (à volume, énergie et nombre d'atomes constants) après chaque refroidissement afin de laisser la cellule s'équilibrer.

2.2.6 Produits de gravure

Suite à l'impact d'un ion ou d'un neutre, des atomes ou des molécules appartenant au substrat peuvent être éjectés de la surface. Ces produits de gravure sont retirés de la boîte de simulation au fur et à mesure qu'ils sont formés. D'un point de vue numérique, le programme différencie deux types de produits de gravure :

- ceux qui sont pulvérisés (physiquement) de la surface ou gravés (chimiquement) via formation de produits volatils.
- ceux qui sont issus de molécules faiblement liées à la surface et qui devraient désorber spontanément avant l'impact suivant.

Produits de gravure pulvérisés ou chimiquement gravés

À chaque pas de temps d'intégration dt , le programme vérifie si la cellule contient des produits de gravure potentiels, reconnus comme des atomes ou amas d'atomes sans interaction avec la surface. Pour cela, il choisit arbitrairement un atome i de la cellule et cherche s'il interagit avec un voisin j ; le programme recherche les atomes voisins liés de proche en proche de façon à pouvoir séparer différents groupes d'atomes ou « clusters » qui n'ont aucune interaction entre eux. Si le programme détecte deux *clusters* ou plus, l'un d'eux correspond au substrat, les autres sont des produits de gravure potentiels. Le programme analyse alors la vitesse (direction) globale de chaque *cluster* (i.e. la vitesse de son centre de masse). Si l'un d'eux a une vitesse globale dirigée vers le haut de la cellule et qu'aucun atome ou molécule ne se trouve dans sa direction, il est considéré comme un produit de gravure et est retiré de la cellule de simulation.

Espèces faiblement liées à la surface

Comme précisé dans la section 2.2.4, lors d'une simulation d'impact MD, seul un temps limité correspondant aux réactions de surface quasi-instantanées et aux cascades collisionnelles est simulé. Pendant les intervalles de temps inter-impact ignorés, certaines espèces faiblement liées à la surface pourraient cependant désorber thermiquement [Winters 92]. Afin de prendre en compte leur éventuelle désorption thermique, on compare à la fin de chaque impact leur énergie de liaison surfacique (égale à la différence entre l'énergie potentielle totale du système

avec et sans l'espèce considérée) à une barrière d'énergie $E_b(T)$ donnée par la relation :

$$E_b(T) = k_B T \ln(\tau A) \quad (2.10)$$

où T est la température de la cellule, τ est la constante de désorption et A est un préfacteur fréquentiel estimé à 10^{12} s^{-1} [Winters 92, Barone 95a]. Cette expression, issue d'un modèle de désorption thermique au premier ordre, donne une estimation de l'énergie d'activation nécessaire pour rompre les liaisons surfaciques d'une espèce ou, en d'autres termes, l'énergie correspondant à la désorption des espèces si elles étaient à l'équilibre thermique à la température T pendant un temps τ . En effet, durant un intervalle de temps t , la probabilité de désorption thermique d'une espèce est donnée par l'expression :

$$P_d(t) = 1 - \exp(-k_d t) \quad (2.11)$$

où k_d est le taux de désorption et suit la loi d'Arrhénius :

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Pour qu'il y ait désorption entre deux impacts successifs, le temps s'écoulant entre les deux impacts doit donc être supérieur à la constante de désorption $\tau = \frac{1}{k_d}$. Dans notre cas, les intervalles de temps ignorés sont de l'ordre de la microseconde. Ainsi, avec $\tau = 10^{-6} \text{ s}$, $A = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ et $T = 300 \text{ K}$, l'équation (2.10) donne $E_b = 0,36 \text{ eV}$. En d'autres termes, toute espèce liée à la surface avec une énergie inférieure à $\sim 0,3 \text{ eV}$ devrait désorber spontanément avant l'impact suivant. Le programme se charge donc de retirer ces espèces faiblement liées après chaque impact, en vérifiant auparavant qu'aucun autre atome ou molécule du système ne se trouve dans la direction de désorption (vers le haut). En pratique, les espèces ainsi retirées représentent 50 % des espèces totales retirées mais ne correspondent pas à de « vrais » produits de gravure. En effet, 99 % des espèces faiblement liées retirées via cette procédure sont des atomes ou molécules du plasma (Cl , Cl_2) qui ne parviennent pas à se lier à la surface déjà saturée du substrat.

2.3 Modélisation des interactions Si-Cl pour la gravure de films de silicium ultraminesces

Comme abordé en chapitre d'introduction, ce travail de thèse traite du problème de la gravure de films ultraminesces pour la réalisation de transistors avancés (FDSOI, FinFET) dans les dispositifs nanoélectroniques. Comme plusieurs étapes de gravure sont réalisées en chimie chlorée (ou halogénée) dans ces procédés, nous avons choisi de concentrer notre étude sur le cas d'école des interactions Si-Cl. Ce choix a notamment été motivé par le fait que des potentiels MD ont été développés dans le passé pour modéliser ce type d'interaction et ont donné des résultats de simulation en bon accord avec l'expérience.

2.3.1 Choix du potentiel Si-Cl (Tersoff-Brenner)

Les simulations MD ont largement été utilisées pour étudier le système Si-Cl durant ces deux dernières décennies. Feil et Dieleman ont développé le premier potentiel Si-Cl interatomique basé sur la forme analytique du potentiel de Stillinger-Weber (SW) [Stillinger 85,

Stillinger 88, Stillinger 89, Weber 90]. Des corrections lui ont été apportées au fil des années, notamment par Hanson et al. [Hanson 99], pour obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, il a été montré que la forme du potentiel de SW est trop répulsive et que, malgré des reparamétrisations successives, les taux de gravure spontanée du silicium par les halogènes (F, Cl) prédits par ce potentiel sont bien en deçà des observations expérimentales [Weakliem 92, Carter 96, Galijatovic 96]. En parallèle, un potentiel interatomique empirique Si-Cl amélioré a été proposé par Humbird et Graves [Humbird 04b], basé sur la forme du potentiel de Tersoff-Brenner (TB) [Tersoff 88, Brenner 90]. Ce potentiel, reparamétrisé puis comparé aux prédictions de la DFT, a montré un bon accord avec les expériences de gravure du silicium en plasmas chlorés continus (taux de gravure, halogénéation du silicium, distribution des produits de gravure) [Humbird 04a, Humbird 04b]. C'est pourquoi, dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser le potentiel Si-Cl basé sur la forme analytique de TB et reparamétrisé par Humbird et Graves en 2004.

Les potentiels de type Tersoff

De manière générale, les potentiels les plus simples comme les potentiels à deux corps sont utilisés pour décrire des systèmes monoatomiques à structure dense. Dans le cas de systèmes fortement covalents, il faut souvent dépasser l'approximation d'interaction à deux corps du fait de la directionnalité des liaisons. Les potentiels à N corps de type Tersoff sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons tétraédriques dans les matériaux tels que Si, C, SiC, SiH_x ou SiC_xF_y. Le potentiel de Tersoff - aussi appelé potentiel REBO (pour Reactive Empirical Bond Order) - est caractérisé par la combinaison d'une fonction angulaire simple et d'un potentiel de paire très cohésif [Tersoff 89]. Il permet de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents et de décrire les énergies de cohésion de divers polytypes. Dans le formalisme de Tersoff, l'énergie potentielle totale d'un système d'atomes s'écrit comme une somme d'énergies de liaison :

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij} \quad (2.13)$$

L'énergie de liaison ϕ_{ij} entre les atomes i et j est donnée par :

$$\phi_{ij} = V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (2.14)$$

où V_R et V_A sont respectivement les composantes répulsives et attractives du potentiel. Le potentiel attractif V_A est de type Morse :

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad (2.15)$$

tandis que le potentiel répulsif prend plusieurs formes suivant la distance r_{ij} entre les deux atomes $i - j$:

$$V_R(r_{ij}) = \begin{cases} V_R^{Moliere}(r_{ij}) + s_{ij} & r_{ij} < r_{ij}^{\min} \\ V_R^{spline}(r_{ij}) & r_{ij}^{\min} < r_{ij} < r_{ij}^{\max} \\ V_R^{Morse}(r_{ij}) & r_{ij} > r_{ij}^{\max} \end{cases} \quad (2.16)$$

Si le potentiel répulsif prend différentes valeurs suivant la distance r_{ij} entre les atomes (expression (2.16)), c'est parce que le potentiel de Morse V_R^{Morse} n'est pas suffisamment répulsif pour modéliser des interactions à très courte portée. Ces dernières sont pourtant importantes dans les interactions entre particules énergétiques et matériaux, caractéristiques des traitements

plasma. Le potentiel de Morse est alors remplacé par des potentiels coulombiens écrantés (de type Molière ou Ziegler-Biersack-Littmark [Ziegler 85]), utilisés pour augmenter la répulsion interatomique à très courte portée et décrire les interactions entre les atomes de gaz rare, chimiquement inertes, et les autres atomes. Afin de raccorder le potentiel coulombien et la partie répulsive du potentiel de Morse, on utilise un potentiel de « spline » qui assure que le potentiel résultant et sa dérivée première soient continus en tout point. Enfin, le terme $\overline{b_{ij}}$ dans l'expression (2.14) est la moyenne arithmétique des termes b_{ij} et b_{ji} :

$$\overline{b_{ij}} = \frac{1}{2} [b_{ij} + b_{ji}] \quad (2.17)$$

où b_{ij} décrit la modification de la partie attractive $V_A(r_{ij})$ du potentiel en fonction de l'angle θ_{ijk} formé par les liaisons ij et ik . Les dépendances angulaires de ce paramètre permettent de modéliser correctement la déformation des liaisons covalentes dans l'espace (voir figure 2.6).

Notons que l'ensemble des paramètres utilisés dans ce formalisme dépend de la nature des éléments atomiques impliqués dans les liaisons et triplets considérés. Ils sont obtenus en utilisant la méthode décrite en section 2.1.2 : les paramètres sont choisis de façon à reproduire les caractéristiques du matériau (paramètres cristallins, énergies de cohésion, etc.) et afin que les énergies des réactions chimiques (création/destruction de liaisons) concordent au maximum avec celles données par la DFT [Walch 02, Humbird 04b] et l'expérience. Une description détaillée du potentiel Si-Cl utilisé dans cette thèse (forme analytique, paramètres, etc.) est donnée en annexe A. Pour conclure ce paragraphe, rappelons que ce potentiel interatomique s'applique aussi bien aux ions rapides qu'aux atomes neutres puisque les ions sont ici traités comme des neutres rapides (cf. section 2.2.1).

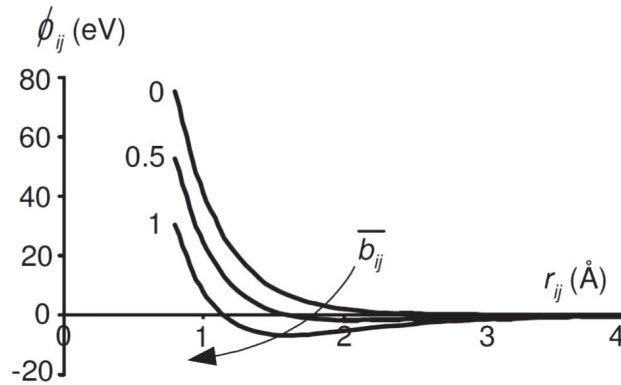


FIGURE 2.6 – Influence du paramètre de liaison b_{ij} sur l'énergie potentielle entre deux atomes i et j [Humbird 04b].

2.3.2 Modélisation du substrat de silicium

Dans l'ensemble de nos simulations, la cellule initiale utilisée pour modéliser le substrat est un cristal de silicium orienté selon l'axe (001) qui contient environ 3000 atomes. Sa structure est celle du diamant : cubique face centrée avec alternance d'occupation des sites tétraédriques dont la paramètre de maille est $a \approx 5,43$ Å. Sa surface est parfaitement plane et non reconstruite sous la forme 2×1 . Son aire est de 1447 Å² ($38,04$ Å \times $38,04$ Å) ; elle est choisie la plus

petite possible pour diminuer le temps de simulation, mais suffisamment grande pour ne pas altérer la physique des résultats (cf. conditions périodiques latérales). La couche atomique la plus haute contient 98 atomes et définit ce qu'on appelle une monocouche ou « monolayer » (ML) en anglais. Le volume de la cellule est choisi en fonction des paramètres de chaque simulation, et notamment des énergies de bombardement ionique étudiées (de 16 Å de profondeur à 5 eV jusqu'à 38 Å à 300 eV). Avant chaque simulation d'impacts, la cellule est thermalisée pendant 500 ps à 300 K via la procédure de Berendsen (section 2.2.5). Une intégration numérique standard est ensuite lancée pendant 500 ps supplémentaires afin de laisser la cellule relaxer et obtenir une distribution de vitesses maxwellienne. La cellule initiale utilisée lors de simulations d'impacts ioniques à 300 eV est représentée en figure 2.7. On notera que la ligne pointillée verte indique la hauteur initiale du substrat de silicium. Cette ligne servira dans les résultats MD présentés par la suite à visualiser/apprécier la quantité de silicium gravée au cours des impacts.

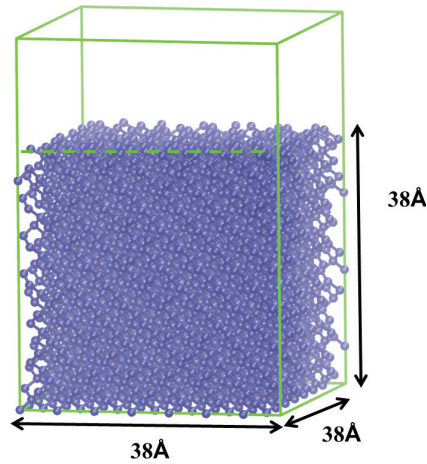


FIGURE 2.7 – Cellule de simulation initiale utilisée lors de simulations MD d'impacts ioniques Cl_x^+ à 300 eV. La ligne pointillée verte indique la hauteur initiale du substrat de silicium et permet d'apprécier la quantité de matériau gravé au cours du bombardement.

2.3.3 Quels paramètres pour étudier la gravure du Si en plasma chloré ?

Les simulations MD sont un outil utile au développement de procédés, dans la mesure où elles aident à déterminer les relations entre les flux/énergie des espèces réactives (ions, radicaux) bombardant le substrat et les modifications structurales/chimiques des surfaces bombardées. Les simulations MD permettent donc de corréler des résultats de gravure importants (endommagement surfacique, taux de gravure, amorphisation) à des paramètres plasma clés (énergie des ions, flux d'ions, flux de neutres, composition chimique), eux-mêmes contrôlables expérimentalement via les conditions opératoires (pression p , puissance source W_s , puissance *bias* W_b , fréquence de pulsation f , etc.). Des diagnostics expérimentaux (en phase gazeuse et de caractérisation de surface) permettent de corréler résultats de gravure et conditions opératoires. Cependant, il existe trop de combinaisons possibles ($\sim 10^9$) pour développer de nouveaux procédés de manière purement empirique. Ainsi, dans cette thèse, les simulations MD sont utilisées pour étudier l'influence de paramètres plasma clés (en chimie

chlorée) sur la gravure du silicium :

- l'énergie des ions E_{ion}
- le rapport du flux de neutres sur flux d'ions $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = \frac{n_{Cl} + n_{Cl_2}}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}$
- le taux de dissociation des neutres $\alpha_n = \frac{n_{Cl}}{n_{Cl} + n_{Cl_2}}$
- la composition ionique $\alpha_i = \frac{n_{Cl^+}}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}$

Les nouvelles technologies plasma envisagées (plasmas pulsés, à faible température électronique, gaz pulsés) étant caractérisées par des jeux de paramètres différents, le but d'une telle étude MD est de comparer et déterminer le potentiel de chacune de ces technologies. Notons que dans le cas des plasmas pulsés, l'influence d'un paramètre opératoire, le rapport de cycle DC (rapport du temps ON sur temps ON+OFF), est également étudié à l'aide de nos simulations MD. Ces paramètres plasma sont étudiés séparément afin de pouvoir déterminer l'importance de chacun sur la modification structurale et chimique de la surface (amorphisation, halogénéation), ainsi que sur la gravure du silicium (cf. chapitres 4, 5 et 6).

D'un point de vue numérique, le code choisit aléatoirement les espèces à impacter dans un *ensemble d'espèces* qui lui a été spécifié (expression (2.6)), la probabilité pour une espèce d'être choisie dépendant de son ratio. Il faut donc exprimer les proportions/ratios de chaque espèce (dans notre cas Cl, Cl₂, Cl⁺ et Cl₂⁺) en fonction des paramètres plasmas Γ , α_n et α_i . Dans le cas de simulations d'un bombardement par **plasma continu**, l'*ensemble d'espèces* s'exprime :

$$\{ \mathbf{Cl}, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl} ; \mathbf{Cl}_2, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl_2} ; \mathbf{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{ionCl^+}, n_{Cl^+} ; \mathbf{Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{ionCl_2^+}, n_{Cl_2^+} \} \quad (2.18)$$

où les deux premières espèces désignent les neutres Cl et Cl₂ et les deux suivantes les ions Cl⁺ et Cl₂⁺. Les ratios n_{Cl} , n_{Cl_2} , n_{Cl^+} et $n_{Cl_2^+}$ s'expriment selon les relations suivantes (cf. annexe B) :

$$n_{Cl} = \frac{\alpha_n \Gamma}{1 + \Gamma} \quad (2.19)$$

$$n_{Cl_2} = \frac{(1 - \alpha_n) \Gamma}{1 + \Gamma} \quad (2.20)$$

$$n_{Cl^+} = \frac{\alpha_i \Gamma}{1 + \Gamma} \quad (2.21)$$

$$n_{Cl_2^+} = \frac{(1 - \alpha_i) \Gamma}{1 + \Gamma} \quad (2.22)$$

Dans le cas de simulations d'un **plasma bias pulsé**, on différencie les ions de la période OFF (basse énergie) de ceux de la période ON (haute énergie), leur proportion étant modulée par le rapport de cycle DC . L'*ensemble d'espèces* s'exprime alors :

$$\{ \mathbf{Cl}, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl} ; \mathbf{Cl}_2, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl_2} ; \mathbf{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{ion}^{OFF}, n_{Cl^+}^{OFF} ; \mathbf{Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{ion}^{OFF}, n_{Cl_2^+}^{OFF} ; \mathbf{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{ion}^{ON}, n_{Cl^+}^{ON} ; \mathbf{Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{ion}^{ON}, n_{Cl_2^+}^{ON} \} \quad (2.23)$$

où la 1^{re} ligne désigne les neutres Cl et Cl₂ (identiques au cas CW), la 2^{nde} les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps OFF et la 3^e les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps ON avec :

$$n_{Cl^+}^{OFF} = \frac{\alpha_i}{1 + \Gamma} (100 - DC) \quad (2.24)$$

$$n_{Cl_2^+}^{OFF} = \frac{1 - \alpha_i}{1 + \Gamma} (100 - DC) \quad (2.25)$$

$$n_{Cl^+}^{ON} = \frac{\alpha_i}{1 + \Gamma} DC \quad (2.26)$$

$$n_{Cl_2^+}^{ON} = \frac{1 - \alpha_i}{1 + \Gamma} DC \quad (2.27)$$

et DC exprimé en pourcent. La section suivante aborde les différentes grandeurs mesurées et la méthode utilisée pour quantifier la gravure et l'endommagement surfacique du substrat.

2.3.4 Quelles grandeurs pour quantifier la modification structurelle et chimique des surfaces ?

Taux de gravure

Les taux de gravure et la nature des produits de gravure sont quantifiables numériquement puisqu'il suffit de sommer et répertorier les *clusters* retirés de la cellule de simulation (cf. section 2.2.6). Le taux de gravure EY (pour Etch Yield en anglais) est défini dans cette thèse comme le nombre d'atomes de silicium gravés par impact ionique ($\#Si/\#ion$), celui-ci étant toujours calculé à l'état stationnaire. Il montre l'efficacité/rendement de la gravure du matériau par impact ionique. Expérimentalement, on mesure plutôt des vitesses de gravure quantifiées en nanomètres de silicium gravés par minute (cf. chapitre 3). Pour pouvoir comparer simulation et expérience, il faut donc pouvoir convertir les taux de gravure (en $\#Si/\#ion$) en vitesses de gravure (en nm/min). En utilisant l'expression (2.7), ainsi que les définitions du taux de gravure EY et de la vitesse de gravure v_G , on peut exprimer v_G en fonction en fonction de EY (cf. annexe C) :

$$v_G = \frac{3}{4} \frac{a^3 j}{e \cdot 10^{19}} EY \simeq \frac{3}{4} \frac{a^3 j}{1,6} EY \simeq 75,05 j EY \quad (2.28)$$

où $a = 5,43 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille du silicium, j le courant ionique en mA/cm² et e la charge élémentaire. La vitesse de gravure dépendant directement du courant j , nous exprimons nos résultats de simulations MD en taux de gravure EY .

Amorphisation du substrat

L'impact d'un ou plusieurs ions énergétiques sur la surface d'un cristal crée du désordre dans l'arrangement périodique des atomes (par transfert d'énergie cinétique lors de la cascade collisionnelle). On parle d'amorphisation lorsque les atomes d'un matériau sont totalement désordonnés (cf. figure 2.8). La quantité de défauts générés par l'implantation ionique suffit parfois à amorphiser la surface de la cible sur des profondeurs importantes. Cette grandeur, et plus particulièrement l'épaisseur sur laquelle le matériau est amorphisé, va donc pouvoir donner une idée des dégâts subis par le substrat.

Bien que l'amorphisation soit quantifiable visuellement à partir d'images instantanées des cellules de simulation, une méthode numérique permet de calculer rapidement l'épaisseur d'amorphisation du matériau. Elle consiste à comparer la position des atomes d'une cellule par rapport à la position qu'auraient ces mêmes atomes dans un réseau parfaitement cristallin. Le désordre est calculé par le paramètre d'ordre ξ [Humbird 07] :

$$\xi = \frac{1}{3} (\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z) \quad (2.29)$$

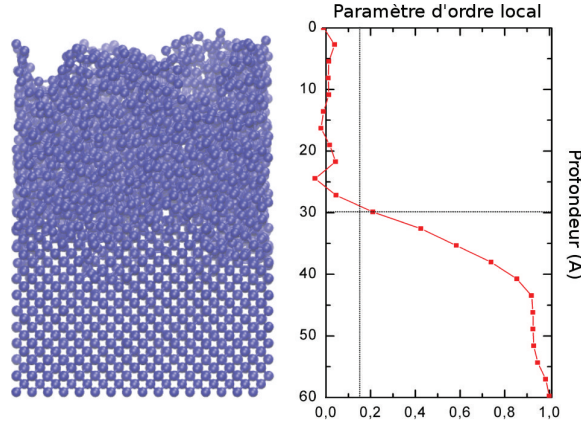


FIGURE 2.8 – Ordre dans la cellule en fonction de la profondeur. Lorsque $\xi = 0$, la zone est amorphe ; lorsque $\xi = 1$, la zone est parfaitement cristalline. L’interface entre les deux zones est nette sur la courbe et correspond bien à celle de la cellule de simulation.

où

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{\text{atome } i} \cos\left(\frac{8\pi}{a} x_i\right) \quad (2.30)$$

où x_i est l’abscisse de la position de l’atome i , a est le paramètre de maille du cristal (pour Si, $a \approx 5,43 \text{ \AA}$) et N est le nombre d’atomes dans l’épaisseur considérée. ξ vaut 1 pour un matériau parfaitement cristallin et 0 dans le cas d’un matériau complètement amorphe. En pratique, le paramètre d’ordre ξ n’atteint jamais 1 dans une simulation où la taille de la cellule est limitée et où les atomes vibrent sous l’effet de l’agitation thermique (300 K). Le paramètre d’ordre peut être exprimé en fonction de la profondeur de la cellule z en discrétisant cette dernière en couches C_z d’épaisseur $\frac{a}{2}$ et en calculant ξ pour les N_z atomes présents dans la couche C_z . On estime que l’interface entre la couche amorphe et la couche cristalline se trouve à la profondeur $e_{amorphe}$ pour laquelle $\xi = 0,15$. Un exemple est donné sur la figure 2.8. Cette méthode permet de connaître rapidement l’épaisseur de la couche amorphe pour une cellule donnée.

Formation de couches mixtes réactives SiCl_x en surface du silicium

Lorsqu’un substrat de silicium est bombardé par un plasma de chlore (des ions Cl^+ et Cl_2^+ , des radicaux Cl et des molécules Cl_2), il se forme une couche mixte réactive SiCl_x en surface (cf. figure 2.9). Comme expliqué en introduction, l’épaisseur de cette couche modifiée est un paramètre clé pour la gravure de films ultraminces car les couches actives de silicium (de quelques nanomètres d’épaisseur) dans les transistors avancés doivent rester pures et cristallines afin de préserver le comportement électrique du composant. Ainsi, toute couche active en contact avec le plasma devrait être préservée et sa gravure contrôlée avec une précision nanométrique. L’épaisseur de la couche réactive formée à la surface du matériau à graver est donc directement corrélée à la précision de la gravure. La dynamique de formation et l’évolution de cette couche seront discutées plus en détails dans les chapitres 4, 5, 6 et 7.

Pour déterminer numériquement l’épaisseur de cette couche, on calcule les densités en chlore et silicium de la cellule en fonction de la profondeur. Pour cela, on procède de la

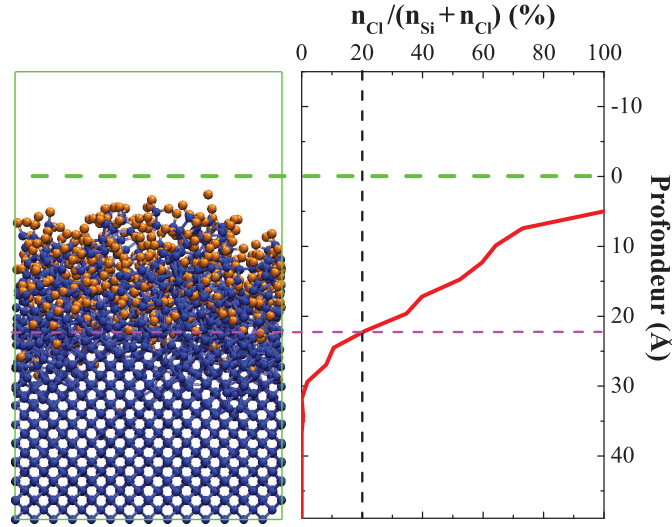


FIGURE 2.9 – Rapport des densités $\frac{n_{Cl}}{n_{Si}+n_{Cl}}$ en fonction de la profondeur. On estime que l'interface entre la couche mixte réactive $SiCl_x$ et le silicium *bulk* se situe à la profondeur en-dessous de laquelle $\frac{n_{Cl}}{n_{Si}+n_{Cl}} \leq 20\%$ (la couche mixte contient au moins 20% de Cl).

même façon que pour le calcul du paramètre d'ordre quantifiant l'amorphisation : la cellule est discrétisée en couches C_z d'épaisseurs $\frac{a}{2}$ et les densités de chlore et de silicium locales sont calculées pour chaque couche. On estime que l'interface entre la couche mixte $SiCl_x$ et le silicium *bulk* se trouve à une profondeur e_{SiCl_x} correspondant à un rapport $\frac{n_{Cl}}{n_{Si}+n_{Cl}}$ égal à 20%. En somme, dans cette étude, une couche est qualifiée de couche mixte lorsqu'elle contient au moins 20% de chlore. Un exemple est donné dans la figure 2.9. Cette méthode permet de déterminer les profils de densités atomiques dans une cellule donnée et d'estimer l'épaisseur de la couche mixte réactive $SiCl_x$. Ces résultats numériques sont comparés, chaque fois que cela est possible, aux profils issus de mesures XPS réalisées sur des substrats gravés expérimentalement.

Pour conclure, comme illustré dans la figure 1.24, les simulations MD développées dans cette thèse visent à corrélérer des résultats de gravure importants - amorphisation du matériau ($e_{amorphe}$), taux de gravure (EY), formation de couches réactives (e_{SiCl_x}) - à des paramètres plasma clés (énergie des ions E_{ion} , flux d'ions Γ_i , flux de neutres Γ_n , composition chimique α_n et α_i , etc.). Ces paramètres plasmas (paramètres « d'entrée » pour nos simulations) sont eux-mêmes contrôlables grâce aux conditions opératoires choisies expérimentalement (pression p , puissance source W_s , puissance *bias* W_b , fréquence de pulsation f , rapport de cycle DC , etc.). Des diagnostics expérimentaux (en phase gazeuse et de caractérisation de surface) existent pour corrélérer résultats de gravure et paramètres plasma/opératoires. Nos simulations MD sont donc confrontées - lorsque cela est possible - aux cas réels de matériaux gravés par différents plasmas dans les salles blanches du LTM-CEA Leti. Les techniques de caractérisation expérimentale des plasmas utilisés (flux/énergie des espèces incidentes par diagnostics in situ) et des surfaces qui leur sont exposées (XPS, ellipsométrie) sont présentées dans le chapitre 3.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux et techniques de mesure

Sommaire

3.1	Le réacteur de gravure ICP	52
3.2	Diagnostics plasma	53
3.2.1	L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyser)	53
3.2.2	La sonde de flux ionique	55
3.2.3	Le spectromètre de masse : mesure de flux de radicaux	57
3.2.4	Synthèse des mesures plasma réalisées pour les simulations MD	58
3.3	Caractérisations des surfaces	61
3.3.1	Analyse visuelle de la surface et vitesse de gravure par MEB & STEM	61
3.3.2	Composition chimique par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	63
3.3.3	Vitesse de gravure et épaisseur de couche modifiée par ellipsométrie	67

Compte tenu des limitations inhérentes à la modélisation des interactions plasma-matériau, simulations de dynamique moléculaire (MD) et caractérisations expérimentales doivent être menées de front. Les expériences plasmas présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sur la plateforme de gravure 300 mm du LTM en collaboration avec différents membres du laboratoire : O. Mourey, C. Petit-Etienne, M. Darnon et G. Cunge. Elles ont été réalisées pour :

- définir les paramètres d'entrée à utiliser dans les simulations MD : énergie des ions E_{ion} , rapport du flux de neutres sur flux d'ions $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$, taux de dissociation du gaz α_n et composition ionique α_i
- comparer les résultats de gravure aux résultats de simulations MD : taux de gravure EY , épaisseurs des couches amorphisées $e_{amorphe}$ ou des couches mixtes réactives e_{SiClx} (cf. chapitres 5 et 6)
- mener des études fondamentales sur les plasmas *bias* pulsés et mettre en évidence des phénomènes partiellement explicables par la MD (cf. chapitre 6)

Ce chapitre s'attache à décrire les dispositifs expérimentaux et les principales techniques utilisées. En particulier, les techniques servant à mesurer les propriétés du plasma mais aussi celles permettant de caractériser la surface du substrat. Les résultats des diagnostics plasma -

paramètres d'entrée généraux pour l'ensemble de nos simulations - sont présentés et regroupés dans ce chapitre. Les résultats expérimentaux de gravure - caractérisations de surface propres à chaque type d'étude menée - sont quant à eux présentés au côté des résultats de simulations dans les chapitres correspondants.

3.1 Le réacteur de gravure ICP

La figure 3.1 est un schéma du réacteur de gravure industriel Advantage™ DPS (Decoupled Plasma Source) commercialisé par la société Applied Materials dans lequel les expériences plasmas ont été réalisées. La chambre de ce réacteur plasma à couplage inductif (ICP) est constituée de parois en alumine qui sont maintenues à une température de 65 °C. Le porte-substrat est équipé d'un système de clamage électrostatique qui assure la régulation thermique (maintenue à 55 °C) du substrat grâce à la circulation d'un flux d'Hélium sur sa face arrière.

La puissance source injectée dans le plasma et la puissance de polarisation (ou puissance « bias ») du substrat sont toutes deux délivrées par des générateurs RF fonctionnant à 13,56 MHz. La transmission de la puissance source vers le plasma est assurée par deux bobines concentriques constituant l'antenne ICP qui sont séparées du plasma par une fenêtre diélectrique composée d'alumine frittée. Traversées par le courant RF, ces bobines se comportent comme le circuit primaire d'un transformateur. Les variations du courant induisent un champ magnétique oscillant, qui va à son tour générer un champ électrique azimutal dans le plasma. C'est par ce champ que les électrons vont être accélérés et vont générer un courant RF dans le plasma, qui correspond donc au circuit secondaire d'un transformateur. Quant à la puissance *bias*, elle est transmise directement au porte-substrat par un second générateur RF à travers la capacité de blocage à l'origine de la tension d'autopolarisation. Ainsi, la puissance source permet, entre autres, de contrôler la densité du plasma tandis que la puissance *bias* contrôle l'énergie des ions et, ce, de façon découplée, d'où le nom du réacteur.

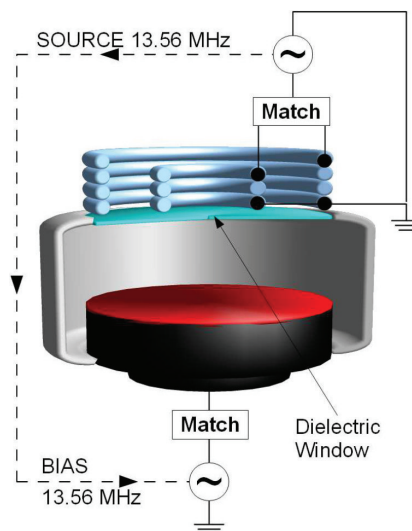


FIGURE 3.1 – Schéma du réacteur de gravure [Banna 09].

Afin d'élargir le champ de conditions opératoires accessibles en plasma continu, des modifications ont été apportées aux deux générateurs pour permettre de moduler le plasma en impulsions de trois façons différentes :

- totalement synchronisée : les puissances source et *bias* ont rigoureusement les mêmes fréquences de modulation et rapport de cycle (mais des puissances différentes).
- synchronisée avec un délai pour la puissance *bias* : le rapport cyclique est différent entre les deux générateurs RF et un délai entre l'allumage de la source et le *bias* peut être introduit.
- indépendamment l'une de l'autre : source pulsée et *bias* continu, ou vice versa.

Les domaines accessibles pour la fréquence de modulation sont compris entre 500 Hz et 20 kHz et 10 % à 90 % pour le rapport de cycle [Petit-Etienne 10, Banna 12].

Le réacteur a été modifié pour pouvoir effectuer différents diagnostics de la phase plasma (spectrométrie de masse, spectroscopie d'absorption et d'émission optique, analyseur électrostatique, etc.) et des surfaces gravées (ellipsométrie in-situ, spectrométrie de photoélectrons X). Dans ce but, plusieurs ports optiques ont été ajoutés sur le réacteur par la société Applied Materials, qui sont en fait des trous cylindriques (10 cm de longueur, 1 cm de diamètre) percés dans la paroi du réacteur et équipés de hublots en MgF₂. Pour finir, un analyseur XPS est connecté au réacteur via une plateforme de transfert sous vide, ce qui permet d'effectuer des analyses XPS quasi in-situ des substrats 300 mm, donc sans exposition à l'air [Pelissier 08].

3.2 Diagnostics plasma

Comme précisé dans l'introduction de ce chapitre, les techniques utilisées dans cette section permettent d'accéder à certains paramètres plasmas (E_{ion} , Γ_i , Γ_n) qui ont été utilisés par la suite comme paramètres d'entrée pour les simulations MD.

3.2.1 L'analyseur en énergie des ions : RFA (Retarding Field Analyser)

La fonction de distribution en énergie des ions qui bombardent le substrat a été mesurée à l'aide d'un analyseur électrostatique multi-grilles « SEMION » développé et commercialisé par la société irlandaise Impedans Ltd et largement décrit dans la littérature [Gahan 08, Gahan 09, Gahan 12]. Il est fixé au centre d'un substrat silicium 300 mm et déposé sur le porte substrat du réacteur. Les câbles RF sont protégés dans une gaine flexible en céramique pour ne pas qu'ils subissent de dégradations par le plasma. Une bride adaptée permet d'extraire ces câbles hors du réacteur qui est reliée à un système électronique et à un logiciel pour ainsi analyser des distributions en énergie des ions.

Le senseur RFA est un système constitué d'un empilement de 3 grilles et d'un collecteur qui sont protégés du plasma par un cache en aluminium anodisé percé de trous de 800 μm de diamètre laissant entrer les ions du plasma dans l'analyseur. Cependant, cette couche anodisée isolante a été retirée en face arrière pour permettre un bon contact électrique avec le silicium ; ainsi le potentiel de référence du senseur est bien identique à celui du substrat. La figure 3.2 est un schéma électrique du senseur utilisé. Toutes les grilles sont en nickel et ont des trous de 18 μm de diamètre, ce qui permet en principe une transmission de 50 %. Sur le schéma et pour plus de clarté, un seul des nombreux orifices de collection est représenté.

La première grille $G1$ est connectée électriquement au cache pour pouvoir suivre le potentiel présent au niveau du substrat, fournir une référence de potentiel et empêcher le champ électrique de l'analyseur de pénétrer dans la gaine se formant entre le plasma et le RFA.

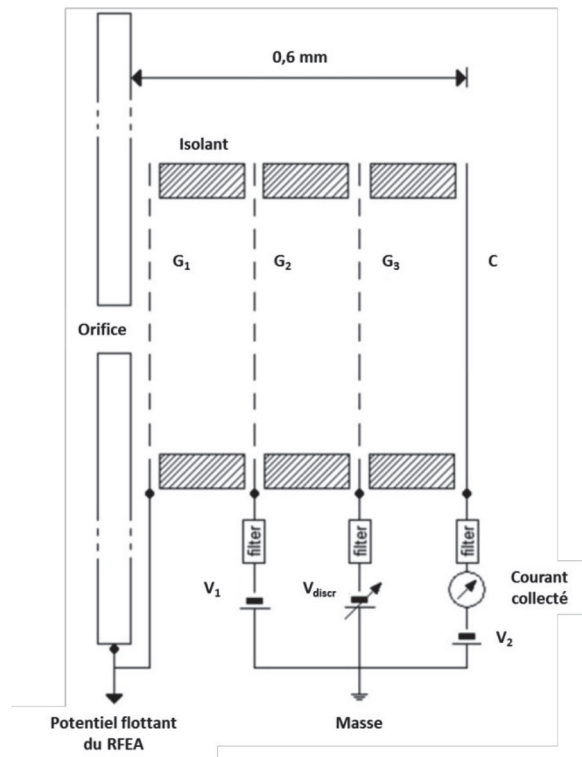


FIGURE 3.2 – Schéma de la structure de l'analyseur multi-grilles.

Cette grille empêche également le plasma de pénétrer dans le senseur puisque les trous ont un diamètre inférieur à la longueur de Debye dans les conditions étudiées (typiquement une centaine de microns). La seconde grille G_2 est polarisée négativement (environ -60 V) par rapport à G_1 pour repousser et empêcher les électrons énergétiques du plasma d'entrer dans l'analyseur. La troisième grille G_3 permet de discriminer les ions en énergie en balayant le potentiel continu de la valeur du potentiel de G_1 jusqu'à une valeur d'environ 20 V au-dessus du potentiel plasma. Seuls les ions ayant une énergie supérieure à une valeur donnée de potentiel peuvent atteindre le collecteur. Ainsi, au début du balayage, tous les ions peuvent passer. Puis, dès que le potentiel augmente, seuls les ions ayant une énergie supérieure à ce potentiel peuvent passer, ce qui diminue le courant collecté et permet de remonter à l'IVDF (Ion Velocity Distribution Function). Le collecteur C est polarisé négativement (-20 V) par rapport à G_3 afin de capturer tous les ions qui sont parvenus à passer la barrière de potentiel imposée par G_3 . Néanmoins, ces ions ne sont pas accélérés de façon trop importante pour éviter de générer la création d'électrons secondaires, ce qui altérerait le courant mesuré. Des filtres passe-bande à haute impédance sont placés entre chaque grille et l'électronique pour assurer le maintien des grilles au potentiel du porte substrat. Des filtres passe-bande ($1\text{ kHz} - 100\text{ MHz}$) ont été utilisés pour les mesures en plasmas pulsés car les grilles doivent suivre la fréquence RF à $13,56\text{ MHz}$, mais aussi les variations du potentiel d'autopolarisation imposées par la modulation en créneau de la puissance *bias*. Ainsi, les grilles et le collecteur flottent au potentiel RF et une mesure précise de la distribution en énergie des ions est possible. Cependant, la grille G_1 voit les ions arriver depuis le plasma et elle est au potentiel d'autopolarisation du

plasma. Avant chaque mesure, la valeur de ce potentiel est donc mesurée puis soustraite à la tension de discrimination pour obtenir les valeurs en énergie correctes. Le courant mesuré au niveau du collecteur permet d'obtenir une courbe $I-V$ telle que celle présentée en figure 3.3a. En dérivant cette courbe, il est possible d'obtenir la distribution en vitesses des ions (cf. figure 3.3b). Par abus de langage, dans la littérature, on parle souvent de fonction de distribution en énergie des ions (IEDF) mais il est important de souligner que ces analyseurs mesurent en réalité une distribution en vitesse des ions (IVDF).

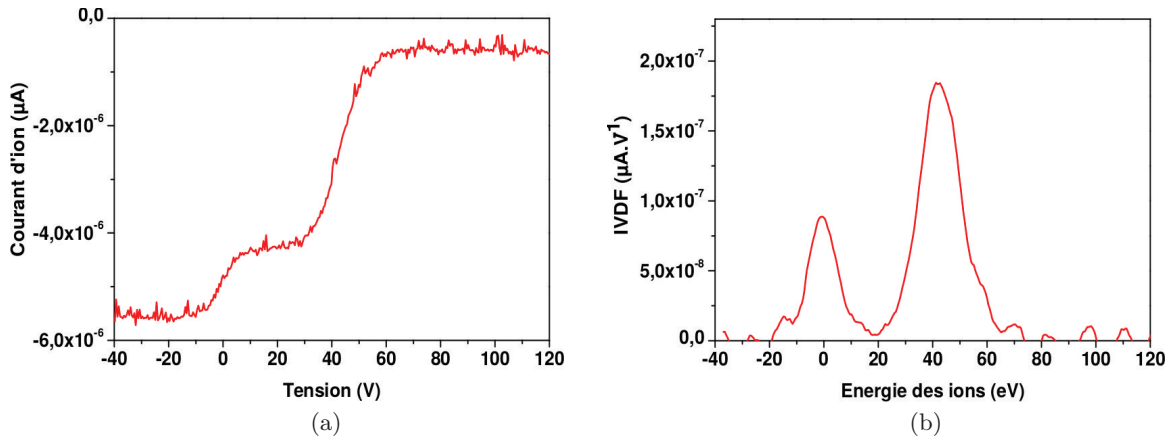


FIGURE 3.3 – (a) Courbe $I - V$ mesurée au niveau du collecteur et (b) IVDF correspondant à la dérivée directe de la courbe $I - V$.

3.2.2 La sonde de flux ionique

Pour mesurer le flux d'ion Γ_i (paramètre d'entrée des simulations MD) et pour mieux comprendre l'impact des courtes impulsions de la RF (1 kHz) sur le plasma, une technique de mesure du courant au niveau de la paroi est utilisée, ce qui permet d'isoler le courant induit par les ions. Une mesure du flux d'ions équivalente au flux d'ions bombardant le substrat pendant un procédé de gravure devrait alors être obtenue. Pour cela, on utilise la technique de sonde de flux ionique à couplage capacitif développée par Braithwaite et al. [Braithwaite 96] qui a des avantages considérables par rapport aux sondes de Langmuir, notamment une faible sensibilité aux dépôts de couches isolantes à la surface de la sonde pendant la mesure. Le dispositif expérimental est schématisé en figure 3.4. La sonde est constituée d'un disque en aluminium de 1 cm^2 polarisé négativement par un générateur RF (10 MHz) à travers une capacité de blocage. De la même façon qu'un substrat est polarisé par un générateur de polarisation via une capacité de blocage, la sonde va s'autopolariser de manière à équilibrer le flux d'ions et d'électrons perdus à sa surface. Afin d'éviter la courbure de la gaine du plasma par la sonde, un anneau de garde est également polarisé. Dans le but de mesurer uniquement le flux d'ions, la puissance RF et la valeur de la capacité de blocage sont choisies de façon à obtenir une tension d'auto-polarisation d'environ -60 V , ce qui est suffisamment négatif pour repousser les électrons du plasma. La puissance RF de polarisation de la sonde est ensuite coupée entraînant la décharge de la capacité grâce au flux d'ions positifs qui peut être mesuré

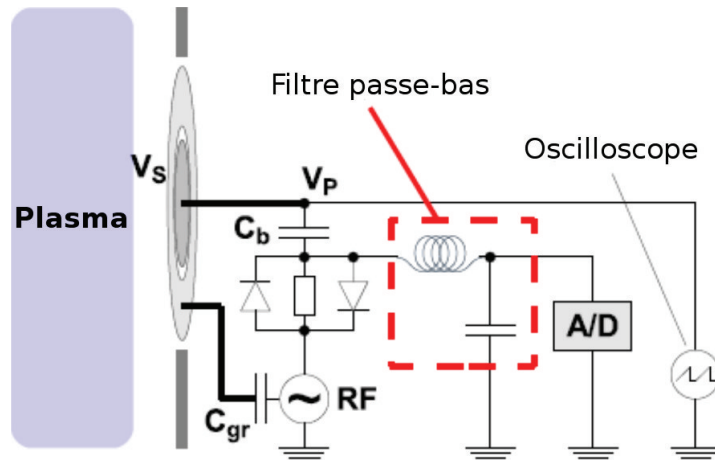


FIGURE 3.4 – Schéma du dispositif expérimental de mesure du flux d'ions.

de différentes manières.

La première méthode consiste à calculer directement le flux d'ions en mesurant la décharge de la capacité $\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C}$ qui varie linéairement avec le courant ionique I . Cependant, cette technique nécessite la connaissance précise de la valeur de la capacité C . Or, un dépôt isolant à la surface de la sonde généré par le plasma pendant la mesure peut modifier sa valeur, ce qui fausse la valeur du potentiel mesurée aux bornes de la capacité de blocage (cf. capacité supplémentaire due au dépôt isolant) [Braithwaite 03, Braithwaite 09, Darnon 14]. Dans notre dispositif expérimental, la tension aux bornes de la capacité de blocage est mesurée par un oscilloscope du modèle WaveRunner fabriqué par LeCroy.

La seconde méthode consiste à mesurer directement le courant à travers une résistance de $100\ \Omega$ placée en série avec la capacité de blocage [Booth 00]. Deux diodes « tête-bêche » sont placées en parallèle à cette résistance. Lorsque le générateur de polarisation RF est allumé, les diodes laissent passer le courant pour charger la capacité de blocage. À l'inverse, lorsque la puissance RF est coupée, la tension aux bornes des diodes est inférieure à leur tension de seuil et la totalité du courant passe à travers la résistance. Ce courant est ensuite mesuré par un convertisseur analogique/digital (A/D) de National Instruments qui échantillonne la tension aux bornes de la résistance (16 bits, $M.s^{-1}$). L'isolation du convertisseur A/D de la puissance RF est garantie par un filtre passe-bas placé entre celui-ci et la capacité. La mesure est synchronisée avec la modulation de la polarisation RF afin d'enregistrer la décharge de la capacité pendant la période OFF de chaque pulsation. Un programme LabVIEW™ permet ensuite d'accumuler et de moyenniser le signal sur un nombre de pulsations important (typiquement de 500 à 1000). C'est cette méthode qui est utilisée pour les mesures de flux d'ions.

Sous réserve de quelques adaptations, cette méthode peut également être utilisée pour les plasmas pulsés. En effet, afin d'être en mesure de repousser efficacement les électrons du plasma pendant quelques pulsations RF, la capacité de blocage doit être suffisamment chargée. De plus, pendant le temps OFF de la polarisation de la sonde, plusieurs pulsations plasma sont nécessaires pour décharger la capacité de blocage. Pour remplir ces conditions, la fréquence des pulsations de polarisation doit être plus faible que la fréquence de la modulation du plasma. Pour cela, un diviseur de fréquence synchronisé sur le générateur pulsé source du plasma est

utilisé. Typiquement, pour analyser un plasma pulsé à 1 kHz, la sonde est polarisée par des pulsations RF modulés à environ 50 Hz. Le convertisseur A/D qui est lui aussi synchronisé à l'aide du diviseur de fréquence, enregistre le courant de décharge de la capacité de blocage pendant le temps OFF des pulsations de polarisation. Ainsi, les variations temporelles du flux d'ions sur plusieurs pulsations plasma sont mesurées.

3.2.3 Le spectromètre de masse : mesure de flux de radicaux

La spectrométrie de masse est une technique particulièrement puissante pour analyser les plasmas réactifs car elle permet, en principe, d'analyser in-situ et de manière quantitative les densités des atomes, des molécules, des radicaux et des ions (positifs et négatifs) [Perrin 97]. Dans cette thèse, cette technique a permis de mesurer les flux de radicaux Cl du plasma pour ensuite estimer les rapports de flux de neutres sur flux d'ions Γ .

Le principe de cette technique réside dans la séparation en phase gazeuse des molécules chargées (ions) du plasma en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) sous l'action d'un champ magnétique. Par conséquent, il est indispensable d'ioniser les espèces neutres pour pouvoir les étudier. L'appareil utilisé est un spectromètre de masse à analyseur quadripolaire modèle EQP 500 de la société Hyden-Analytical. Il est composé de différents éléments (cf. figure 3.5) :

- un orifice de collection des espèces (au niveau de la paroi du réacteur) qui est polarisé positivement pour repousser les ions du plasma et ainsi ne collecter que les neutres.
- une cage d'ionisation où les neutres sont ionisés par faisceaux d'électrons produits par le chauffage d'un filament de tungstène. L'énergie des électrons est donc modulable et choisie de façon à ne pouvoir ioniser que les radicaux (Cl), de sorte que les espèces moléculaires (Cl_2) restent des espèces neutres et ne sont pas mesurées par la suite.
- un filtre en énergie.
- un filtre de masse quadripolaire qui est un système de 4 barreaux créant un champ électrique quadripolaire alternatif superposé à un champ électrique quadripolaire statique dans lequel seuls les ions d'une certaine masse ont une trajectoire stable et passent le filtre.

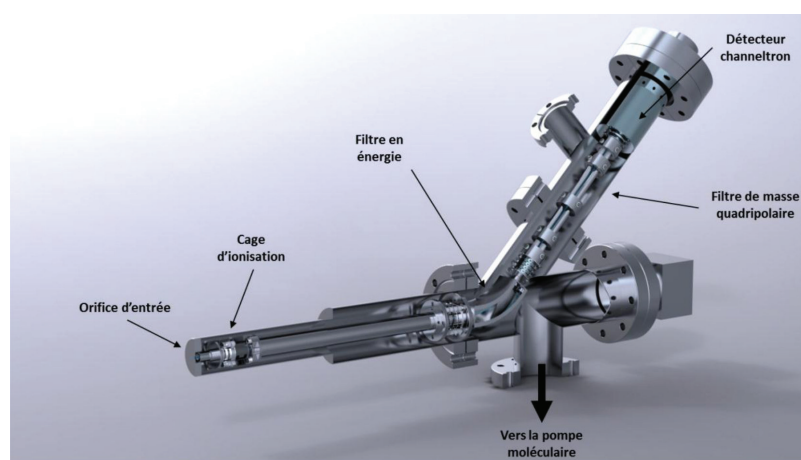


FIGURE 3.5 – Schéma du spectromètre de masse EPQ 500 de la société Hiden-Analytical.

- un détecteur de type « channeltron » (chaque ion arrivant sur le détecteur déclenche une cascade d'électrons qui est détectée comme une impulsion de courant).

Ce spectromètre a été modifié pour accueillir un hacheur mécanique et un système de pompage différentiel pour pouvoir mesurer de façon fiable des densités de radicaux, c'est-à-dire pour lesquels le bruit de fond est soustrait correctement [Haass 12, Bodart 12, Brihoum 13a]. Il est installé sur le réacteur à environ 5 cm au-dessus du substrat et au niveau des parois. Les espèces à détecter entrent dans la tête du spectromètre de masse via un orifice de 700 μm de diamètre qui affleure la paroi du réacteur. La partie basse du réacteur est donc soudée, loin de la région dense du plasma qui se trouve en dessous des antennes. Il est donc important de noter que, comme il y a de nombreuses recombinaisons sur les parois du réacteur, la quantité de radicaux mesurée sera nécessairement inférieure à celle impactant réellement le substrat.

3.2.4 Synthèse des mesures plasma réalisées pour les simulations MD

Cette section présente sous forme de tableaux les paramètres plasma mesurés (énergie ionique, courant ionique surfacique et rapport de flux de neutres sur flux d'ions) en fonction de conditions opératoires variées (pression, puissance *bias* et rapport de cycle) dans des plasmas chlorés continus et pulsés. Ces résultats clés (tous obtenus pour une puissance source de 600 W_s) nous ont permis de connaître les paramètres d'entrée à utiliser dans les simulations MD. Les données de courant ionique (mesuré en mA/cm^2) ont notamment été utiles pour estimer les temps de plasma équivalents aux doses simulées dans les calculs MD (cf. section 2.2.4). Dans ces tableaux, le courant ionique est aussi exprimé en $\text{ions}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ afin de pouvoir estimer plus facilement ces temps de plasma lorsque, par la suite, les résultats de simulations sont exprimés en fluence ionique ($\text{ions}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ces tableaux peuvent également permettre de trouver les paramètres opératoires adéquats pour reproduire des conditions/résultats de simulation MD particuliers.

Le tableau 3.1 montre le cas du **plasma continu (CW)**. Comme attendu (cf. chapitre 1), augmenter la puissance *bias* W_b se traduit par une augmentation de l'énergie des ions E_{ion} . On constate aussi que pour les mêmes puissances source et *bias*, une pression p plus faible entraîne des énergies ioniques plus faibles, ce qui est dû à un courant ionique plus élevé à basse pression. En effet, la puissance *bias* est proportionnelle au produit du courant d'ions total multiplié par l'énergie des ions atteignant le substrat [Brihoum 13b] : $P_{bias} = I_i \cdot V_{bias} = A \cdot e \cdot \Gamma_i \cdot V_{bias}$, où V_{bias} est le potentiel DC qui se développe à la surface du substrat (et dont dépend l'énergie des ions). Ainsi pour une puissance *bias* (W_b) constante, l'augmentation du flux d'ions à basse pression se traduit par une diminution de V_{bias} , et donc de l'énergie des ions. On note cependant que la relation $P_{bias} = I_i \cdot V_{bias}$ n'est pas toujours respectée ; ceci est probablement dû au fait que la sonde de mesure du flux d'ions est située au niveau des parois du réacteur et non au niveau du substrat où la puissance *bias* est appliquée. Le courant ionique j mesuré peut donc différer du flux réel arrivant sur le substrat. On note enfin que pour $p = 20$ mTorr, le courant ionique mesuré diminue dès que la puissance *bias* atteint 60 W_b et plus, ce qui n'est pas attendu dans un plasma ICP : le courant devrait en effet rester constant comme on l'observe à plus faible puissance *bias*. Ce comportement inattendu pourrait être dû à différents phénomènes : (i) les fortes puissances *bias* pourraient, via un couplage capacitif, provoquer une ionisation du plasma qui modifierait l'uniformité et les propriétés du plasma dans la chambre et devant le porte-substrat ; (ii) les fortes puissances *bias* pourraient engendrer de fortes vitesses de gravure accompagnées d'une augmentation de la densité de produits de gravure SiCl_x dans le plasma au détriment de celle de Cl et Cl_2 , modifiant ainsi la chimie du

p (mTorr)	W_b (W)	E_{ion} (eV)	j (mA/cm ²)	j (10 ¹⁵ ions.cm ⁻² .s ⁻¹)	$\Gamma = \frac{\Gamma_{Cl}}{\Gamma_i}$
5	0	17	-	-	-
	20	37	-	-	-
	30	55	-	-	-
	40	74	-	-	-
	60	106	-	-	-
20	0	15	0,80	5,0	-
	20	80	0,87	5,4	-
	40	147	0,92	5,8	-
	60	206	0,68	4,3	-
	100	320	0,65	4,1	190

Tableau 3.1 – Synthèse de quelques mesures en plasma de chlore dans un réacteur ICP en mode **continu (CW)** à 600 W_s [Mourey 16]. p désigne la pression au sein du réacteur, W_s (resp. W_b) désigne la puissance source (resp. puissance *bias*) fournie au plasma, E_{ion} désigne l'énergie ionique, j le courant ionique surfacique et Γ le rapport de flux de radicaux sur flux d'ions.

plasma et le flux ionique (effet de « loading » en anglais).

Le tableau 3.2 concerne le cas du **plasma synchronisé pulsé (SP)** à 1 kHz. On note que le courant ionique j est beaucoup plus faible pendant le temps OFF que le temps ON, ce qui est normal car, le plasma étant éteint, les pertes des paires électron/ion en surface ne sont plus compensées par l'ionisation du gaz : la densité d'ions s'effondre. Pour une même puissance *bias* W_b , on note que diminuer le rapport de cycle *DC* permet de diminuer le courant ionique pendant les temps ON et OFF. Cet effet est probablement causé par une modification de l'équilibre chimique du plasma avec le *DC* (et donc de la densité ionique). En effet, les radicaux Cl sont principalement créés par dissociation des molécules de Cl₂ pendant la phase ON uniquement ($Cl_2 + e \rightarrow 2Cl + e$) alors qu'ils recombinaient en permanence pendant les phases ON et OFF sur les parois du réacteur ($2Cl + parois \rightarrow Cl_2$). Comme expliqué dans le chapitre 1, pour des fréquences supérieures à 1 kHz, la densité de radicaux ne varie pas au cours du cycle; la dissociation et l'équilibre chimique du plasma sont donc pilotés par le rapport cyclique *DC*. On note ainsi que plus le *DC* augmente et se rapproche du cas CW (*DC* = 100%), plus le courant ionique j pendant le temps ON est proche de la valeur en mode CW. En effet, la durée T_{on} augmente donc le plasma a plus de temps pour tendre vers son état d'équilibre (taux de dissociation et chimie du plasma) continu. Cela se répercute sur le rapport de flux de radicaux sur flux d'ions Γ , qui devient plus important à faible *DC* puisqu'il y a moins d'ions dans la décharge. On note également que la puissance *bias* ne change pas les valeurs du courant ionique j pour un même *DC*, ce qui est normal car le *bias* ne modifie a priori pas l'équilibre du plasma. Comme attendu, l'énergie des ions E_{ion} pendant la période ON augmente avec la puissance *bias* W_b pour une valeur fixe de *DC*. E_{ion} augmente également quand le *DC* diminue pour une valeur fixe de W_b . Ceci est dû à la relation dont nous avons déjà parlé : $P_{bias} = I_i \cdot V_{bias} = A \cdot e \cdot \Gamma_i \cdot V_{bias}$. Ainsi pour une puissance *bias* (W_b) constante, la diminution du flux d'ions à faible *DC* se traduit par une augmentation de V_{bias} ,

W_b (W)	DC (%)	E_{ion} (eV) (T_{off} ; T_{on})	j (mA/cm ²) (T_{off} ; T_{on})	j (10 ¹⁵ ions.cm ⁻² .s ⁻¹) (T_{off} ; T_{on})	$\Gamma = \frac{\Gamma_{Cl}}{\Gamma_i}$
0	20	-	0,07; 0,15	0,4; 0,9	-
	50	5; 13	0,24; 0,56	1,5; 3,5	-
	75	6; 14	0,38; 0,78	2,4; 4,9	-
	100	15	0,80	5,0	-
20	20	-	0,07; 0,18	0,4; 1,1	-
	50	5; 106	0,19; 0,54	1,2; 3,4	-
	75	6; 95	0,40; 0,86	2,5; 5,4	-
	100	80	0,87	5,4	-
40	20	-	0,05; 0,17	0,3; 1,1	-
	50	5; 181	0,19; 0,57	1,2; 3,6	-
	75	5; 177	0,41; 0,82	2,6; 5,1	-
	100	147	0,92	5,8	-
60	20	-	0,06; 0,23	0,4; 1,4	-
	50	5; 250	0,20; 0,57	1,3; 3,6	-
	75	8; 246	0,38; 0,68	2,4; 4,3	-
	100	206	0,68	4,3	-
100	20	-	0,08; 0,36	0,5; 2,3	1625
	50	-	0,20; 0,54	1,3; 3,4	280
	75	-	0,41; 0,63	2,6; 3,9	180
	100	320	0,65	4,1	190

Tableau 3.2 – Synthèse de quelques mesures en plasma de chlore dans un réacteur ICP en mode **synchronisé pulsé (SP)** à 600 W_s, $f = 1$ kHz et pour une pression de 20 mTorr au sein de la chambre [Mourey 16]. W_s (resp. W_b) désigne la puissance source (resp. puissance *bias*) fournie au plasma, DC désigne le rapport de cycle ($DC = 100\%$ correspond au cas CW), E_{ion} désigne l'énergie ionique, j le courant ionique surfacique et Γ le rapport de flux de radicaux sur flux d'ions pendant T_{on} . Le point-virgule sépare les valeurs mesurées durant la phase OFF (plasma et *bias* éteints) et la phase ON (plasma et *bias* allumés). Les mesures d'ions de très fortes énergies ($DC = 20\%$ et 100 W_b tout DC confondus) n'ont pas été effectuées pour ne pas endommager la sonde RFA.

et donc de l'énergie des ions.

Enfin, le tableau 3.3 synthétise le cas du **plasma bias pulsé (BP)** à 1 kHz. On voit que le courant ionique j reste sensiblement le même sur tout le cycle (T_{on} et T_{off}), ce qui est normal car la source, qui contrôle la densité ionique du plasma, est toujours allumée et le *bias* ne modifie à priori que l'énergie des ions. Il en est de même en jouant sur le *DC* : le courant ionique j n'est quasiment pas modifié. On notera une exception pour le cas 100 W_b, pour lequel le courant varie entre le temps ON et OFF et avec le *DC*. Ce phénomène non attendu pourrait être dû aux problèmes déjà évoqués dans le cas continu pour de fortes puissances *bias*. Notons que cet effet se répercute sur le rapport du flux de radicaux sur flux d'ions Γ à 100 W_b, qui devrait normalement être constant et égal au cas CW quel que soit le rapport de cycle. On voit enfin que le *DC* n'influe pas sur l'énergie des ions générés pendant la période ON pour une valeur fixe du *bias*. En effet, quel que soit le moment du cycle (T_{on} ou T_{off}), les ions sont simplement accélérés par la différence de potentiel dans la gaine, qui correspond à la différence entre le potentiel plasma et le potentiel de l'électrode *bias*. Le *DC* n'a donc une influence que sur la proportion d'ions de forte énergie (mesurés pendant T_{on}) par rapport à la proportion d'ions de faible énergie (mesurés pendant T_{off}).

3.3 Caractérisations des surfaces

Pour pouvoir comparer les résultats de simulation et expérimentaux, on a besoin de caractériser la surface du substrat après gravure ou exposition au plasma : endommagement (e_{SiCl_x}), amorphisation ($e_{amorphe}$), épaisseur gravée ou taux de gravure (EY). Pour cela, différentes techniques sont utilisées selon l'analyse surfacique souhaitée.

3.3.1 Analyse visuelle de la surface et vitesse de gravure par MEB & STEM

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM en anglais) est une technique permettant d'analyser visuellement la surface d'un échantillon. Pour cela, la surface est balayée par des faisceaux très fins d'électrons. Les électrons énergétiques pénétrant l'échantillon vont subir des chocs élastiques et inélastiques qui vont émettre, entre autres, des électrons secondaires de quelques eV. La détection et l'analyse de ces électrons secondaires permettent de former une image point par point de la surface et ainsi de reconstruire la morphologie de l'échantillon observé. Le microscope utilisé pour ces images est le modèle HITACHI S5000 dont la résolution annoncée est de 0,6 nm pour une tension d'accélération de 30 kV. En pratique, cette résolution est difficilement atteignable dans les conditions réelles d'utilisation (bruit dans la salle blanche, vibrations). Dans le cas de matériaux isolants ou peu conducteurs (ex. oxyde natif du silicium ou silicium lui-même), une métallisation de la surface est effectuée pour permettre l'évacuation des charges en pulvérisant une couche d'alliage or/palladium de quelques nanomètres à la surface de l'échantillon. Les images MEB offrent une bonne idée de l'état général de la surface, notamment lorsque les échantillons sont mesurés en angle rasant, mais leur résolution est limitée et elles ne permettent pas d'observer l'état cristallin du silicium, ce qui peut être une information importante pour connaître l'état du substrat après gravure.

Le STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie à balayage similaire au MEB, mais où les électrons captés ont interagi avec la matière en traversant l'échantillon. Pour cela, il faut tout d'abord réaliser une lame mince dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. Elle est extraite de l'échantillon puis amincie par un faisceau d'ions

p (mTorr)	W_b (W)	DC (%)	E_{ion} (eV) (T_{off} ; T_{on})	j (mA/cm ²) (T_{off} ; T_{on})	j (10 ¹⁵ ions.cm ⁻² .s ⁻¹) (T_{off} ; T_{on})	$\Gamma = \frac{\Gamma_{Cl}}{\Gamma_i}$
5	20	20	15; 42	-	-	-
		100	37	-	-	-
	40	20	16; 69	-	-	-
		100	74	-	-	-
	60	20	16; 91	-	-	-
		100	106	-	-	-
20	20	20	15; 93	0,98; 1,01	6,1; 6,3	-
		50	16; 93	1,01; 1,04	6,3; 6,5	-
		75	15; 77	1,12; 1,16	7,0; 7,3	-
		100	80	0,87	5,4	-
	40	20	14; 163	1,06; 1,11	6,6; 6,9	-
		50	15; 157	1,09; 1,14	6,8; 7,1	-
		75	15; 140	1,13; 1,19	7,1; 7,4	-
		100	147	0,92	5,8	-
	60	20	13; 218	1,07; 1,13	6,7; 7,1	-
		50	15; 205	1,02; 1,10	6,4; 6,9	-
		75	15; 211	0,92; 1,03	5,8; 6,4	-
		100	206	0,68	4,3	-
	100	20	-	0,91; 1,10	5,7; 6,9	670
		50	-	0,70; 0,89	4,4; 5,6	375
		75	-	0,73; 0,91	4,6; 5,7	230
		100	320	0,65	4,1	190

Tableau 3.3 – Synthèse de quelques mesures en plasma de chlore dans un réacteur ICP en mode **bias pulsé (BP)** à 600 W_s avec $f = 1$ kHz [Mourey 16]. p désigne la pression au sein du réacteur, DC désigne le rapport de cycle ($DC = 100\%$ correspond au cas CW), W_s (resp. W_b) désigne la puissance source (resp. puissance *bias*) fournie au plasma, E_{ion} désigne l'énergie ionique, j le courant ionique surfacique et Γ le rapport de flux de radicaux sur flux d'ions pendant T_{on} . Le point-virgule sépare les valeurs mesurées durant la phase OFF (plasma allumé - absence de *bias*) de celles durant la phase ON (plasma et *bias* allumés).

focalisé, aussi appelé FIB (Focused Ion Beam). L'équipement utilisé dans cette thèse pour réaliser les lames minces et les images STEM est une plateforme FIB-STEM Helios NanoLab™ fabriquée par la société FEI. Les images STEM offrent un bon contraste chimique et donnent une bonne idée du profil de la surface du substrat.

Dans le cadre de cette thèse, le MEB a permis d'avoir une idée de l'état de surface après gravure ; le STEM a quant à lui permis de mesurer les épaisseurs d'endommagement causé par le plasma avec une excellente précision (résolution ≤ 1 nm). Ces deux techniques ont été très utiles et utilisées dans le cas de la gravure par plasmas pulsés (cf. chapitre 6). Le STEM permet aussi de calculer des vitesses de gravure en mesurant l'épaisseur de la couche gravée sur substrat SOI, et en la divisant par le temps du procédé de gravure.

3.3.2 Composition chimique par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse surfacique puissante et quantitative. En effet, il est possible de sonder les premiers nanomètres de la surface d'un matériau pour obtenir une analyse chimique de la surface sans occasionner de dégradations trop importantes dans le matériau.

Principe de base

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique schématisé sur la figure 3.6. Un photon X d'énergie $h\nu$ connue transfère toute son énergie à un électron de cœur d'un atome. L'électron va alors être éjecté de son orbitale avec une énergie cinétique E_c et être détecté. Dans le domaine du keV, ce processus est prédominant [Duc 98b]. L'énergie de liaison E_L de l'électron dans le substrat peut être obtenue grâce à la relation :

$$E_L = h\nu - E_c - W_{spec} \quad (3.1)$$

où W_{spec} est la fonction d'extraction du spectromètre correspondant à la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de l'électron (identique dans l'échantillon et dans le spectromètre, cf. figure 3.6) et son niveau de vide dans le spectromètre [Briggs 83]. En mesurant l'énergie cinétique des électrons éjectés de la surface de l'échantillon, il est donc possible de déterminer

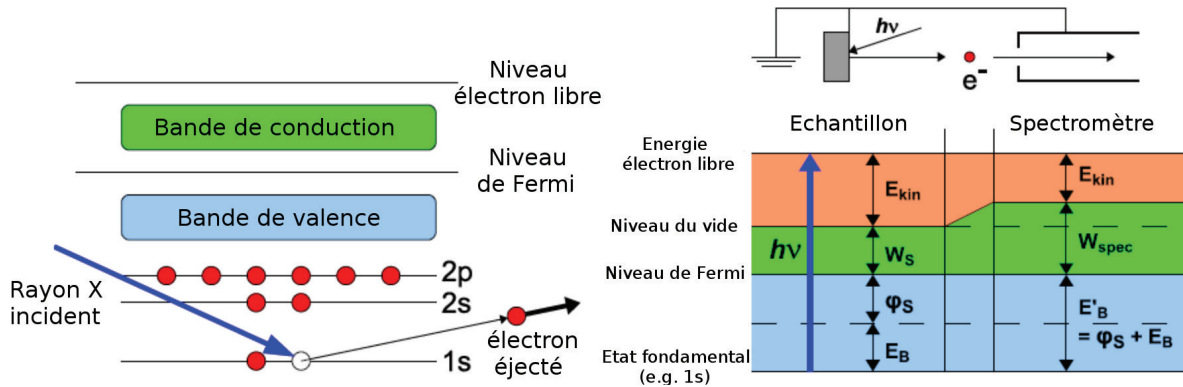


FIGURE 3.6 – Schéma de principe de l'XPS.

leur énergie de liaison qui dépend à la fois de l'espèce d'origine et de son environnement chimique. On peut ainsi déterminer la nature chimique d'un matériau.

Le couplage spin-orbite et le déplacement chimique

Chaque espèce chimique possède des énergies de liaison différentes avec ses électrons de cœur. Ces espèces sont facilement identifiables sur un spectre XPS par des pics tabulés. Lorsqu'ils sont mesurés avec une haute résolution, ces pics peuvent être composés de multiples pics. Cette séparation en plusieurs composantes peut avoir deux raisons.

Tout d'abord, les états quantiques des électrons dans un atome étant définis par trois nombres quantiques (principal n , secondaire l et de spin s), leur moment angulaire peut être dans deux états possibles lorsque $l \neq 0$, conduisant à un doublet avec deux énergies de liaison différentes. C'est ce que l'on appelle le couplage spin-orbite. Par exemple, la figure 3.7 montre le niveau $2p$ du silicium. Pour celui-ci, le moment angulaire peut prendre les deux valeurs $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$ (séparées de 0,6 eV); on parle alors du doublet $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Le rapport d'aire entre les deux pics du doublet dépend également de l'orbitale. Pour ce doublet, l'aire du pic $2p_{3/2}$ est deux fois supérieure à celle du pic $2p_{1/2}$. Ces caractéristiques dépendent uniquement du couplage spin-orbite et ne sont pas affectées par l'environnement chimique.

L'autre phénomène à l'origine de la multitude de pics mesurés pour une espèce, à une orbitale donnée, est la modification de l'énergie de liaison d'un photoélectron. Celle-ci est sensible à l'électronégativité des atomes voisins et dépend donc de son environnement. Un décalage de plusieurs eV peut alors être observé, on parle de déplacement chimique. On différencie alors deux types de déplacement chimique : le négatif et le positif, suivant si les pics sont déplacés vers des plus faibles ou plus fortes énergies, comme le montre la figure 3.8. Dans la figure 3.7, le décalage en énergie des différents pics SiO_x correspond à l'augmentation du nombre de liaisons entre le silicium et l'oxygène.

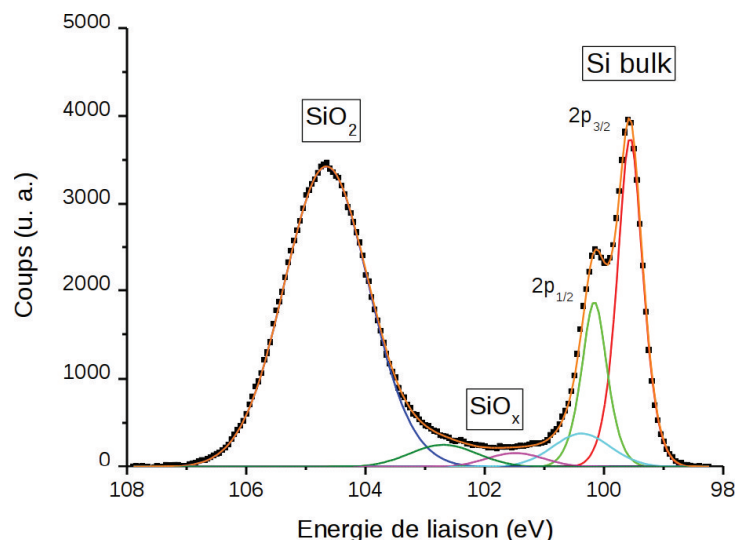


FIGURE 3.7 – Spectre XPS de l'orbital $2p$ d'un substrat de silicium après exposition à un plasma oxydant.

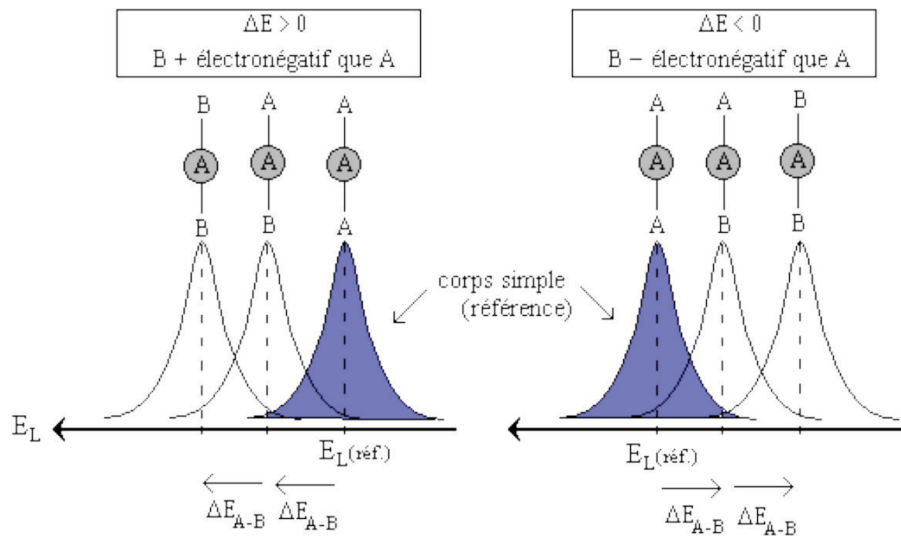


FIGURE 3.8 – Représentation du déplacement chimique en fonction de l'électronégativité du voisin B de A .

Analyse en profondeur - AR-XPS

L'XPS permet de sonder la matière en profondeur. En effet, le signal I reçu par l'analyseur dépend de l'atténuation de l'énergie du photoélectron traversant la matière λ (libre parcours moyen du photoélectron) par la relation [Briggs 83] :

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{L}{\lambda \cos\theta}\right) \quad (3.2)$$

où I_0 est l'intensité du photon X incident émit par l'XPS, L est l'épaisseur de la couche traversée, θ est l'angle de l'analyseur par rapport à la normale de la surface. Ainsi, 95 % du signal collecté provient d'une profondeur [Duc 98a] :

$$d = 3\lambda \cos\theta \quad (3.3)$$

L'angle d'analyse des photoélectrons est donc relié à la profondeur à laquelle ces derniers ont été émis. Une analyse en émergence rasante (θ élevé) donne ainsi une information très précise de la surface, alors qu'une analyse en émergence normale ($\theta = 0^\circ$) donne des informations en volume du matériau. Le libre parcours moyen λ étant de l'ordre de 3 nm, la profondeur maximale sondée dans ce cas est d'une dizaine de nanomètres ($\theta = 0^\circ$). Il est ainsi possible de reconstruire un profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur analysée, en sondant la matière pour différents angles θ . Ce mode de fonctionnement est appelé XPS résolu en angle ou AR-XPS. Il a été utilisé dans cette thèse pour estimer l'épaisseur de la couche mixte réactive SiCl_x formée en surface du matériau après exposition au plasma. Néanmoins, cette mesure ne reste qu'une estimation car la couche mixte n'est souvent pas homogène et les calculs de reconstruction XPS pour tracer les profils de concentration des espèces en fonction de la profondeur sont très complexes.

La quantification

L'intensité des pics dépend principalement de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante, corrigée par des facteurs qui prennent en compte la transmission du spectromètre et l'efficacité de détection instrumentale. Les valeurs de ces sections efficaces ont été calculées par Scofield pour toutes les raies principales excitées par l'Al K_α [Scofield 76]. Ainsi l'intensité du pic photoélectrique d'un élément est proportionnelle à sa concentration multipliée par son coefficient de Scofield.

En XPS, de nombreux paramètres sont inconnus (comme le flux de photons par exemple), il n'est donc pas possible de déterminer la concentration absolue des éléments chimiques dans le matériau analysé. Cependant, il est facile d'obtenir une analyse relative en ramenant la stœchiométrie d'un élément par rapport à la somme de tous les éléments détectés. La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100 %. La précision des mesures est de $\pm 20\%$ sans étalonnage, mais peut atteindre $\pm 5\%$ en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais.

Dispositif expérimental

L'XPS utilisé dans cette thèse est relié au bâti de gravure grâce à une chambre de transfert sous vide, ce qui permet des analyses quasi in-situ des substrats 300 mm gravés. De cette façon, les échantillons ne sont pas remis à l'air et les couches réactives surfaciques ne subissent pas de modifications chimiques telles que l'oxydation par exemple. Le spectromètre utilisé est un modèle Theta 300 modifié de la société Thermo-Fisher. Il est représenté sur la figure 3.9 [Pelissier 08]. Le système est équipé d'un canon à électrons (FEG02), d'une source monochromatique haute résolution K_α d'aluminium à 1,486 keV et d'un analyseur de photoélectrons. L'émission des rayons X est produite de la surface analysée. Le détecteur peut analyser des angles d'émission compris entre 20° et 76° par rapport à la normale à la surface tout en gardant l'information angulaire de chaque électron collecté. Les photoélectrons sont ensuite dirigés sur un détecteur à deux dimensions x et y , qui permet de discriminer les photoélectrons selon leur énergie en x (128 canaux) et leur angle de collection en y (96 canaux), et donc d'acquérir

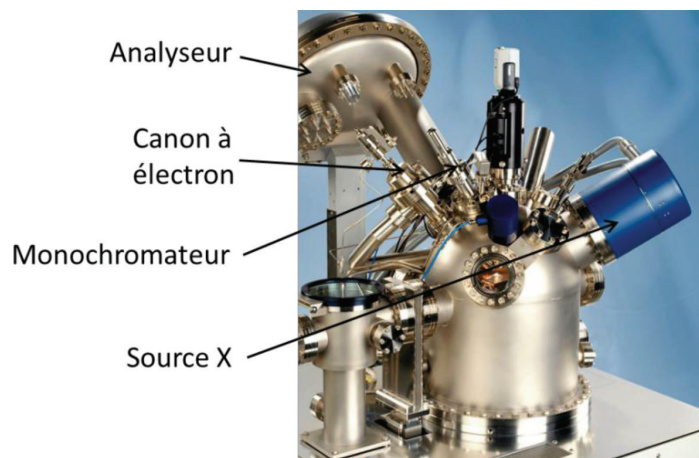


FIGURE 3.9 – Photographie du dispositif expérimental (Thermo-Fisher).

des électrons suivant plusieurs angles d'analyse simultanément.

3.3.3 Vitesse de gravure et épaisseur de couche modifiée par ellipsométrie

Principe

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surface non destructive. Elle consiste à mesurer le changement de phase, de polarisation, et d'intensité d'un faisceau polarisé linéairement après réflexion sur la surface plane d'un échantillon. Le champ électromagnétique incident \vec{E}_i peut être séparé en deux composantes : le champ perpendiculaire à la surface $\vec{E}_{i,p}$ et le champ parallèle à la surface $\vec{E}_{i,s}$. La modification de ces deux composantes après réflexion sur l'échantillon peut être décrite par les coefficients de réflexion :

$$\vec{r}_p = \frac{\vec{E}_{r,p}}{\vec{E}_{i,p}} = |\vec{r}_p| \exp(i\delta_p) \quad \text{et} \quad \vec{r}_s = \frac{\vec{E}_{r,s}}{\vec{E}_{i,s}} = |\vec{r}_s| \exp(i\delta_s) \quad (3.4)$$

où le coefficient δ indique le changement absolu de phase introduit par la réflexion et le module $|\vec{r}|$ correspond à l'atténuation de l'amplitude. Le changement de polarisation peut être caractérisé par la réflectance complexe :

$$\rho = \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} = \left| \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} \right| \exp(i(\delta_p - \delta_s)) = \tan(\Psi) (i\Delta) \quad (3.5)$$

avec $\Delta = \delta_p - \delta_s$ la différence relative de phase entre les deux composantes perpendiculaire et parallèle après réflexion. Les angles Ψ et Δ présentés en figure 3.10, caractéristiques de la surface étudiée, sont appelés paramètres ellipsométriques. La mesure des modifications relatives des champs électromagnétiques, et non des valeurs absolues, rend la mesure indépendante des fluctuations éventuelles de la source, ce qui fait de l'ellipsométrie une méthode robuste, précise et reproductible. La mesure de Ψ et Δ peut alors être utilisée pour déterminer des épaisseurs allant de quelques angströms à plusieurs microns. Elle permet également d'établir l'indice de réfraction $n = n_r + ik$ d'un matériau d'épaisseur connue.

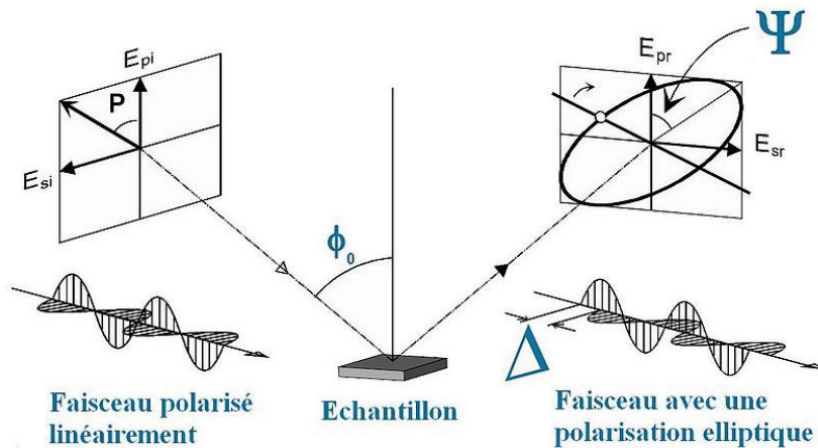


FIGURE 3.10 – Principe de l'ellipsomètre et représentation des angles Ψ et Δ .

Dans cette thèse, l'ellipsométrie a été utilisée pour mesurer des vitesses de gravure, obtenues en calculant la différence d'épaisseur du matériau avant et après gravure sur un substrat SOI, le tout divisé par le temps du procédé de gravure. Dans certains cas, cette méthode peut également être utilisée pour définir les épaisseurs de couche modifiée e_{SiCl_x} dans le matériau.

Dispositif expérimental

Dans cette étude, un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL fabriqué par HORIBA Jobin Yvon a été utilisé. Il est équipé sur une autre chambre de gravure du bâti Applied Materials présenté précédemment, permettant ainsi des mesures d'épaisseur quasi in-situ. La source de lumière est constituée d'une lampe au Xénon de 75 W. Le polariseur et l'analyseur sont tous deux composés d'un prisme de Glan qui offre une précision angulaire de $0,01^\circ$ et un coefficient d'atténuation de 10^{-5} . Le détecteur est un photomultiplicateur devant lequel est placé un monochromateur, offrant une gamme spectrale allant de 190 à 880 nm. Des fibres optiques prévues pour le domaine UV sont également utilisées pour atteindre cette gamme. Les spectres mesurés sont ensuite simulés dans le logiciel DeltaPsi[®] qui permet la création d'empilements de couches minces complexes, ainsi que la simulation de fonctions de dispersion pour des matériaux aux propriétés inconnues après exposition au plasma.

Chapitre 4

Couches de Si ultraminces : Gravure et dommages induits par bombardement d'ions Cl_x^+

Sommaire

4.1 Motivations et objectifs de l'étude	69
4.2 Conditions de simulation	70
4.3 Influence de l'énergie et de la nature des ions Cl_x^+	71
4.3.1 Formation et évolution de la couche mixte réactive SiCl_x	71
4.3.2 Taux et produits de gravure	73
4.4 Conclusion	78

4.1 Motivations et objectifs de l'étude

L'endommagement surfacique d'un substrat par un plasma est directement associé à l'énergie et à la nature des ions qui impactent ce dernier. Dû à des énergies de bombardement ionique trop importante ($E_{ion} > 15 - 20 \text{ eV}$) et des taux de fragmentation élevés, les plasmas continus (CW) ne semblent pas à même de graver sélectivement des films ultraminces sans endommager les couches actives des transistors avancés (FinFET, FDSOI). Afin de graver ces couches avec une précision nanométrique et réduire les dommages induits par plasma, des solutions alternatives sont envisagées : l'utilisation de plasmas à faible Te (dans lesquelles $E_{ion} \leq 5 \text{ eV}$) ou de plasmas pulsés. Ces derniers sont caractérisés par des énergies ioniques moyennes plus faibles ($5 - 10 \text{ eV}$) et des taux de dissociation contrôlables via le rapport de cycle (DC). Ce second point est intéressant dans la mesure où, en générant plus d'ions moléculaires que d'ions atomiques, pulser le plasma pourrait permettre de minimiser les dommages surfaciques en fractionnant l'énergie cinétique des ions incidents et en limitant la diffusion/implantation d'espèces dans le matériau. C'est afin d'étudier ces effets et de valider de telles hypothèses que des simulations de bombardement uniquement ionique sont menées dans ce chapitre. Pour cela, l'influence de deux paramètres plasma est étudiée : l'énergie des

ions E_{ion} et la composition ionique α_i du plasma, i.e. la proportion d'ions Cl^+ par rapport à celle des ions Cl_2^+ . Ce chapitre détaille, outre les conditions de simulation, l'influence de ces deux paramètres sur l'endommagement surfacique du substrat (amorphisation, implantation) ainsi que sur sa gravure (vitesse et produits).

4.2 Conditions de simulation

La méthodologie utilisée pour les simulations effectuées dans ce chapitre est identique à celle décrite dans le chapitre 2. Le bombardement ionique du silicium est simulé en impactant la surface avec des ions Cl^+ et Cl_2^+ de basse énergie ionique (5 – 100 eV) et une position de départ aléatoire (cf. section 2.2.1). La gamme d'énergie choisie permet de balayer à la fois les énergies correspondant aux plasmas pulsés ou à basse température électronique, et les énergies caractéristiques des plasmas ICP continus dans l'industrie microélectronique (cf. tableaux 3.1, 3.2 et 3.3).

La cellule initiale utilisée pour modéliser le substrat est un cristal de silicium orienté selon l'axe (001) et préalablement thermalisé à 300 K comme décrit en section 2.2.3. Des conditions périodiques sont appliquées latéralement afin d'imiter une surface semi-infinie. Elle contient entre 1176 et 2352 atomes, le nombre variant selon sa profondeur. Cette dernière est choisie en fonction de l'énergie ionique étudiée (de 16 Å de profondeur pour le cas d'un bombardement ionique à 5 eV jusqu'à 33 Å pour 100 eV). Sa surface est parfaitement plane et non reconstruite sous la forme 2×1 . Son aire est de 1447 \AA^2 ($38,04 \text{ \AA} \times 38,04 \text{ \AA}$) ; elle est choisie la plus petite possible pour diminuer le temps de simulation, mais suffisamment grande pour ne pas altérer la physique des résultats (cf. conditions périodiques). La couche atomique la plus haute de la cellule contient 98 atomes et définit ce qu'on appelle une monocouche ou *monolayer* (ML) en anglais. Les deux couches atomiques les plus profondes sont maintenues statiques lors du bombardement pour éviter toute translation de la cellule.

Pour les trajectoires ioniques, le mouvement de tous les atomes est suivi pendant 0,5 ps pour $E_{ion} \leq 50 \text{ eV}$ et 1 ps pour $E_{ion} = 100 \text{ eV}$, ce qui correspond au temps de la cascade collisionnelle. Le pas de temps d'intégration dt est de 1 fs pour $E_{ion} \leq 50 \text{ eV}$ et 0,5 fs pour $E_{ion} = 100 \text{ eV}$. Si la température de la cellule a varié de plus de 5% après un impact, un bain thermique à 300 K est appliqué via la procédure de Berendsen (cf. section 2.2.5). La force du thermostat est fixée par le paramètre $\tau_T = 10 \text{ fs}$ et la durée du bain est de 0,5 ps. L'endommagement surfacique du substrat est évalué selon les procédures décrites en section 2.3.4. Le retrait et comptage des produits de gravure se font comme décrits dans la section 2.2.6.

Un bombardement ionique continu est simulé via des trajectoires d'impact récursives ; les résultats sont exprimés en fluence (ions/cm²) plutôt qu'en flux ou en temps. Des fluences allant jusqu'à $20,7 \cdot 10^{15}$ ions/cm² ou 3000 impacts sont nécessaires pour atteindre l'état stationnaire. Comme des atomes de silicium sont gravés au cours des impacts, des couches supplémentaires sont ajoutées au bas de la cellule afin de garder une couche de matériau suffisamment épaisse au cours de la simulation. Enfin, les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'un moyennage effectué sur trois simulations, dont les variabilités sont estimées par les barres d'erreur représentées sur les graphiques.

4.3 Influence de l'énergie et de la nature des ions Cl_x^+

4.3.1 Formation et évolution de la couche mixte réactive SiCl_x

La figure 4.1 montre l'état de la surface de silicium après 2000 impacts consécutifs d'ions atomiques Cl^+ à 25 eV (équivalent à une fluence de $13,8 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) et son profil de densités. Après plusieurs impacts, on observe qu'une couche amorphe de 2 nm se forme en surface, contenant à la fois des atomes de chlore et de silicium : il s'agit d'une couche mixte réactive SiCl_x . En effet, les ions Cl^+ impactés ont suffisamment d'énergie pour rompre les liaisons Si-Si surfaciques, ce qui permet aux atomes Cl de diffuser au sein du substrat.

Comme expliqué dans la section 1.3, l'épaisseur de cette couche SiCl_x est un paramètre clé pour les procédés de gravure de couches ultraminces et doit rester la plus faible possible (idéalement de l'ordre du nanomètre ou moins). La figure 4.2 montre l'évolution de cette épaisseur au cours d'impacts d'ions Cl^+ consécutifs pour différentes énergies ioniques (5, 10, 25, 50 et 100 eV). Pour toutes les énergies, l'épaisseur de la couche mixte augmente rapidement pendant les premiers impacts car les ions pénètrent et diffusent rapidement dans le matériau ; l'épaisseur de couche réactive sature après une fluence d'environ $10 \cdot 10^{15}$ ions/cm² avant d'atteindre sa valeur d'état stationnaire. On note que l'épaisseur maximale atteinte par la couche SiCl_x à l'état stationnaire correspond en fait à la profondeur maximale de pénétration de l'ion dans le substrat, en accord avec de précédentes simulations de Graves et Humbird [Graves 02]. Par conséquent, l'épaisseur de la couche mixte SiCl_x augmente naturellement avec l'énergie de l'ion. On observe également que l'état stationnaire est atteint plus rapidement pour de faibles énergies ioniques car moins d'ions sont nécessaires pour saturer une couche mixte plus fine. Des comportements similaires ont été observés expérimentalement par Herman et al. lors de la gravure de Si(001) en plasma Cl_2 , en utilisant des techniques de fluorescence induite

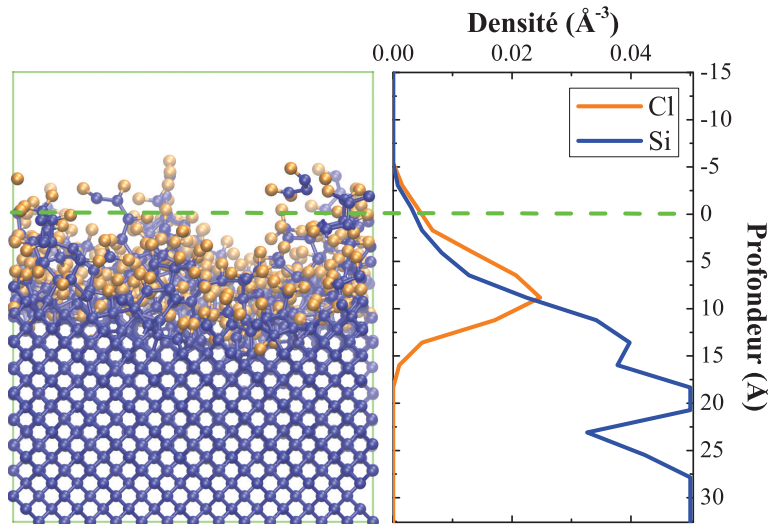


FIGURE 4.1 – Cellule de simulation et profil des densités atomiques dans l'échantillon après 2000 impacts de Cl^+ ($\sim 13,8 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) à 25 eV. Les atomes de silicium sont en bleu et ceux de chlore sont en orange. La ligne pointillée verte montre la hauteur initiale de la cellule cristalline [Brichon 14].

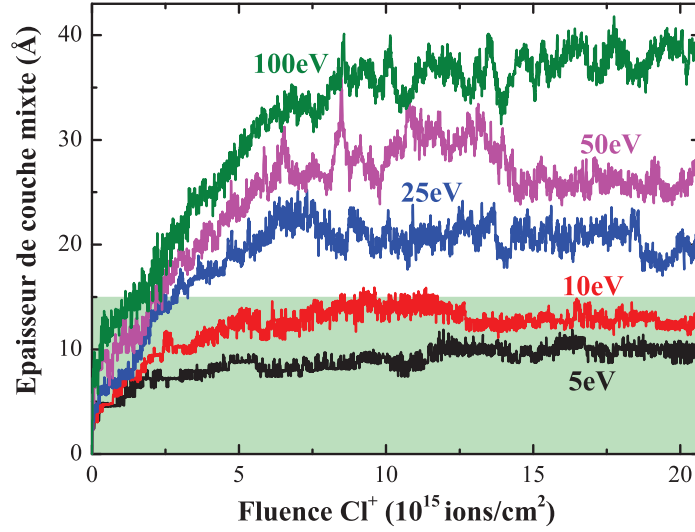


FIGURE 4.2 – Épaisseur de la couche mixte durant un bombardement d'ions Cl^+ (jusqu'à 3000 impacts) pour différentes énergies ioniques. La zone verte matérialise l'épaisseur limite de 1,5 nm à ne pas dépasser [Brichon 14].

par laser et d'XPS [Herman 96]. Layadi et al. ont mesuré des épaisseurs de couches mixtes SiCl_x d'environ 10 Å en bombardant un substrat de silicium avec des neutres (Cl , Cl_2) et des ions (Cl^+ , Cl_2^+) à 20 eV [Layadi 97a, Layadi 97b]. Ces mesures sont en deçà des valeurs obtenues dans nos simulations MD (15 ± 2 Å pour Cl_2^+ et 20 ± 3 Å pour Cl^+ à 25 eV) mais cette différence pourrait être due au fait que nous avons simulé des impacts purement ioniques (absence de neutres). Des épaisseurs de couche mixte similaires ont été calculées à partir de simulations MD basées sur le potentiel de SW [Barone 95b, Iwakawa 08] et de TB [Gou 10, Ping-Ni 11]. Afin de limiter les épaisseurs de couches mixtes réactives en-deçà de $\leq 1 - 2$ nm (valeurs requises pour la gravure des transistors avancés), on note qu'il faut des énergies ioniques inférieures à 15 eV. Ceci justifie notre intérêt pour les plasmas pulsés et à basse température électronique, dans lesquels l'énergie moyenne des ions est inférieure aux 15 – 20 eV minimum des plasmas continus.

La formation et l'évolution de la couche mixte est aussi influencée par la nature de l'ion impacté : atomique ou moléculaire. La figure 4.3 présente les épaisseurs de couche mixte SiCl_x obtenues à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour des bombardements ioniques purs de Cl^+ et Cl_2^+ . Pour une énergie ionique donnée, la couche mixte est plus fine dans le cas d'un bombardement par des ions moléculaires plutôt qu'atomiques. De plus, en observant les lignes pointillées noires, on remarque que bombarder une surface de silicium avec des ions Cl_2^+ d'énergie E_{ion} revient - à l'état stationnaire et en termes de dommages induits par plasma - à bombarder la même surface avec des ions Cl^+ d'énergie $\frac{E_{ion}}{2}$. Ce phénomène a également été observé par Nagaoka et al. lors de simulations MD basées sur le potentiel de SW [Nagaoka 09]. En effet, lorsqu'un ion moléculaire arrive et se fragmente sur la surface, son énergie cinétique est partagée en deux, ce qui entraîne la formation de deux particules moitié moins énergétiques. D'un point de vue procédés plasma, cela suggère que l'utilisation d'un plasma moins dissocié (i.e. comportant moins d'ions atomiques) pourrait minimiser l'endommagement surfacique induit par les ions ainsi que l'érosion des masques de

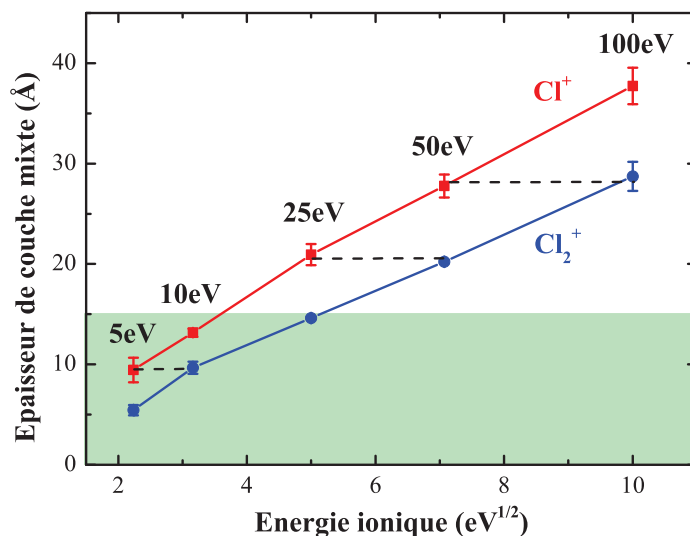


FIGURE 4.3 – Épaisseur de la couche mixte à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique pour un bombardement par (courbe rouge) Cl^+ et (courbe bleue) Cl_2^+ . La zone verte matérialise l'épaisseur limite de 1,5 nm à ne pas dépasser [Brichon 14].

résine. La dissociation du plasma étant contrôlable dans les plasmas pulsés via le rapport de cycle DC , il serait donc possible de mieux contrôler l'épaisseur des couches mixtes réactives formées avec cette technologie. Cependant, il faut noter que les radicaux n'ont pas été pris en compte dans cette étude et pourraient aussi avoir un rôle important dans la formation et l'évolution de la couche mixte.

4.3.2 Taux et produits de gravure

Comme vu dans la section précédente, tout bombardement Cl_x^+ d'un substrat de silicium est suivi d'une chloration rapide de la surface et de la formation d'une couche réactive SiCl_x stable, dont l'épaisseur peut être minimisée en réduisant l'énergie ionique et en bombardant la surface avec des ions préférentiellement moléculaires. Cependant, notre étude se focalise sur la gravure de couches de silicium ultraminces et de plus faibles énergies ioniques entraînent à priori des taux de gravure plus faibles. D'un point de vue industriel, cela peut être un problème si l'on veut réaliser plusieurs séries de transistors dans un temps raisonnable, mais également un avantage si l'on veut avoir un meilleur contrôle de la gravure.

La figure 4.4 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche mixte et du nombre d'atomes de silicium gravés (en ML) en fonction de la fluence pour un bombardement ionique Cl^+ à 25 eV. Deux phases sont différenciables. Pendant la première phase, la surface est chlorée et la gravure du substrat est quasi-nulle. En effet, comme il existe des liaisons pendantes à la surface du $\text{Si}(001)$, les ions Cl^+ peuvent facilement être adsorbés en surface ou diffuser au sein du cristal. Ensuite, après une fluence de $\sim 4 \cdot 10^{15}$ ions/ cm^2 , l'épaisseur de la couche mixte sature et la gravure commence à être efficace. Pendant cette seconde phase, de nombreuses liaisons Si-Si sont rompues et la surface du silicium devient complètement amorphe. Sa structure est moins stable et sa surface peut donc être plus facilement gravée, soit par formation de produits Si_xCl_y (gravure chimique), soit par pulvérisation (gravure physique). Le taux de gravure (en

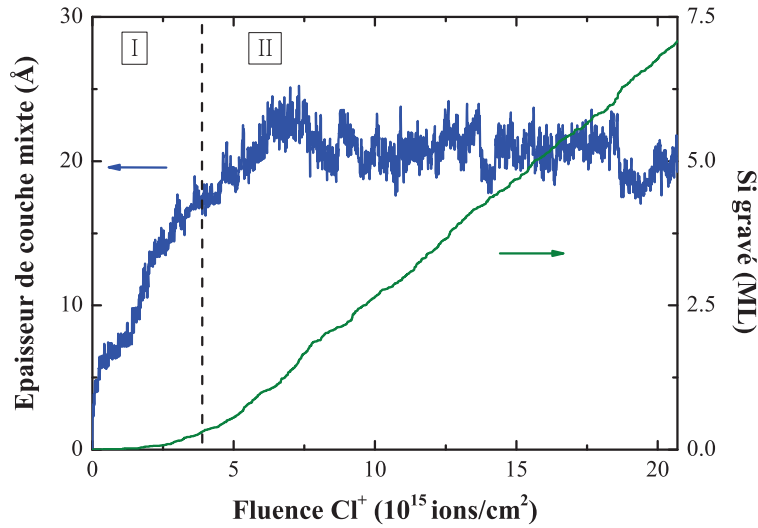


FIGURE 4.4 – (courbe bleue) Épaisseur de la couche mixte réactive SiCl_x et (courbe verte) quantité d’atomes Si gravés (en ML) pendant un bombardement d’ions Cl^+ à 25 eV. La ligne pointillée noire sépare les deux différentes phases du processus de gravure : (I) la surface est chlorée et quasiment aucun atome Si n’est gravé ; (II) la gravure du silicium est efficace et son taux (pente) reste constant à l’état stationnaire [Brichon 14].

$\# \text{Si}/\text{ion}$) est proportionnel à la pente de la courbe verte. Il reste constant à l’état stationnaire puisque que l’on atteint un équilibre entre chloration du substrat et désorption/pulvérisation des produits de gravure.

Les valeurs du taux de gravure du silicium à l’état stationnaire sont présentées sur la figure 4.5 en fonction de l’énergie ionique (5, 10, 25, 50 et 100 eV) et pour les bombardements d’ions Cl^+ et Cl_2^+ . Comme attendu, le taux de gravure augmente avec l’énergie ionique et les différents taux mesurés sont en accord raisonnable avec des mesures expérimentales obtenues lors de gravures par faisceaux d’ions [Tachi 86, Balooch 96, Chang 97]. Le taux de gravure évolue linéairement avec la racine carrée de l’énergie ionique pour $E_{ion} \geq 25 \text{ eV}$. Cependant, cette tendance n’est pas observée à plus faible énergie ($E_{ion} < 25 \text{ eV}$) quand le taux de gravure devient très faible, en particulier dans le cas de l’ion Cl_2^+ . L’équivalence - en termes de quantité d’atomes gravés - entre deux Cl^+ à $X \text{ eV}$ et un Cl_2^+ à $2X \text{ eV}$ est observée pour les plus hautes énergies ($E_{ion} \geq 25 \text{ eV}$). En effet, le taux de gravure pour l’ion Cl_2^+ à 100 eV (resp. 50 eV) est deux fois plus important que pour l’ion Cl^+ à 50 eV (resp. 25 eV). Ce résultat, également observé par Nagaoka et al. [Nagaoka 09], est attendu car lorsqu’un ion moléculaire Cl_2^+ impacte la surface, il se fragmente en deux espèces atomiques Cl avec une énergie cinétique équitablement répartie. Cependant, à plus faible énergie ($E_{ion} < 25 \text{ eV}$), cette relation mathématique n’est plus valable puisque le taux de gravure devient plus important dans le cas d’un bombardement ionique atomique (Cl^+) que dans le cas d’un bombardement ionique moléculaire (Cl_2^+).

Pour comprendre ce comportement, nous avons analysé comment l’énergie ionique incidente influe sur la probabilité qu’à un ion Cl^+ ou Cl_2^+ d’être réfléchi ou adsorbé lorsqu’il impacte une surface déjà chlorée. Dans cette étude statistique, l’énergie incidente varie de 5 à 100 eV et, pour chaque combinaison (E_{ion}, Cl_x^+), le substrat correspondant à l’état stationnaire

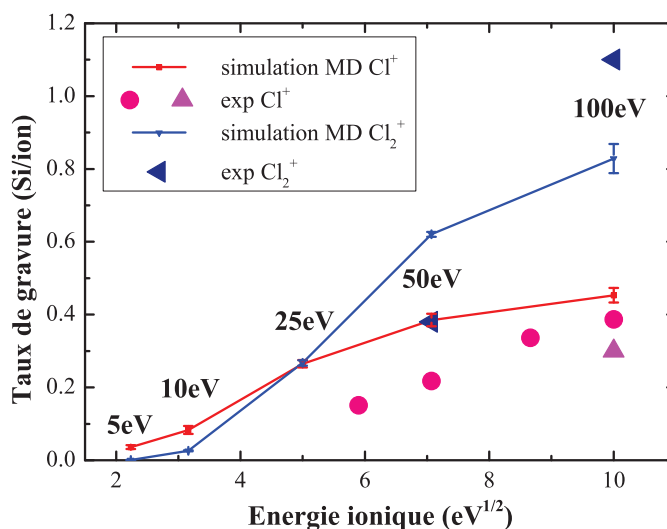


FIGURE 4.5 – Taux de gravure ($\#Si/ion$) MD en fonction de l'énergie ionique incidente pour un bombardement d'ions (courbe rouge) Cl^+ et (courbe bleue) Cl_2^+ [Brichon 14]. Des résultats expérimentaux sont également présentés pour comparaison (les cercles rouges, triangles roses et triangles bleus proviennent respectivement des références [Chang 97, Tachi 86, Balooch 96]).

est choisi comme cible. 1000 impacts ioniques sont alors réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, à l'exception que la même cellule de départ est utilisée pour chaque impact. Un calcul statistique sur la probabilité qu'à un ion à être réfléchi ou adsorbé est ensuite effectué. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 4.6. Comme attendu, les ions Cl^+ sont quasiment toujours adsorbés et ce pour toutes les énergies. En effet, l'ion atomique Cl^+ est petit et hautement réactif de par sa carence en électron (comme tout halogène, sa couche électronique extérieure doit être complétée avec un huitième électron pour respecter la règle de l'octet). Ainsi, il peut aisément diffuser au sein du substrat ou être adsorbé par une liaison pendante en surface. Des résultats très différents sont observés pour les ions Cl_2^+ qui sont principalement réfléchis à basse énergie (5 – 10 eV). En effet, l'ion moléculaire Cl_2^+ est chimiquement plus stable et sa forte liaison interne (de l'ordre de 11,5 eV) ne peut être rompue à basse énergie. Comme il est également plus volumineux, il ne peut aisément diffuser au sein du substrat. Ceci explique pourquoi les taux de gravure sous bombardement Cl_2^+ sont très faibles pour $E_{ion} \leq 10$ eV. À plus forte énergie (suffisante pour rompre la liaison interne Cl-Cl), l'ion Cl_2^+ se fragmente la plupart du temps en deux espèces atomiques Cl qui sont adsorbés en surface. Comme il y a deux fois plus d'atomes dans un ion Cl_2^+ que dans un ion Cl^+ , il en résulte un taux de gravure plus important dès que $E_{ion} > 25$ eV. Cette étude suggère donc que les plasmas constitués majoritairement d'ions moléculaires devraient engendrer des couches mixtes SiCl_x plus fines et des taux de gravure plus faibles lorsque l'énergie ionique est inférieure à 25 eV. Les plasmas pulsés ou à basse T_e pourraient donc être de bons candidats pour des procédés dans lesquels de faibles vitesses de gravure et un contrôle nanométrique sont requis.

Pour mieux comprendre les procédés de gravure et leurs mécanismes, il est aussi intéressant d'étudier la nature des produits de gravure formés. La figure 4.7 présente la distribution

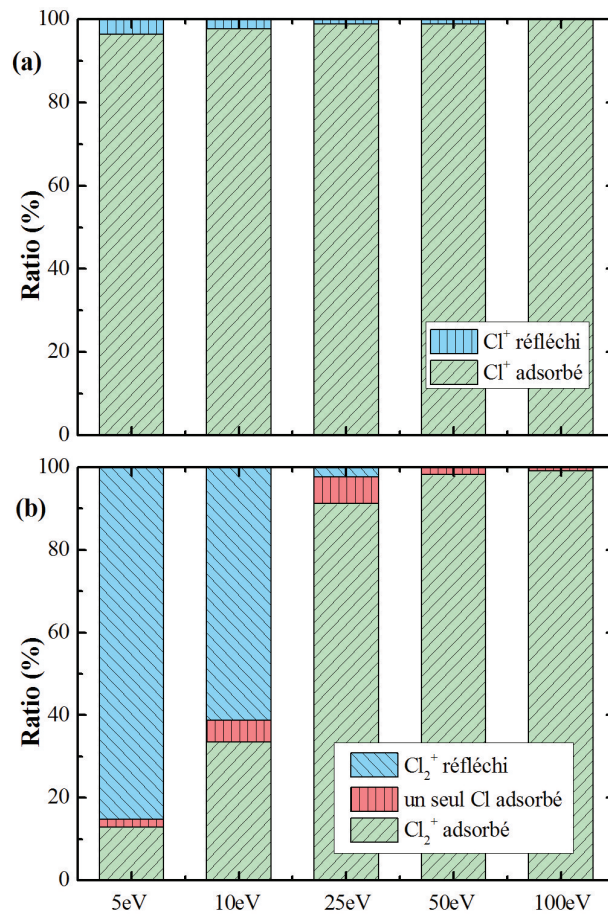


FIGURE 4.6 – Comportement d'un ion (a) Cl^+ et (b) Cl_2^+ lors de l'impact sur une surface de Si chlorée à l'état stationnaire. Pour le cas Cl_2^+ , lorsqu'un ou deux Cl est/sont adsorbé(s), la liaison Cl-Cl est systématiquement rompue [Brichon 14].

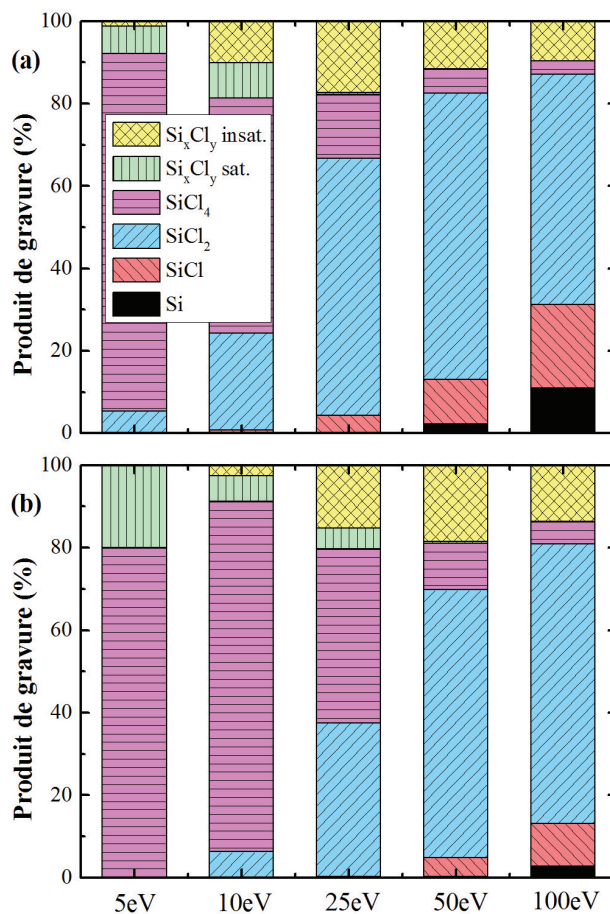


FIGURE 4.7 – Distribution des produits de gravure obtenus lors d'un bombardement ionique par (a) Cl^+ et (b) Cl_2^+ à différentes énergies ioniques. Si_xCl_y sat. (resp. Si_xCl_y insat.) fait référence aux produits de gravures saturés (resp. insaturés) tels que $x, y \geq 2$ (e.g. Si_2Cl_6) [Brichon 14].

des produits de gravure obtenus lors de bombardements ioniques Cl^+ et Cl_2^+ sur silicium à différentes énergies (5, 10, 25, 50 et 100 eV). On observe que plus l'énergie ionique est importante, moins les produits sont saturés. En effet, la proportion des produits de gravure Si, SiCl et SiCl₂ augmente avec E_{ion} alors que celle des produits SiCl₄ et Si_xCl_y saturés diminue. Ceci est attendu car les ions de forte énergie peuvent facilement rompre des liaisons et pulvériser des atomes ou molécules hors du substrat (gravure physique); au contraire, les ions de plus faible énergie ont plutôt tendance à se lier aux atomes surfaciques pour former des espèces plus stables/volatiles qui peuvent spontanément désorber (gravure chimique). Des comportements similaires sont observés pour Cl_2^+ , comme également prédit par d'autres simulations MD [Ohta 01, Gou 10]. En comparant le cas des ions atomiques et moléculaires, on constate que le bombardement par ions Cl_2^+ engendre plus d'espèces saturées pour une même énergie, car les ions Cl_2^+ « contiennent » deux fois plus d'atomes pouvant interagir avec le silicium avec une énergie moindre à l'impact. Mais le résultat le plus notable est l'équivalence [deux Cl^+ à X eV \Leftrightarrow un Cl_2^+ à $2X$ eV] observée dans la figure 4.7. En effet,

les proportions de chaque produit à 100, 50 et 10 eV pour Cl_2^+ sont identiques à celles à 50, 25 et 5 eV (resp.) pour Cl^+ .

4.4 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats de simulations d'impacts ioniques Cl_x^+ de basse énergie sur une surface cristalline de silicium. Pour comprendre l'impact des basses énergies ioniques et des taux de dissociation atteignables dans les plasmas pulsés ou à basse T_e , nous avons comparé l'évolution du substrat de silicium lorsqu'il est exposé à :

- des énergies ioniques très basses (5 – 10 eV) ou plus élevées (25 – 100 eV)
- des ion atomiques (Cl^+) ou des ions moléculaires (Cl_2^+)

Dans toutes les simulations, on observe une rapide chloration de la surface lors des premiers impacts suivie de la formation d'une couche mixte SiCl_x stable et d'un taux de gravure constant à l'état stationnaire. L'épaisseur de la couche augmente rapidement lors des premiers impacts avant de saturer, son épaisseur maximale correspondant à la profondeur maximale de pénétration des ions dans le silicium amorphe. L'épaisseur de la couche SiCl_x augmente avec l'énergie des ions mais reste plus fine pour des impacts ioniques moléculaires qu'atomiques. En effet, les résultats montrent que l'ion Cl_2^+ se fragmente en deux espèces atomiques Cl lorsqu'il impacte la surface avec une énergie cinétique également répartie [deux Cl^+ à X eV \Leftrightarrow un Cl_2^+ à $2X$ eV], ce qui minimise les dégâts surfaciques. D'un point de vue procédé plasma, l'épaisseur des couches actives dans les transistors avancés (FDSOI, FinFET) n'excède pas quelques nanomètres, c'est pourquoi il est nécessaire de limiter l'épaisseur des couches mixtes SiCl_x formées lors de l'exposition au plasma en-deçà de 1 – 2 nm. Dans cette optique, les simulations MD suggèrent que l'énergie des ions Cl_x^+ doit toujours rester en deçà de 15 eV, ce qui montre les limitations des plasmas ICP continus dans lesquels les ions ont au minimum une énergie de 15 – 20 eV (cf. chapitre 1). En revanche, les plasmas pulsés pourraient être de bons candidats puisque la dissociation du plasma (ratio entre espèces atomiques et moléculaires) peut être contrôlée par le rapport de cycle et l'énergie moyenne des ions y est en moyenne plus faible (5 – 10 eV). Cette technologie plasma n'est pas la seule alternative puisque les plasmas à basse température électronique génèrent des ions d'encore plus faible énergie (≤ 5 eV).

Les simulations MD montrent également que la gravure du silicium ne commence qu'une fois la couche mixte SiCl_x formée. A l'état stationnaire, le taux de gravure est constant dû à un équilibre entre chloration du substrat et désorption/pulvérisation des produits de gravure Si_xCl_y . Il varie linéairement avec la racine carré de l'énergie ionique pour $E_{ion} \geq 25$ eV, mais reste très faible pour des énergies inférieures ($E_{ion} < 25$ eV), particulièrement dans le cas d'un bombardement par des ions moléculaires Cl_2^+ . La relation mathématique [deux Cl^+ à X eV \Leftrightarrow un Cl_2^+ à $2X$ eV] n'est valable, en termes de quantité d'atomes gravés, que pour $E_{ion} \geq 25$ eV. À plus faible énergie ($E_{ion} < 25$ eV), le taux de gravure est plus important dans le cas d'un bombardement atomique Cl^+ que moléculaire Cl_2^+ , notamment à cause d'effets de seuil. Enfin, plus l'énergie ionique est importante, moins les produits de gravure sont saturés.

En somme, cette étude suggère qu'un plasma de chlore faiblement dissocié (contenant plus d'ions Cl_2^+ que d'ions Cl^+) pourrait permettre d'obtenir des couches mixtes SiCl_x plus fines et de plus faibles (resp. forts) taux de gravure de silicium si l'énergie ionique reste en deçà (resp. au-delà) de 15 eV. D'un point de vue procédés plasma, les plasmas pulsés (dans lesquels la dissociation ainsi que l'énergie des ions peuvent être contrôlée via le rapport de cycle DC) ou à basse T_e (dans lesquels $E_{ion} \leq 5$ eV) semblent donc être de bons candidats pour graver des

couches ultraminces avec une précision nanométrique. Cependant, il est à noter que dans les procédés plasmas réels, la gravure ionique réactive (GIR) est le résultat d'une synergie entre les radicaux réactifs (Cl) et les ions énergétiques (Cl^+ , Cl_2^+) du plasma, connue pour être plus efficace que la gravure purement physique induite par bombardement ionique. Les radicaux Cl pourraient donc jouer un rôle important dans la formation/évolution de la couche mixte SiCl_x , ainsi que dans la gravure du silicium. En conséquence, pour compléter cette étude et confirmer les tendances observées, il est nécessaire de simuler de manière combinée un bombardement ionique et radicalaire. C'est le sujet du chapitre 5.

Chapitre 5

Paramètres plasma clés pour graver le silicium avec une précision nanométrique

Sommaire

5.1	Motivations et objectifs de l'étude	81
5.2	Conditions de simulation	82
5.3	Influence des paramètres plasmas sur la gravure du silicium	83
5.3.1	L'énergie ionique : un paramètre clé	84
5.3.2	Le rôle important des radicaux et molécules neutres	87
5.3.3	Absence d'influence de la nature des ions (α_i)	94
5.4	Conclusion	95

5.1 Motivations et objectifs de l'étude

Comme montré dans le chapitre 4, les ions d'un plasma ont un fort impact sur l'endommagement surfacique des substrats (amorphisation et formation de couches mixtes réactives SiCl_x pouvant atteindre plusieurs nanomètres d'épaisseur). Cependant, dans un procédé de gravure réel, la gravure ionique réactive (GIR) est le résultat d'une synergie entre les ions et les radicaux du plasma, ces derniers pouvant avoir une influence importante sur la gravure mais aussi sur la formation et l'évolution des couches mixtes. Ce chapitre traite de cas de bombardement simultané d'ions (Cl^+ , Cl_2^+) et de neutres (Cl , Cl_2) sur silicium, ce qui revient à simuler le bombardement de films de silicium par un plasma de chlore réel. Les caractéristiques du plasma variant selon la technologie envisagée (plasmas continus, pulsés ou à faible T_e), différents paramètres plasma sont étudiés afin de déterminer leur influence sur les modifications structurales et chimiques de la surface (amorphisation, halogénéation), ainsi que sur la gravure du silicium. Les quatre principaux paramètres plasmas que l'on peut modifier sont :

- l'énergie ionique E_{ion}

- la composition (ou taux de dissociation) ionique $\alpha_i = \frac{n_{Cl^+}}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}$
- la composition (ou taux de dissociation) des neutres $\alpha_n = \frac{n_{Cl}}{n_{Cl} + n_{Cl_2}}$
- la rapport du flux de neutres sur flux d'ions $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$

5.2 Conditions de simulation

La méthodologie suivie pour effectuer les simulations de ce chapitre est décrite dans le chapitre 2. L'exposition du substrat de silicium au plasma de chlore est simulée en impactant alternativement la surface avec des ions Cl^+ et Cl_2^+ de basse énergie (5, 10, 25, 50 et 100 eV) et des neutres Cl et Cl_2 à 300 K (cf. section 2.2.1). Pour cela, l'ensemble d'espèces suivant est utilisé :

$$\{Cl, 300\text{ K}, 0\text{ eV}, n_{Cl} ; Cl_2, 300\text{ K}, 0\text{ eV}, n_{Cl_2} ; Cl^+, 300\text{ K}, E_{ionCl^+}, n_{Cl^+} ; Cl_2^+, 300\text{ K}, E_{ionCl_2^+}, n_{Cl_2^+}\} \quad (5.1)$$

où les ratios n_{Cl} , n_{Cl_2} , n_{Cl^+} et $n_{Cl_2^+}$ varient selon les simulations effectuées. Dans ce chapitre, on étudie séparément l'impact de chaque paramètre plasma (E_{ion} , α_i , α_n , Γ) sur la gravure du silicium. Pour chaque énergie ionique E_{ion} , nous ne faisons ainsi varier qu'un seul des trois autres paramètres plasma, les autres étant fixés. Pour le rapport du flux de neutres sur ions Γ , trois valeurs différentes sont étudiées : 100, 500 et 1000. Ainsi, les intervalles choisis pour E_{ion} [5; 100 eV] et Γ [100; 1000] permettent de balayer à la fois les valeurs correspondant aux plasmas continus, pulsés ou à basse T_e utilisés dans l'industrie microélectronique (cf. tableaux 3.1, 3.2 et 3.3). Les paramètres α_n (composition des neutres) et α_i (composition ionique) varient entre 3 valeurs : 0 %, 50 % et 100 %. Bien que parfois éloignés de la réalité, de tels cas nous permettent d'étudier l'impact de la nature atomique ou moléculaire des espèces sur la gravure, et de notamment spéculer sur l'impact du rapport de cycle dans les plasmas synchronisés pulsés (qui modifie le taux de dissociation du plasma). Au total, 35 simulations caractérisées par des jeux de paramètres plasma différents sont effectuées ; pour chaque simulation, les ratios $\{n_{Cl}, n_{Cl_2}, n_{Cl^+}, n_{Cl_2^+}\}$ de l'ensemble d'espèces simulé sont calculés à partir des formules (2.19), (2.20), (2.21) et (2.22). Les simulations effectuées et leurs paramètres sont listés dans le tableau 5.1.

La cellule initiale utilisée pour modéliser le substrat est un cristal de silicium orienté selon l'axe (001) contenant entre 1176 et 2352 atomes. La profondeur est choisie en fonction de l'énergie ionique étudiée : de 16 Å à 5 eV jusqu'à 33 Å à 100 eV. Sa surface est parfaitement plane et non reconstruite sous la forme 2×1 . Son aire est égale à 1447 Å² (38,04 Å × 38,04 Å). Dans les instantanés présentés dans ce chapitre, les tirets verts matérialisent la hauteur la cellule initiale afin de pouvoir estimer la quantité de silicium gravée au cours du bombardement. Selon le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ simulé, jusqu'à 100000 impacts d'ions et de neutres confondus peuvent être effectués sur cette cellule. Afin d'avoir une cohérence entre nos simulations (notamment lorsque le rapport Γ varie), la fluence est exprimée en fluence ionique uniquement. Dans cette étude, jusqu'à 500 impacts ioniques sont parfois nécessaires pour atteindre l'état stationnaire, soit une fluence ionique d'environ $3,5 \cdot 10^{15}$ ions/cm². Lors des trajectoires ioniques, le mouvement de tous les atomes est suivi pendant 0,5 ps pour $E_{ion} \leq 50$ eV et 1 ps pour $E_{ion} = 100$ eV, ce qui correspond au temps de la cascade collisionnelle. Le pas d'intégration dt est de 1 fs pour $E_{ion} \leq 50$ eV et 0,5 fs pour $E_{ion} = 100$ eV. Lors des impacts de neutres,

Simulation	E_{ion} (eV)	$\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$	$\alpha_i(\%)$	$\alpha_n(\%)$
S_1, S_2, S_3, S_4, S_5	5, 10, 25, 50, 100	100	100	100
$S_6, S_7, S_8, S_9, S_{10}$	5, 10, 25, 50, 100	500		
$S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{15}$	5, 10, 25, 50, 100	1000		
$S_{16}, S_{17}, S_{18}, S_{19}, S_{20}$	5, 10, 25, 50, 100	100	50	100
$S_{21}, S_{22}, S_{23}, S_{24}, S_{25}$	5, 10, 25, 50, 100		0	
$S_{26}, S_{27}, S_{28}, S_{29}, S_{30}$	5, 10, 25, 50, 100	100	100	50
$S_{31}, S_{32}, S_{33}, S_{34}, S_{35}$	5, 10, 25, 50, 100			0

Tableau 5.1 – Liste des simulations effectuées avec les différents paramètres plasma utilisés.

des boucles d'intégration de 50 fs sont effectuées jusqu'à ce qu'une réaction de surface soit capturée (cf. section 2.2.1). Après chaque impact (d'ion ou de neutre), si la température de la cellule a varié de plus de 5 %, un bain thermique à 300 K est appliqué afin de refroidir la cellule via la procédure de Berendsen (section 2.2.5). La force du thermostat est fixée par le paramètre $\tau_T = 10$ fs et la durée du bain est de 0,5 ps. L'endommagement surfacique du substrat en fonction de la profondeur est évalué selon les procédures décrites en section 2.3.4 ; le retrait ou le comptage des produits de gravure est effectué comme décrit en section 2.2.6. Comme des atomes de silicium sont gravés au cours des impacts, des couches supplémentaires sont ajoutées au bas de la cellule afin de garder une couche de matériau suffisamment épaisse au cours de la simulation. Enfin, les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'un moyennage effectué sur deux simulations, dont les variabilités sont estimées par les barres d'erreur représentées sur les graphiques.

5.3 Influence des paramètres plasmas sur la gravure du silicium

Comme dans le cas d'un bombardement purement ionique (cf. chapitre 4), le bombardement alternatif d'ions et de radicaux d'un substrat de silicium induit une chloration rapide de la surface et la formation d'une couche réactive SiCl_x d'épaisseur constante à l'état stationnaire. La figure 5.1 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche mixte et du nombre d'atomes de silicium gravés (en ML) en fonction de la fluence ionique lors de la simulation S_4 (bombardement alternatif Cl/Cl^+ à 50 eV avec $\Gamma = 100$). Deux phases sont différenciables. Pendant la première phase, la surface est chlorée et la gravure du substrat est quasi-nulle. Ensuite, après une fluence de $\sim 0,6 \cdot 10^{15}$ ions/cm², l'épaisseur la couche mixte (e_{SiCl_x}) commence à saturer et la gravure devient efficace. Le taux de gravure (EY), proportionnel à la pente de la courbe verte, est constant à l'état stationnaire. Notons que l'état stationnaire est atteint beaucoup plus rapidement en présence de radicaux Cl. En effet, dans le cas d'un bombardement purement ionique (Cl^+), une fluence de $10 \cdot 10^{15}$ ions/cm² avait été nécessaire (cf. figure 4.2 de la section 4.3.1), ce qui suggère le rôle important des radicaux dans la gravure.

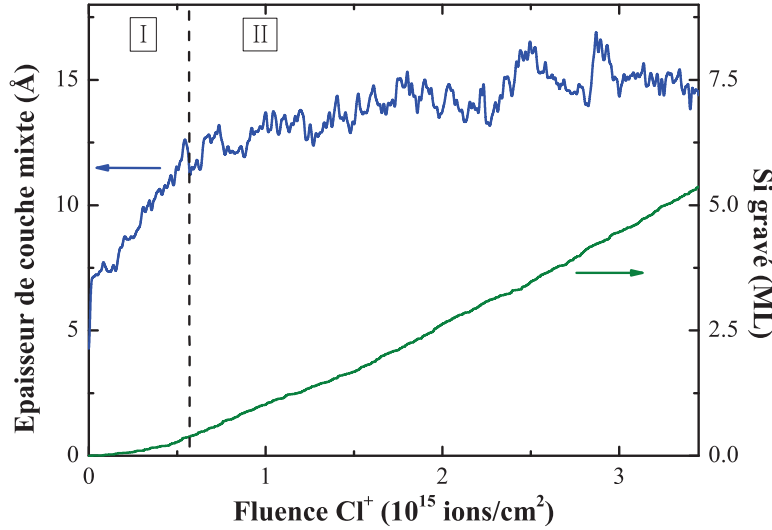


FIGURE 5.1 – (courbe bleue) Épaisseur de la couche mixte réactive SiCl_x et (courbe verte) quantité d’atomes Si gravés (en ML) pendant la simulation S_4 (bombardement Cl/Cl^+ à 50 eV avec $\Gamma = 100$). La ligne pointillée noire sépare les deux différentes phases du procédé : (I) la surface est chlorée et quasiment aucun atome de silicium n’est gravé ; (II) la gravure du silicium est efficace et son taux (pente) reste constant à l’état stationnaire.

5.3.1 L’énergie ionique : un paramètre clé

Dans cette section, la série de simulations S_1 à S_5 (cf. tableau 5.1) est réalisée afin d’étudier uniquement l’impact de l’énergie des ions sur la gravure du silicium. Un bombardement d’ions Cl^+ et de radicaux Cl est simulé sur une surface cristalline de silicium pour différentes énergies ioniques (5, 10, 25, 50, 100 eV) avec un rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$. On suppose donc ici un plasma dissocié à 100 % (pas d’impact de molécules Cl_2) et composé uniquement d’ions atomiques (pas d’impact d’ions Cl_2^+). La variation de l’épaisseur de la couche mixte (e_{SiCl_x}) à l’état stationnaire en fonction de l’énergie ionique incidente est illustrée sur la figure 5.2. Comme dans le cas d’un bombardement ionique pur, e_{SiCl_x} diminue lorsque l’énergie des ions diminue. En effet, en diminuant l’énergie ionique de 100 eV à 10 eV, l’épaisseur de la couche mixte est divisée par un facteur 2,1. Ce comportement est également observé expérimentalement. Les épaisseurs de couches réactives mesurées par AR-XPS au sein du réacteur AdvantageTM DPS du LTM (à 600 W_s , 5 mTorr et pour 0, 30 et 60 W_b) sont en deçà de celles des simulations mais restent en accord raisonnable, en particulier à basse énergie ($E_{ion} < 100$ eV). Layadi et al. obtiennent des épaisseurs similaires à nos résultats MD dans un plasma Cl_2 continu généré dans un réacteur Hélicon (4 mTorr, 300 W_s) [Layadi 97a, Layadi 97b]. Ces résultats expérimentaux dépendent cependant des conditions plasma (notamment du rapport Γ qui est inconnu), de la géométrie du réacteur et de la façon dont est mesurée e_{SiCl_x} . Le fait de simuler uniquement un bombardement Cl/Cl^+ alors qu’un plasma contient en réalité des espèces atomiques (Cl , Cl^+) et moléculaires (Cl_2 , Cl_2^+) pourrait également expliquer les différences d’épaisseurs observées. La figure 5.2 montre également que si l’on souhaite obtenir des épaisseurs de couche mixte sub-nanométriques dans de telles conditions ($\Gamma = 100$), il faut utiliser de très faibles énergies ioniques (< 15 eV). Un plasma ICP continu ne permettant pas d’obtenir de si faibles

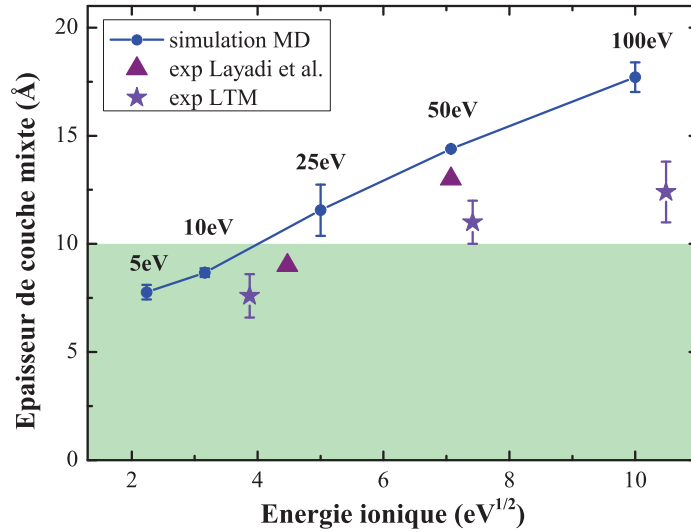


FIGURE 5.2 – Épaisseur de la couche mixte SiCl_x en fonction de l'énergie ionique à l'état stationnaire. La courbe bleue correspond aux résultats des simulations MD S_1 à S_5 (bombardement Cl/Cl^+ avec $\Gamma = 100$). Les triangles bordeaux et les étoiles violettes sont les valeurs obtenues expérimentalement par Layadi et al. [Layadi 97a, Layadi 97b] et au sein du réacteur du LTM (600 W_s, 5 mTorr) [Mourey 16] (resp.) par AR-XPS et ellipsométrie.

énergies (potentiel plasma $\sim 15 - 20$ eV), l'utilisation de technologies plasmas alternatives pour lesquelles l'énergie des ions est en moyenne plus faible (plasma pulsé ou à basse T_e) semble donc nécessaire pour graver des couches nanométriques.

La figure 5.3 montre l'évolution du taux de gravure (EY) à l'état stationnaire en fonction de l'énergie des ions. Comme dans le cas d'un bombardement purement ionique, EY diminue quand l'énergie ionique diminue. En effet, en diminuant l'énergie ionique de 100 eV à 10 eV, EY est divisé par un facteur 10. Pour des énergies supérieures à 25 eV, le taux de gravure varie quasi-linéairement avec la racine carrée de l'énergie incidente. Les vitesses de gravures mesurées expérimentalement dans le réacteur du LTM - converties en taux de gravure en prenant $j = 0,5$ mA/cm² (cf. section 2.3.4) - sont en bon accord avec nos simulations, en particulier pour $E_{ion} < 100$ eV. On observe un écart à plus forte énergie. Les mesures de gravure par faisceau plasma effectuées par Vitale et al. (plasma Cl_2 ICP continu, à 400 W_s, 3 – 10 mTorr) pour $E_{ion} > 50$ eV sont en revanche en excellent accord [Vitale 01]. Les écarts observés avec les mesures expérimentales peuvent s'expliquer par des différences de conditions plasma (Γ , α_n , α_i) et de géométrie de réacteurs. Chang et Sawin ont effectué des mesures de taux de gravure dans un réacteur multi-faisceaux permettant de générer des flux séparés de neutres (Cl , Cl_2) et d'ions (Cl^+ , Cl_2^+) (figure 5.4). Un tel réacteur permet de contrôler précisément la proportion de chacune des espèces impactées et ainsi contrôler le paramètre Γ [Chang 98]. Il permet également d'obtenir de très forts taux de dissociation ($\sim 90\%$) et donc de bombarder le substrat dans des conditions quasi-identiques à nos simulations. Les taux de gravure obtenus par Chang et Sawin pour un bombardement Cl/Cl^+ avec $\Gamma = 100$ sont reportés sur la figure 5.3. On observe un bon accord pour des énergies ioniques de 35 eV et 55 eV mais un écart plus important à 75 eV.

D'un point de vue procédé plasma, l'énergie ionique apparaît donc comme un paramètre

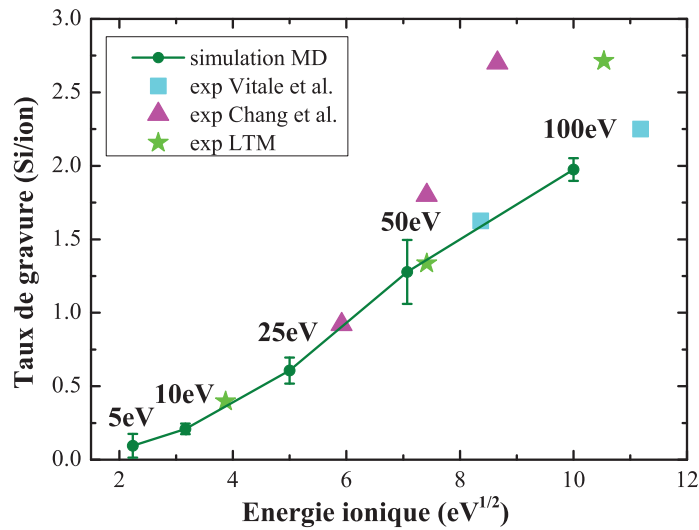


FIGURE 5.3 – Taux de gravure à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique. La courbe verte correspond aux résultats de simulation MD obtenus pour un bombardement Cl/Cl⁺ avec $\Gamma = 100$. Les carrés bleus, triangles roses et étoiles vertes sont les valeurs obtenues expérimentalement par Vitale et al. [Vitale 01], Chang et Sawin [Chang 98] et au sein du réacteur du LTM (600 W_s, 5 mTorr) [Mourey 16] (resp.).

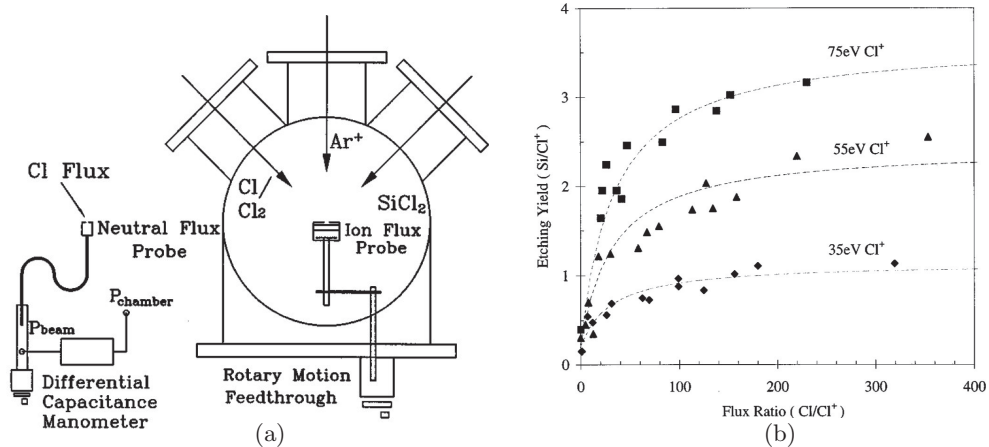


FIGURE 5.4 – (a) Schéma du réacteur de gravure multi-faisceaux utilisé par Chang et Sawin. (b) Taux de gravure obtenus en fonction du rapport flux de neutres (Cl) sur flux d'ions (Cl⁺) Γ à différentes énergies ioniques [Chang 98].

clé pour la gravure de couches de Si ultraminces. Travailler à faible énergie ionique permet d'obtenir de plus faibles épaisseurs de couche mixte et de plus faibles vitesses de gravure, donc un meilleur contrôle de l'épaisseur de matériau gravée. Les radicaux et molécules neutres ayant également une influence importante sur la gravure du silicium (synergie ions/neutres), la section suivante étudie leur rôle plus en détails.

5.3.2 Le rôle important des radicaux et molécules neutres

Dans cette section, nous étudions l'influence des espèces neutres sur le procédé de gravure. Nous nous intéressons plus particulièrement au rôle de la nature atomique ou moléculaire des espèces (paramètre α_n) et à l'influence du rapport flux de neutres sur flux d'ions (paramètre $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$).

Influence de la nature atomique ou moléculaire des neutres (α_n)

Dans cette partie, les séries de simulations S_1 à S_5 et S_{26} à S_{35} (cf. tableau 5.1) sont réalisées afin d'étudier l'influence du taux de dissociation des neutres (α_n) sur la gravure. Pour chaque énergie ionique, on différencie trois types de simulation. Les ions bombardant la surface sont toujours des ions Cl^+ mais les neutres sont différents dans les trois cas : ce sont soit des radicaux Cl , soit des molécules Cl_2 , soit un mélange des deux (50 % Cl - 50 % Cl_2). Le ratio du flux de neutres sur flux d'ions reste toujours le même et est égal à $\Gamma = 100$. De telles simulations permettent d'étudier comment la dissociation du plasma (contrôlable notamment via la puissance source, le conditionnement des parois, ou le rapport de cycle DC dans les plasmas synchronisés pulsés) influence la gravure de couches de Si ultraminces.

Les calculs d'épaisseur de couche mixte en fonction de l'énergie ionique pour les trois cas sont présentés sur la figure 5.5. On constate que bombarder la surface avec des radicaux Cl ou

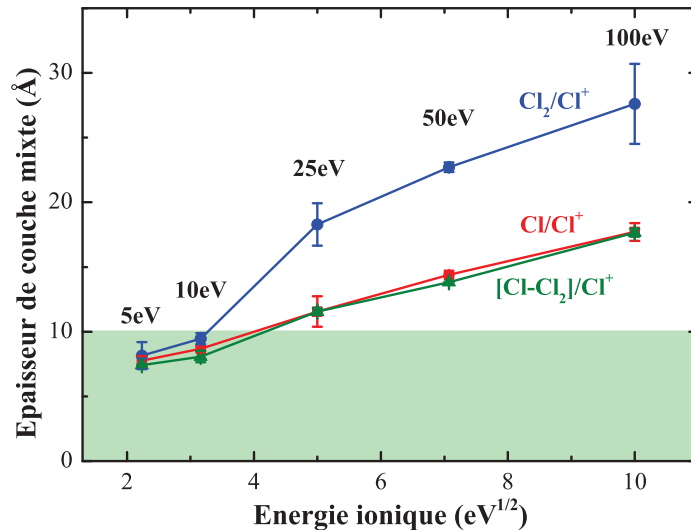


FIGURE 5.5 – Épaisseur de la couche mixte SiCl_x en fonction de l'énergie ionique pour différents types de bombardement Cl_x/Cl^+ avec $\Gamma = 100$. L'ion incident est toujours Cl^+ , seule la nature des neutres varie.

un mélange de neutres Cl/Cl₂ donne des résultats très similaires. En revanche, bombarder un substrat de silicium avec des ions Cl⁺ et uniquement des molécules Cl₂ entraîne la formation de couches mixtes SiCl_x plus épaisses, notamment à forte énergie. Ainsi, la présence de radicaux Cl dans le plasma tend à diminuer l'épaisseur des couches mixtes formées (de 2,6 nm à 1,7 nm à 100 eV). On constate cependant que la dissociation du plasma ne change pas e_{SiCl_x} puisque nous obtenons les mêmes résultats pour un bombardement Cl/Cl⁺ ou [Cl – Cl₂]/Cl⁺. Ces observations montrent l'importance des radicaux Cl dans le processus de formation/évolution de la couche mixte SiCl_x. Ces radicaux ont en effet une réactivité chimique importante due à leur carence en électron (comme tout halogène, leur couche électronique extérieure doit être complétée avec un huitième électron pour respecter la règle de l'octet) alors que les molécules Cl₂ sont chimiquement stables et donc peu réactives. Les radicaux Cl vont donc plus facilement saturer la surface en se liant à toute liaison pendante. De plus, les radicaux Cl étant plus petits que les molécules Cl₂, ils peuvent plus facilement diffuser au sein du substrat pour former des liaisons supplémentaires. Ainsi, les radicaux permettent de (i) former une couche chlorée en surface du substrat comme également observé par Iwakawa et al. [Iwakawa 08] et (ii) former un matériau globalement plus dense en surface. C'est ce que révèle la figure 5.6 qui présente deux instantanés de la cellule à la même fluence ionique ($3,5 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) pour les deux types de bombardement (Cl/Cl⁺ et Cl₂/Cl⁺), et leur profil de densités correspondant. La présence de radicaux Cl permet de mieux protéger le substrat des impacts ioniques, ce qui réduit l'épaisseur de la couche réactive formée. Parallèlement, nous verrons que la présence de radicaux Cl dans le plasma augmente la vitesse de gravure de la couche mixte SiCl_x, ce qui tend également à réduire son épaisseur. Dans le cas d'un bombardement Cl₂/Cl⁺, on observe sur l'instantané de la figure 5.6 la formation de chaînes silicium-chlore, contrairement au cas d'un bombardement Cl/Cl⁺. Pour expliquer ce phénomène, il faut étudier les mécanismes de gravure du substrat.

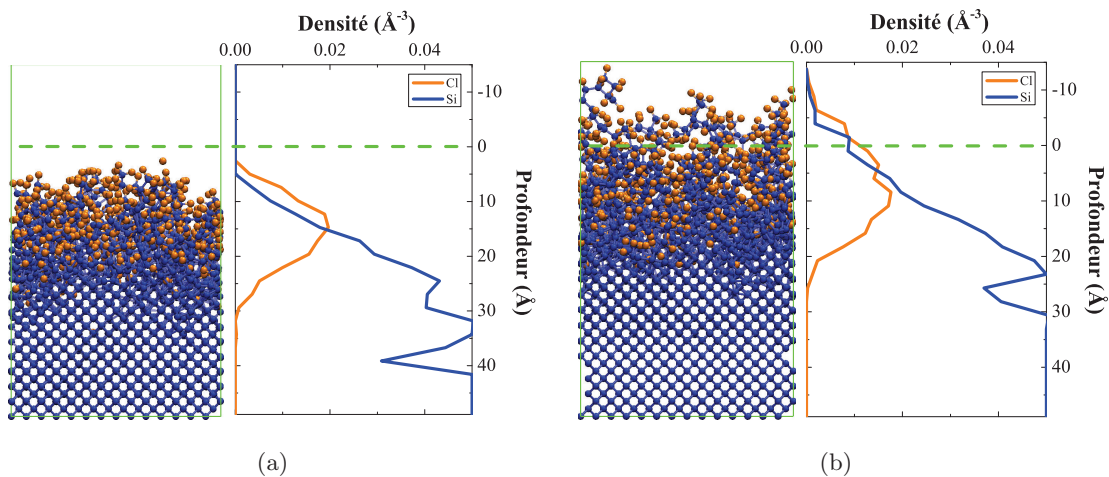


FIGURE 5.6 – Cellules de simulation à l'état stationnaire (fluence ionique de $3,5 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) et profil de densités correspondant pour un bombardement (a) Cl/Cl⁺ et (b) Cl₂/Cl⁺ à 100 eV avec $\Gamma = 100$ (simulations S_5 et S_{35}). Les tirets verts montrent la hauteur initiale de la cellule cristalline et permettent d'apprécier la quantité de silicium gravée.

La figure 5.7 présente les taux de gravure obtenus dans les trois cas en fonction de l'énergie ionique. On différencie encore une fois deux cas : la cas d'un bombardement comportant des radicaux Cl et le cas sans. Le taux de gravure est plus important dès lors que la surface est bombardée par des radicaux Cl. À 100 eV, il est multiplié par un facteur 2,0 par rapport au cas d'un bombardement Cl_2/Cl^+ . Ceci est également dû à la réactivité chimique très importante des radicaux. Comme les radicaux Cl saturent plus facilement la surface, la gravure ionique réactive (GIR) est plus efficace. Ceci est vérifié sur la figure 5.8 qui montre la distribution des produits de gravure pour différentes énergies ioniques dans les deux cas : les espèces gravées sont plus saturées dans le cas Cl/Cl^+ que Cl_2/Cl^+ . On a, comme attendu, une gravure plus chimique que physique dès lors que des radicaux réactifs impactent le substrat. Cela explique également la présence de chaînes silicium-chlore en surface du matériau lors d'un bombardement Cl_2/Cl^+ : ces chaînes sont moins facilement gravées car plus difficiles à saturer avec les molécules Cl_2 , ce qui engendre une couche mixte en apparence plus épaisse. Ainsi, les chaînes silicium-chlore se formant en surface sont difficilement gravées dans le cas d'un bombardement Cl_2/Cl^+ et presque instantanément gravées dans le cas Cl/Cl^+ . Il semble donc que deux phénomènes soient à l'origine de la formation de couches SiCl_x plus fines en présence de radicaux Cl :

- la formation d'une couche chlorée en surface et d'une couche réactive plus dense protège le substrat des impacts ioniques.
- les radicaux très réactifs parviennent facilement à saturer les chaînes silicium-chlore en surface. La gravure de la couche mixte SiCl_x est donc plus efficace.

D'un point de vue procédés, ces résultats montrent cependant que moduler le taux de dissociation du plasma ne permet pas de modifier significativement l'épaisseur de couche mixte (e_{SiCl_x}) ou le taux de gravure (EY), puisque bombarder le substrat avec des ions Cl^+ et 50 % ou 100 % de radicaux Cl est similaire. Il reste maintenant à étudier l'influence du

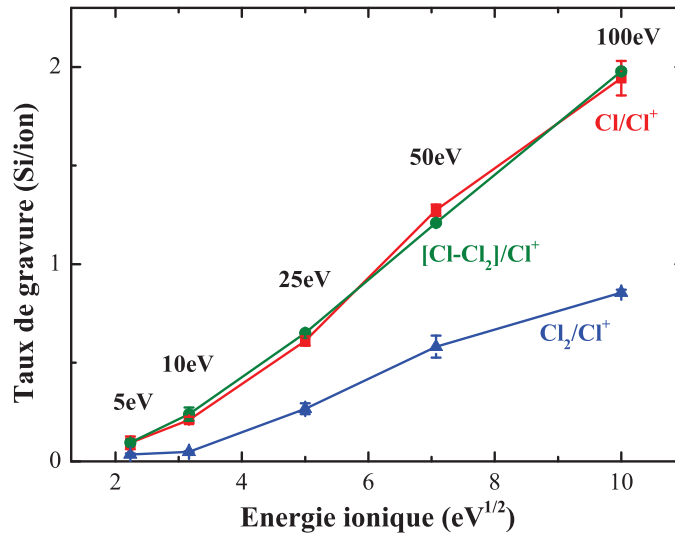


FIGURE 5.7 – Taux de gravure en fonction de l'énergie ionique pour différents types de bombardement Cl_x/Cl^+ avec $\Gamma = 100$. L'ion incident est toujours Cl^+ , seule la nature des neutres varie.

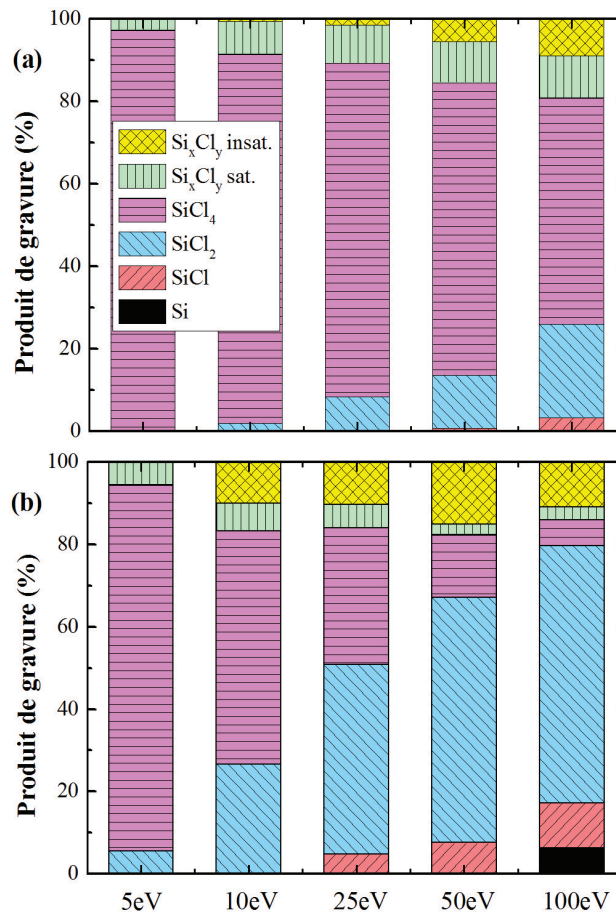


FIGURE 5.8 – Distribution des produits de gravure obtenus pour un bombardement (a) Cl/Cl⁺ et (b) Cl₂/Cl⁺ à différentes énergies ioniques. Si_xCl_y sat (resp. Si_xCl_y insat) fait référence aux produits de gravures saturés (resp. insaturés) tels que $x,y \geq 2$ (e.g. Si₂Cl₆).

rapport flux de neutres sur flux d'ions (paramètre $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$) sur la gravure.

Influence du rapport flux de neutres sur flux d'ions ($\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$)

Dans cette section, la série de simulations S_1 à S_{15} (cf. tableau 5.1) est réalisée afin d'étudier l'influence du paramètre Γ égal au rapport du flux de neutres sur flux d'ions, impactant le substrat. Un bombardement Cl/Cl^+ est simulé sur une surface cristalline de silicium pour différentes énergies ioniques (5, 10, 25, 50, 100 eV), en faisant varier le ratio flux de neutres sur flux d'ions Γ (100, 500 et 1000). On suppose donc ici un plasma dissocié à 100% (pas d'impact de molécules Cl_2) et composé uniquement d'ions atomiques (pas d'impact d'ions Cl_2^+).

Les épaisseurs de couche mixte calculées en fonction du paramètre Γ pour différentes valeurs d'énergie ionique sont présentées sur la figure 5.9. En comparant ces résultats à ceux obtenus lors d'un bombardement purement ionique (points correspondant à $\Gamma = 0$), on constate la forte influence des radicaux Cl sur la formation de la couche SiCl_x : son épaisseur est très nettement diminuée, passant d'environ 4 nm à moins de 2 nm à 100 eV. Et plus la proportion de radicaux est importante (Γ plus élevé), plus la couche est mince. Cet effet est d'autant plus marqué que l'énergie ionique est élevée. Ainsi à 100 eV, l'épaisseur e_{SiCl_x} diminue d'un facteur 1,5 pour un bombardement avec $\Gamma = 1000$ plutôt que $\Gamma = 100$. Quantitativement, on note également que travailler avec un rapport $\Gamma = 1000$ permet d'obtenir une couche mixte réactive inférieure à 1 nm pour des énergies ioniques supérieures au potentiel plasma (i.e > 15 eV). D'un point de vue procédés, ce point est intéressant car il montre que travailler à fort rapport Γ (en jouant par exemple sur la pression ou le conditionnement des parois du réacteur) peut permettre de s'affranchir des basses énergies ioniques.

La figure 5.10 compare les instantanés des cellules et leurs profils de densités à l'état stationnaire pour $\Gamma = 100$ et $\Gamma = 1000$ à 100 eV, pour une fluence ionique respectivement de $3,5 \cdot 10^{15}$ et $0,7 \cdot 10^{15}$ ions/cm². On observe que la couche mixte est plus dense lorsqu'il y a plus

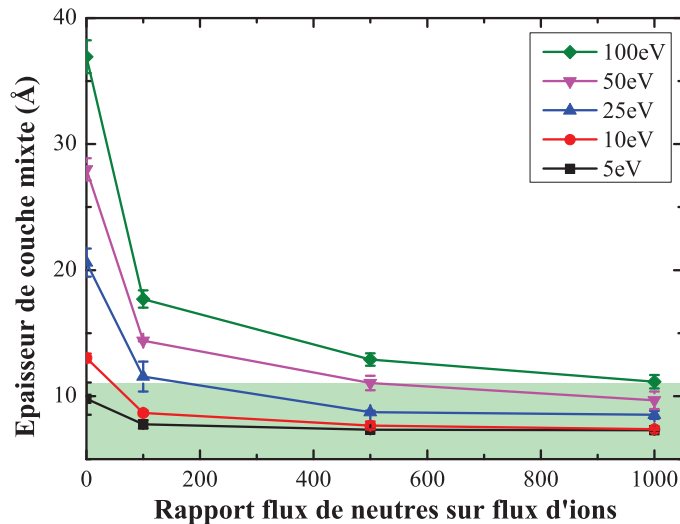


FIGURE 5.9 – Épaisseur de la couche mixte SiCl_x en fonction du rapport flux de neutres sur flux d'ions Γ pour des bombardement Cl/Cl^+ à différentes énergies ioniques.

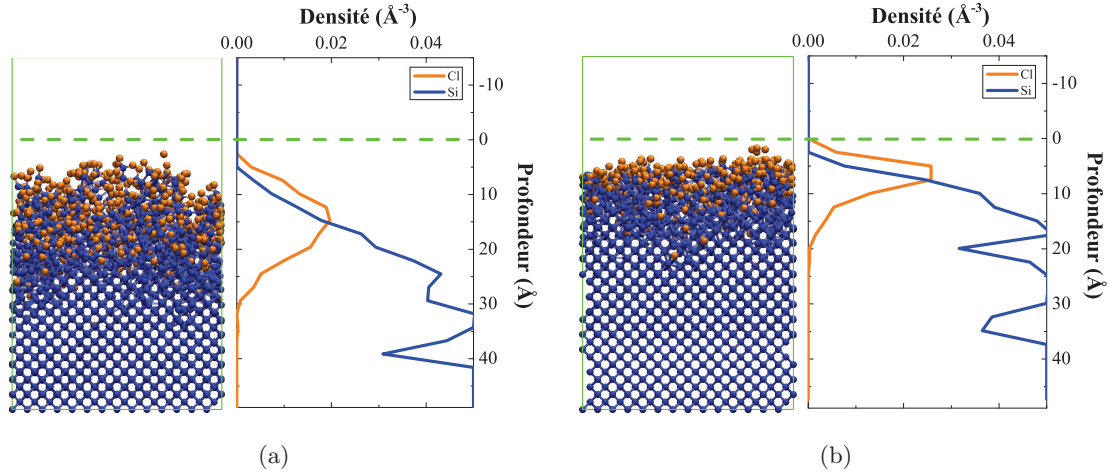


FIGURE 5.10 – Cellules de simulation à l’état stationnaire et profils de densités correspondant pour un bombardement Cl/Cl⁺ à 100 eV. (a) $\Gamma = 100$ ($fluence = 3,5 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) et (b) $\Gamma = 1000$ ($fluence = 0,7 \cdot 10^{15}$ ions/cm²) (simulations S_5 et S_{15}). Les tirets verts montrent la hauteur initiale de la cellule cristalline et permettent d’apprécier la quantité de silicium gravée : bien qu’à fluence ionique plus faible (5 fois moins), une quantité quasi-similaire de Si a été gravée pour (b) $\Gamma = 1000$ comparé à (a) $\Gamma = 100$.

de radicaux. Cet effet pourrait partiellement expliquer l’amincissement de la couche réactive, la forte densité d’atomes permettant de mieux « protéger » le substrat des impacts ioniques. Les instantanés révèlent également que bien qu’à fluence ionique plus faible (5 fois moins), une quantité quasi-similaire de silicium a été gravée pour $\Gamma = 1000$ comparé à $\Gamma = 100$, ce qui suggère des taux de gravure bien plus importants à fort Γ . Ceci est confirmé par la figure 5.11 qui présente les taux de gravure en fonction du rapport Γ pour différentes énergies ioniques simulées. Plus la proportion de radicaux est importante (Γ plus élevé), plus la gravure est efficace. Ceci est vrai à toutes les énergies : la gravure est pilotée par les radicaux Cl et assistée par le bombardement des ions Cl⁺. Ainsi à 100 eV, le taux de gravure est multiplié par un facteur 2,1 lorsque l’on passe de $\Gamma = 100$ à $\Gamma = 1000$. En comparant au cas d’un bombardement ionique pur ($\Gamma = 0$), on note que la synergie entre les radicaux et les ions (GIR) est très importante puisque le taux de gravure est multiplié par 9,1 lorsque l’on passe de $\Gamma = 0$ à $\Gamma = 1000$ à 100 eV. Ces résultats suggèrent que l’épaisseur e_{SiCl_x} diminue à fort Γ non seulement parce que le substrat est mieux protégé par une couche plus dense en surface, mais aussi et surtout parce que la gravure est plus rapide. Des études supplémentaires montrent cependant que si l’on continue à augmenter Γ , l’épaisseur de la couche mixte ainsi que le taux de gravure finissent par saturer et atteindre une valeur limite. Une étude rapide pour $\Gamma = 2000$ a ainsi montré que l’épaisseur de la couche mixte (resp. le taux de gravure) ne baissait (resp. n’augmentait) quasiment pas par rapport au cas $\Gamma = 1000$. Ce phénomène de saturation est déjà observable sur les figures 5.9 et 5.11. À partir d’un certain seuil, les radicaux chlorés saturent en effet la surface si rapidement qu’un radical Cl impactant la surface interagit le plus souvent avec un atome de chlore surfacique pour former spontanément une molécule Cl₂. On atteint alors un équilibre résultant d’une compétition entre recombinaison/formation de molécules Cl₂ et adsorption du radical Cl en surface, phénomène de saturation également

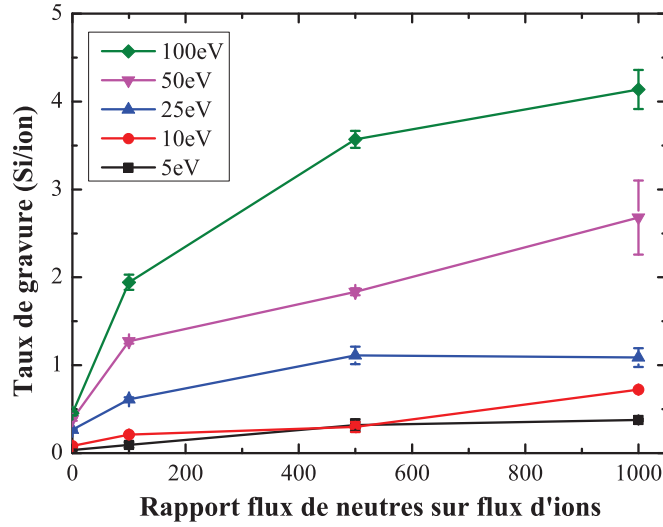


FIGURE 5.11 – Taux de gravure en fonction du rapport flux de neutres sur flux d’ions Γ pour des bombardement Cl/Cl^+ à différentes énergies ioniques.

observé numériquement par Osano et al. [Osano 05] et expérimentalement par Chang et Sawin (cf. figure 5.4b) [Chang 98].

D’un point de vue procédés plasma, augmenter la proportion de radicaux Cl par rapport aux ions permet de diminuer sensiblement l’épaisseur de la couche réactive et de réduire la contrainte sur les énergies ioniques. En contrepartie, la vitesse de gravure est augmentée, ce qui peut limiter le contrôle de la quantité de matériau gravé. Ce résultat est important car il suggère qu’à fort Γ (> 1000), des plasmas contenant des ions d’énergie supérieure au potentiel plasma (entre 15 et 50 eV) peuvent être utilisés pour graver le silicium tout en maintenant une couche réactive d’épaisseur sub-nanométrique (< 1 nm). Pour jouer sur le rapport Γ , on peut modifier la pression du plasma mais ceci peut changer l’équilibre du plasma et ainsi modifier d’autres paramètres tels que l’énergie des ions (cf. tableau 3.1). Une autre solution peut consister à modifier le conditionnement des parois du réacteur. En effet, la nature des parois influe fortement sur les taux de recombinaison des espèces du plasma ($2\text{Cl} + \text{parois} \rightarrow \text{Cl}_2$) et donc sur la quantité de radicaux. Ce point sera discuté plus en détails dans le chapitre 6. Les plasmas à basse T_e , tout comme les plasmas synchronisés pulsés à faible DC , sont naturellement caractérisés par de forts rapports $\frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ (cf. tableau 3.2). Ceci peut leur permettre, en plus des faibles énergies ioniques qui les caractérisent, de diminuer sensiblement l’épaisseur des couches mixtes e_{SiCl_x} .

L’ensemble des résultats présentés dans cette section montre que les espèces neutres jouent un rôle clé dans la gravure du silicium. Si le rapport flux de neutre sur flux d’ions Γ a une forte influence sur l’épaisseur des couches mixtes et la vitesse de gravure, il apparaît que la composition (ou le taux de dissociation) des neutres α_n est moins importante. On peut donc se demander s’il en est de même pour la composition (ou le taux de dissociation) ionique α_i du plasma.

5.3.3 Absence d'influence de la nature des ions (α_i)

Dans cette section, la série de simulations S_1 à S_5 et S_{16} à S_{25} (cf. tableau 5.1) est réalisée afin d'étudier l'impact de la composition (ou taux de dissociation) ionique α_i du plasma sur la gravure du silicium. Pour chaque énergie ionique, on effectue trois types de simulation. Les neutres bombardant la surface sont toujours des radicaux Cl mais l'ion choisi est différent dans les trois cas : il s'agit soit de Cl^+ , soit de Cl_2^+ , soit d'un mélange des deux (50 % Cl^+ - 50 % Cl_2^+). Le ratio neutres sur ions reste toujours le même et est égal à $\Gamma = 100$.

Les calculs d'épaisseurs de couche mixte en fonction de l'énergie ionique pour les trois différents cas sont illustrés sur la figure 5.12. On remarque la forte influence des radicaux Cl dans le processus de formation/évolution de la couche SiCl_x car, contrairement au cas d'un bombardement ionique pur (cf. chapitre 4), l'utilisation d'ions moléculaires (Cl_2^+) plutôt qu'atomiques (Cl^+) ne permet pas de réduire l'épaisseur de la couche mixte. Les épaisseurs sont en effet sensiblement les mêmes pour les trois simulations. Cela peut paraître surprenant car, comme discuté en section 4.3, l'ion Cl_2^+ se divise généralement à l'impact en deux espèces atomiques Cl pour lesquelles l'énergie cinétique est également répartie (équivalence [deux Cl^+ à X eV \Leftrightarrow un Cl_2^+ à $2X$ eV]). Les deux espèces ayant moitié moins d'énergie, la couche endommagée devrait avoir une épaisseur plus faible, quelle que soit l'énergie considérée. Mais l'important bombardement radicalaire Cl entre chaque impact ionique diminue nettement l'influence du paramètre E_{ion} sur les modifications d'épaisseur e_{SiCl_x} . En effet, on remarque sur la figure 5.9 que la pente de la courbe e_{SiCl_x} en fonction de E_{ion} est beaucoup plus importante dans le cas d'un bombardement ionique pur ($\Gamma = 0$) qu'en présence de radicaux ($\Gamma \neq 0$). La pente des autres courbes diminue lorsque Γ augmente, dû à une chloration « protectrice » et une gravure du substrat plus importantes comme déjà évoqué précédemment. La diminution d'énergie cinétique causée par la rupture de la liaison Cl-Cl de l'ion Cl_2^+ est donc gommée par l'effet des radicaux Cl.

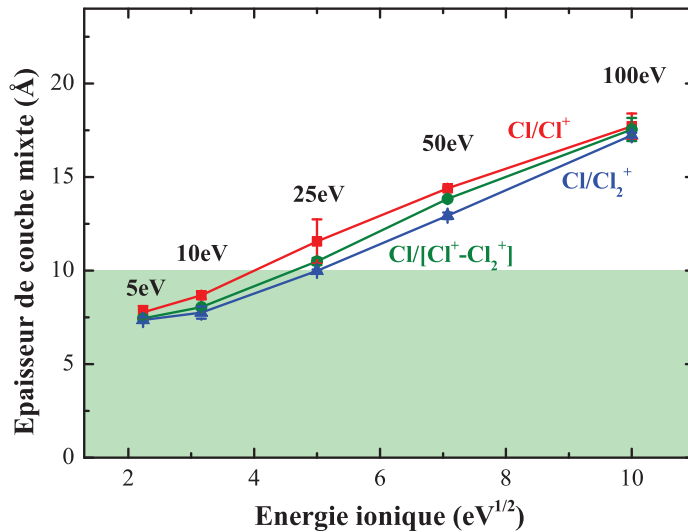


FIGURE 5.12 – Épaisseur de la couche mixte en fonction de l'énergie ionique pour différents types de bombardement Cl/Cl_x^+ avec $\Gamma = 100$. Les neutres incidents sont toujours des radicaux Cl, seule la nature des ions (Cl^+ ou Cl_2^+) varie.

Lorsque l'on observe les taux de gravure obtenus dans les trois cas en fonction de l'énergie ionique (figure 5.13), le « gommage » de l'influence des ions par les radicaux est tout aussi marqué. Aucune différence de taux de gravure n'est à noter. Cela confirme que la gravure est gouvernée par les radicaux Cl : leur proportion étant la même dans les trois simulations, les taux de gravure sont identiques.

À la vue des résultats précédents, l'utilisation d'un plasma globalement moins dissocié (contenant plus d'espèces moléculaires, neutres ou ioniques) ne devrait changer ni l'épaisseur de la couche mixte, ni le taux de gravure. L'intérêt du paramètre « rapport de cycle » dans les plasmas synchronisés pulsés (qui permet notamment de modifier la dissociation du plasma) est donc moindre. Cependant, modifier le rapport de cycle permet également de modifier le rapport flux de neutres sur flux d'ions Γ (et l'énergie moyenne des ions). Les plasmas synchronisés pulsés offrent donc un moyen de contrôle supplémentaire pour la gravure de couches de silicium ultraminces (cf. tableau 3.2).

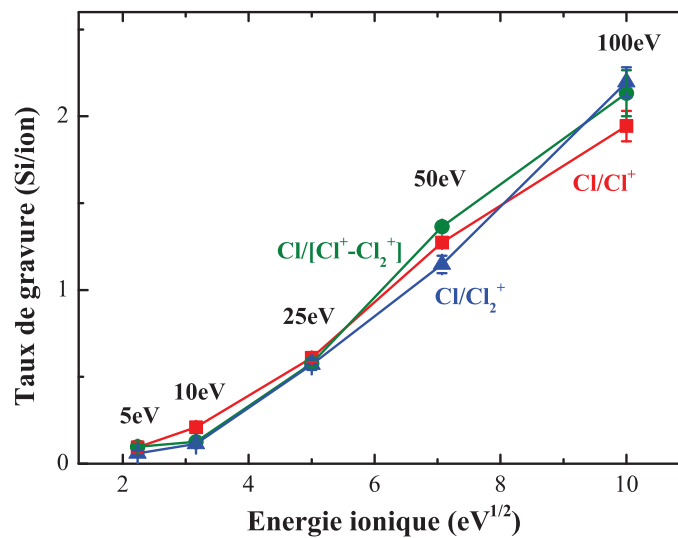


FIGURE 5.13 – Taux de gravure en fonction de l'énergie ionique pour différents types de bombardement Cl/Cl_x^+ avec $\Gamma = 100$. Les neutres incidents sont toujours des radicaux Cl, seule la nature des ions (Cl^+ ou Cl_2^+) varie.

5.4 Conclusion

Différentes simulations de bombardement simultané d'ions (Cl^+ , Cl_2^+) et de neutres (Cl, Cl_2) ont été réalisées afin de simuler le bombardement de films de silicium par un plasma de chlore réel. Les caractéristiques du plasma variant selon la technologie envisagée (plasmas continus, pulsés ou à faible T_e), l'objectif était de déterminer les paramètres plasma (E_{ion} , $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$, α_n , α_i) ayant le plus d'influence sur l'épaisseur des couches mixtes formées (e_{SiClx}) et sur le taux de gravure (EY). On cherche en particulier à déterminer les conditions plasma permettant d'obtenir des couches réactives d'épaisseur sub-nanométrique.

Il résulte de cette étude que **l'énergie ionique est le paramètre numéro un** pour contrôler la gravure des couches de Si ultraminces, puisqu'une diminution de l'énergie ionique

entraîne une baisse drastique de l'épaisseur e_{SiCl_x} mais aussi du taux de gravure. Il convient donc de travailler aux énergies les plus faibles possibles pour améliorer le contrôle du procédé de gravure. Ceci montre l'intérêt des plasmas synchronisés pulsés et des plasmas à basse température électronique, dans lesquels l'énergie moyenne des ions est plus faible que dans les plasmas ICP continus classiques.

Le **rapport du flux de neutres sur flux d'ions Γ est le 2nd paramètre clé**. En effet, les espèces neutres et plus particulièrement les radicaux Cl ont une très grande influence sur le procédé de gravure. Une forte quantité de radicaux permet de protéger la surface des impacts ioniques en formant une couche de chlore en surface et une couche réactive $SiCl_x$ plus dense, ce qui diminue l'épaisseur de la couche endommagée. Mais les radicaux engendrent surtout une gravure chimique réactive plus importante (gravure/pulvérisation des chaînes silicium-chlore en surface) permettant d'obtenir une couche mixte apparente plus fine.

Enfin, le **taux de dissociation du plasma (ionique ou neutre) n'a que très peu d'influence** sur l'épaisseur de la couche mixte et sur le taux de gravure. On n'a notamment plus l'équivalence observée pour un bombardement purement ionique [deux Cl^+ à X eV \Leftrightarrow un Cl_2^+ à $2X$ eV].

Ainsi, en utilisant des plasmas caractérisés par des énergies ioniques moyennes plus faibles ($E_{ion} < 15$ eV) et/ou des rapports flux de neutres sur flux d'ions importants ($\Gamma \geq 1000$), on peut obtenir des couches réactives d'épaisseur sub-nanométrique ($e_{SiCl_x} \leq 1$ nm). C'est le cas des plasmas à basse température électronique et des plasmas synchronisés pulsés (à faible rapport de cycle) qui combinent ces deux propriétés. Ce chapitre donne des pistes sur les atouts et handicaps des technologies plasmas alternatives envisagées mais ne traite que de simulations de gravure par plasmas continus. Afin de comprendre l'effet de la pulsation et du rapport de cycle sur la gravure du silicium dans les plasmas pulsés, le chapitre 6 compare les résultats de simulation d'un bombardement par plasmas *bias* pulsé et continu (avec ou sans *bias*).

Chapitre 6

Gravure par plasmas chlorés en mode « bias pulsé »

Sommaire

6.1 Motivations et objectifs de l'étude	97
6.2 Gravure du silicium en plasmas chlorés « bias pulsé » (BP)	98
6.2.1 Conditions et procédure de simulations	98
6.2.2 Effet du <i>bias</i> (continu ou pulsé) sur l'évolution structurale et chimique de surface	101
6.2.3 Effet du <i>bias</i> (continu ou pulsé) sur la gravure du silicium	103
6.2.4 Mise en évidence expérimentale de rugosité à fort $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$	105
6.3 Conclusion	108

6.1 Motivations et objectifs de l'étude

Afin de réussir à graver des couches ultraminces avec une précision nanométrique, nous avons vu dans le chapitre 5 qu'il est nécessaire de jouer sur deux paramètres clés : l'énergie de bombardement ionique E_{ion} et le rapport flux de neutres sur flux d'ions $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$. Pour élargir les fenêtres de procédés et obtenir des conditions plasma non accessibles dans les plasmas ICP continus, une solution consiste à moduler en impulsion le plasma (la source) et/ou la puissance d'autopolarisation (le *bias*). Parmi les modes de pulsation possibles (cf. chapitre 1), le mode « bias pulsé » (BP) consiste à pulser la puissance de polarisation tout en maintenant la puissance source ICP allumée et continue. Introduit par la société LAM Research pour améliorer l'ARDE (pour Aspect Ratio Dependent Etching en anglais) dans certains procédés de gravure, ce mode permet d'obtenir un flux d'ions élevé avec une énergie modulée dans le temps. En ajustant le rapport de cycle *DC*, il est ainsi possible de contrôler les durées respectives des périodes de bombardement fortement énergétique (*bias ON*) et peu énergétique (*bias OFF*).

Afin d'étudier les conséquences d'une telle modulation sur l'interaction plasma-surface, ce chapitre se concentre sur l'étude des plasmas chlorés en mode *bias* pulsé et leurs interactions

avec le silicium. Pour la première fois, des simulations MD sont développées afin de modéliser spécifiquement ce type d'interactions et comparer les résultats obtenus aux cas de plasmas continus, avec ou sans *bias*. L'impact d'un nouveau paramètre opératoire, le rapport de cycle *DC*, est également étudié. Diverses mesures expérimentales (diagnostics plasma et de surface) réalisées dans des conditions plasma similaires sont confrontées aux résultats numériques.

6.2 Gravure du silicium en plasmas chlorés « bias pulsé » (BP)

6.2.1 Conditions et procédure de simulations

Modéliser l'impact d'un plasma continu (CW), avec ou sans *bias*, sur un substrat de silicium revient à exposer la surface à un bombardement ionique directionnel d'énergie $E_{ion} = e.(V_{plasma} - V_{bias})$ et à des impacts isotropes de radicaux réactifs à 300 K. Dans ce cas, ni l'énergie des ions ni le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ ne varie au cours du temps, comme illustré sur la figure 6.1. L'utilisateur doit donc simplement préciser au programme MD les valeurs de E_{ion} et Γ , ainsi que la nature et la proportion des espèces (Cl, Cl₂, Cl⁺, Cl₂⁺) impactées. La procédure numérique suivie est identique à celle décrite et utilisée dans le chapitre 5.

Simuler l'impact un plasma *bias* pulsé (BP) revient à bombarder le substrat avec des flux d'ions et de radicaux identiques à ceux d'un plasma continu, mais avec une énergie E_{ion} modulée dans le temps. Dans ce cas, le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ ne varie pas au cours du temps mais l'énergie des ions varie entre deux valeurs : $E_{ion} = e.(V_{plasma} - V_{bias})$ pendant le temps ON et $E_{ion} = e.(V_{plasma} - V_f)$ pendant le temps OFF (où V_f est le potentiel flottant du substrat), comme illustré sur la figure 6.1. L'utilisateur doit alors spécifier les deux valeurs de E_{ion} , la valeur de Γ , ainsi que la nature et la proportion des espèces (Cl, Cl₂, Cl⁺, Cl₂⁺) impactées. Le rapport de cycle *DC* (paramètre supplémentaire fixant les durées ON/OFF pendant lesquelles le *bias* est allumé/éteint) est pris en compte de manière statistique sur plusieurs cycles simulés. En effet, pour une fréquence de pulsation égale à 1 kHz, la période d'un cycle complet est égale à 1 ms, ce qui correspond au temps moyen séparant deux impacts ioniques successifs à l'échelle de notre cellule MD (pour des flux $\Gamma_i \sim 1 \text{ mA/cm}^2$). Ainsi, dans ces simulations d'impacts par plasma BP, *l'ensemble d'espèces* suivant est utilisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl, 300 K, 0 eV, } n_{\text{Cl}} ; \\ \text{Cl}^+, 300 \text{ K, } E_{ion}^{\text{OFF}}, n_{\text{Cl}^+}^{\text{OFF}} ; \text{Cl}_2^+, 300 \text{ K, } E_{ion}^{\text{OFF}}, n_{\text{Cl}_2^+}^{\text{OFF}} ; \\ \text{Cl}^+, 300 \text{ K, } E_{ion}^{\text{ON}}, n_{\text{Cl}^+}^{\text{ON}} ; \text{Cl}_2^+, 300 \text{ K, } E_{ion}^{\text{ON}}, n_{\text{Cl}_2^+}^{\text{ON}} \end{array} \right\} \quad (6.1)$$

où la 1^{re} ligne désigne les radicaux Cl (dont le ratio est identique au cas CW, calculé par l'expression (2.19)), la 2^{de} les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps OFF et la 3^e les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps ON. La probabilité pour chaque type d'ions (Cl_x^{OFF} de basse énergie ou Cl_x^{ON} de haute énergie) d'impacter la surface est estimée de manière statistique, en fonction de la valeur *DC*, via les relations (2.24), (2.25), (2.26) et (2.27) où *DC* est exprimé en pourcent, $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$ et $\alpha_i = 50 \%$.

Comme détaillé dans le tableau 6.1, les valeurs des paramètres d'entrée E_{ion} (20 eV ou 300 eV) et $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$ ont été choisies à partir des valeurs expérimentales mesurées dans des plasmas Cl₂ continus générés à 600 W_s, 20 mTorr, en parois propres et pour deux valeurs de puissance *bias* : 0 W_b et 100 W_b (cf. tableau 3.1). Les valeurs d'entrée pour le cas *bias* pulsé ont été déduites de ces mesures en supposant que seule l'énergie ionique variait au cours du cycle, le rapport Γ devant rester constant.

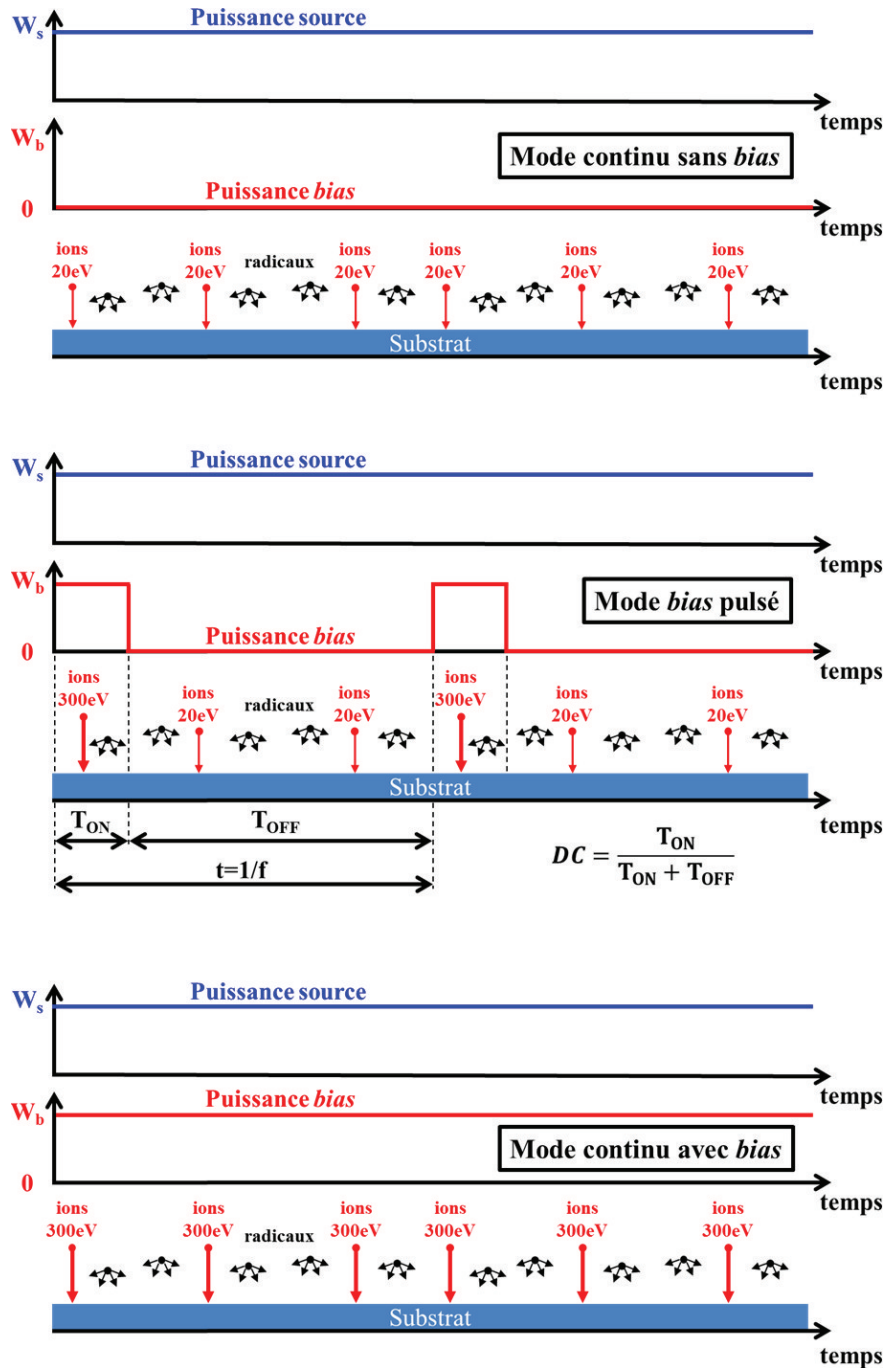


FIGURE 6.1 – Schéma de principe d'un plasma continu (CW), avec et sans *bias*, et d'un plasma *bias* pulsé (BP).

Type de plasma	DC (%)	E_{ion} (eV) (T_{off} ; T_{on})	$\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ (T_{off} ; T_{on})	α_i (%) (T_{off} ; T_{on})	α_n (%) (T_{off} ; T_{on})
CW sans <i>bias</i>	-	20	100	50	100
BP	20	20 ; 300	100 ; 100	50 ; 50	100 ; 100
	50				
	75				
CW avec <i>bias</i>	-	300	100	50	100

Tableau 6.1 – Synthèse des paramètres plasmas utilisés pour les simulations MD de bombardement par plasma continu (CW) avec et sans *bias* et en mode *bias* pulsé (BP). Le point-virgule sépare la valeur à l'état OFF (source plasma allumée et *bias* éteint) de celle à l'état ON (source plasma et *bias* allumés).

Concernant la nature et la proportion des espèces neutres incidentes, le substrat est uniquement bombardé par des radicaux Cl. Ce choix, justifié par le fait que les molécules Cl₂ n'ont que très peu d'influence sur la gravure (cf. chapitre 5), permet d'économiser de précieuses heures de simulation. Enfin, concernant les ions, la surface est bombardée avec des ions atomiques Cl⁺ et moléculaires Cl₂⁺ en proportion équitable. Ainsi, pour simuler l'impact d'un plasma *bias* pulsé, on bombarde le substrat de silicium avec des radicaux Cl et deux types d'ions : des ions énergétiques à 300 eV (issus du temps ON du *bias*) et des ions faiblement énergétiques à 20 eV (issus du temps OFF du *bias*). Pour simuler différents rapports de cycle DC , il suffit de jouer sur la proportion d'impacts entre ces ions de différentes énergies (ex. 20 % d'ions à 300 eV et 80 % à 20 eV pour $DC = 20$ %), tout en les alternant avec des impacts de radicaux Cl en même proportion que dans le cas continu ($\Gamma = 100$).

Dans ces simulations, une cellule initiale de silicium de même surface que dans les cas précédents (38,04 Å × 38,04 Å) est utilisée, la profondeur variant de 16,3 Å pour le cas du plasma continu sans *bias* ($E_{ion} = 20$ eV) à 38,04 Å pour le cas du plasma BP et continu avec *bias* ($E_{ion} = 300$ eV). Pour chaque trajectoire d'impact (radicaux ou ions), un pas d'intégration dt de 1 fs est utilisé, à l'exception des impacts ioniques à 300 eV pour lesquels $dt = 0,5$ fs. Pour les impacts ioniques, la cascade collisionnelle est suivie pendant 0,5 ps pour les ions de faible énergie ($E_{ion} = 20$ eV) et 1 ps pour les ions de forte énergie ($E_{ion} = 300$ eV). Dans le cas d'impacts radicalaires, la procédure décrite dans la section 2.2.1 et utilisée dans le chapitre 5 est appliquée. Après chaque impact, un bain thermique est appliqué pendant 0,4 ps avec un taux $\tau_T = 10$ fs si la température de la cellule a varié de plus de 5 % par rapport aux 300 K imposés au système (cf. section 2.2.5).

Dans cette étude, la durée d'exposition requise pour que la surface atteigne l'état stationnaire varie selon le mode plasma : elle est plus longue en mode *bias* pulsé qu'en mode continu et augmente lorsque le rapport de cycle DC diminue. Les fluences (ou doses) ioniques requises vont de $0,6 \cdot 10^{15}$ ions/cm² en mode continu à $3,4 \cdot 10^{15}$ ions/cm² en mode BP à $DC = 20$ %. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus à l'état stationnaire. Notons cependant que ces résultats n'ont pas été moyennés, faute de temps. Enfin, comme dans les chapitres précédents, la ligne pointillée verte sur chaque instantané MD symbolise la hauteur initiale de la cellule de silicium cristallin et permet d'estimer la quantité de silicium gravée

au cours du temps.

6.2.2 Effet du *bias* (continu ou pulsé) sur l'évolution structurale et chimique de surface

Dans cette section, nous étudions l'impact des plasmas *bias* pulsés et du rapport de cycle *DC* sur l'endommagement surfacique du substrat au cours de la gravure. La figure 6.2 montre l'épaisseur de la couche mixte SiCl_x à l'état stationnaire pour le cas CW avec et sans *bias*, ainsi que pour le cas BP à différents rapports de cycle (20, 50 et 75 %). L'absence de *bias* en plasma CW permet de diminuer fortement E_{ion} et donc l'endommagement du substrat. En effet, e_{SiCl_x} est divisée par 2,5 entre le cas 100 W_b (300 eV) et 0 W_b (20 eV). La figure montre également que pour une valeur V_{bias} donnée, pulser la puissance *bias* permet de réduire sensiblement e_{SiCl_x} . En effet, si on compare le cas CW avec *bias* et le cas BP avec $DC = 20\%$, on observe que e_{SiCl_x} est divisée par 1,3 et passe de 24,5 Å à 18,9 Å. Diminuer le rapport de cycle *DC* en mode *bias* pulsé permet également de diminuer e_{SiCl_x} . En effet, si on compare le cas BP à $DC = 75\%$ et le cas BP à $DC = 20\%$, on constate que e_{SiCl_x} est divisée par 1,3 et passe de 23,7 Å à 18,9 Å.

Pour comprendre ces résultats, il faut revenir aux mécanismes qui pilotent l'endommagement et la gravure de la surface. Notons tout d'abord que les ions de faible énergie pendant le temps OFF ($E_{ion} = 20\text{ eV}$) n'ont que très peu d'influence sur la gravure comparé aux ions de forte énergie pendant le temps ON ($E_{ion} = 300\text{ eV}$). En effet, les instantanés des cellules après exposition aux plasmas CW sans *bias* ($E_{ion} = 20\text{ eV}$) et avec *bias* ($E_{ion} = 300\text{ eV}$), pour une fluence ionique de $6,9 \cdot 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ (figure 6.3), montrent que la quantité totale de silicium

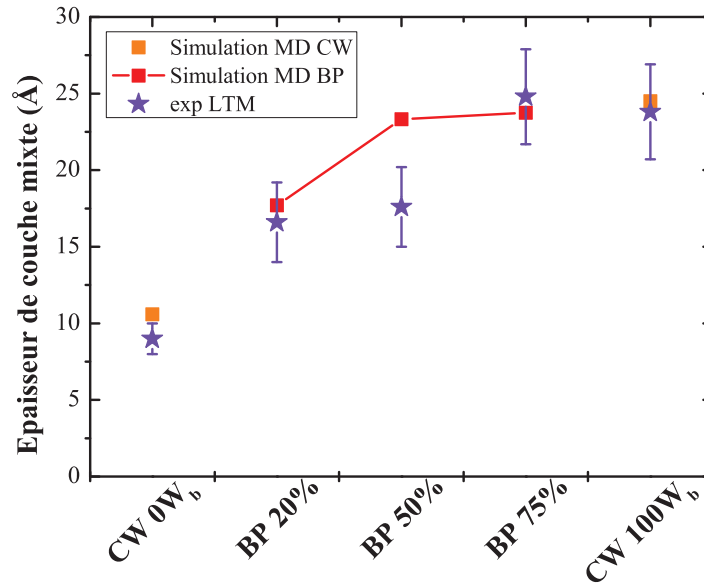


FIGURE 6.2 – Épaisseur de la couche mixte e_{SiCl_x} en fonction du mode plasma : (courbe rouge) plasma *bias* pulsé (BP) à différents rapports de cycle *DC* (20, 50 et 75 %) et (points orange) plasma continu (CW) avec et sans *bias*. Les valeurs mesurées expérimentalement au LTM (600 W_s, 20 mTorr) sont indiquées par les étoiles violettes [Mourey 16].

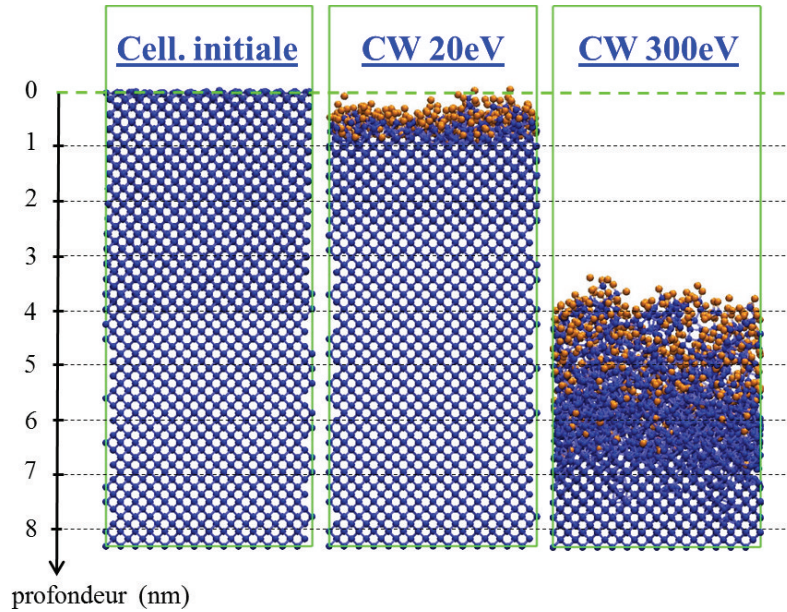


FIGURE 6.3 – Instantanés (resp. de gauche à droite) de la cellule initiale, et des cellules après un bombardement par **plasma continu (CW)** Cl/Cl⁺ ($\Gamma = 100$) à 20 eV et 300 eV, pour une fluence ionique de $6,9 \cdot 10^{15}$ ions/cm² ($\sim 2,2$ s de plasma pour $j = 0,5$ mA/cm²).

gravée et l'endommagement de la surface sont négligeables à 20 eV comparé au cas à 300 eV. Ainsi, la gravure dans les plasmas *bias* pulsé va être à priori pilotée par la proportion d'ions de forte énergie, proportion directement contrôlée par le rapport de cycle *DC*. La diminution de e_{SiCl_x} lorsque *DC* diminue pourrait donc être due à un « écrantage » des effets causés par les ions de forte énergie. En effet, en diminuant le *DC* on diminue la proportion d'ions à 300 eV impactant la surface ; ceci permet aux radicaux Cl et aux ions de basse énergie (20 eV) de former une couche surfacique chlorée plus dense entre deux impacts ioniques énergétiques, et ainsi mieux protéger le substrat. C'est ce que montre la figure 6.4, en comparant les instantanés et profils de densités des cellules MD après exposition à un plasma *bias* pulsé à 20 % et 75 %, pour une fluence ionique de $6,9 \cdot 10^{15}$ ions/cm². La surface est plus dense et concentrée en chlore sur les premiers angströms de la surface dans le cas *DC* = 20 %. Dans le chapitre 5, nous avons vu que la diminution de e_{SiCl_x} est souvent corrélée à une gravure plus efficace, qui permet notamment de graver les chaînes de silicium se formant en surface. Ici, la figure 6.4 révèle que ce n'est pas le cas car la gravure à faible *DC* est moins rapide. La diminution de e_{SiCl_x} à faible rapport de cycle est donc due à deux phénomènes : (i) une meilleure protection du substrat causée par l'action combinée des radicaux et des ions de faible énergie pendant la période OFF, (ii) une plus courte durée de la période ON pendant laquelle les dégâts ioniques causés à la surface sont importants. En d'autres termes, le Cl atomique dispose de plus de temps pour saturer la surface pendant la période OFF, alors qu'il est utilisé pour graver le substrat et ne peut s'accumuler pendant la période ON. Dans certains procédés, ce mode pourrait permettre de mieux contrôler la passivation des surfaces et des flancs de gravure grâce à un nouveau régime d'équilibre dépôt-gravure.

Afin de confronter nos résultats de simulation, des expériences de gravure en plasma de chlore (600 W_s, 20 mTorr) ont été réalisées en mode continu (0 W_b ou 100 W_b) et *bias* pulsé.

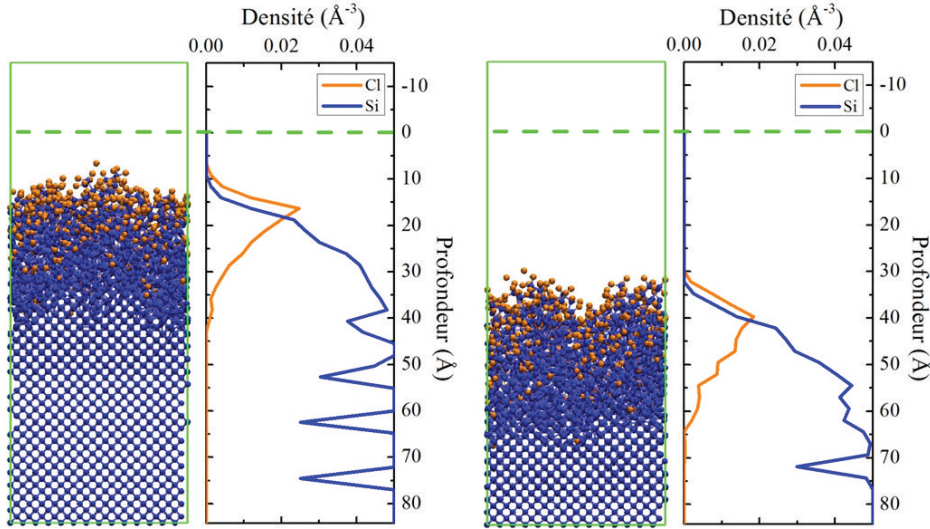


FIGURE 6.4 – Instantanés de la cellule de simulation et profils de densités après exposition à un **plasma bias pulsé (BP)**, pour un rapport de cycle (gauche) $DC = 20\%$ et (droite) $DC = 75\%$, et pour une fluence ionique de $6,9 \cdot 10^{15}$ ions/cm² ($\sim 2,2$ s de plasma pour $j = 0,5$ mA/cm²).

Dans ces conditions opératoires, les paramètres plasma sont proches de ceux de nos simulations MD, en particulier en termes d'énergie ionique (cf. tableaux 3.1, 3.3 et 6.1). Les épaisseurs de couches endommagées ont été mesurées par AR-XPS pour les différents modes plasmas et pour différents DC (cf. étoiles violettes sur la figure 6.2) [Mourey 16]. Ces résultats sont en bon accord avec les simulations, aussi bien pour les valeurs obtenues que pour les tendances observées (diminution de e_{SiCl_x} en mode *bias* pulsé et avec le DC qui diminue).

D'un point de vue procédé, pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de réduire l'épaisseur de la couche mixte, ce qui montre l'intérêt de cette technologie pour la gravure des transistors avancés. On constate également que plus on réduit le rapport de cycle DC , plus cette épaisseur est réduite, les radicaux pouvant s'accumuler en surface lors des phases de bombardement peu énergétique. Un nouveau régime d'équilibre dépôt-gravure s'établissant entre les périodes ON et OFF du cycle, les plasmas *bias* pulsé pourraient notamment permettre de mieux contrôler la passivation des surfaces et des flancs de gravure dans les procédés en chimies polymérisantes.

6.2.3 Effet du *bias* (continu ou pulsé) sur la gravure du silicium

Comme discuté précédemment, les instantanés de la figure 6.4 montrent que le rapport de cycle DC a une influence sur la vitesse de gravure du silicium. C'est ce que révèle quantitativement la figure 6.5, qui compare le taux de gravure EY du silicium à l'état stationnaire pour les cas CW, avec et sans *bias*, et pour le cas BP à différents rapports de cycle (20, 50 et 75%). Sans polarisation du *bias*, le taux de gravure en mode continu est très faible comparé au cas avec *bias* : il est divisé par 8,4 et passe de 3,93 à 0,47 Si/ion, la synergie ions-neutres étant plus efficace à forte énergie ionique (300 eV) qu'à faible énergie ionique (20 eV). La figure montre également que pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de diminuer

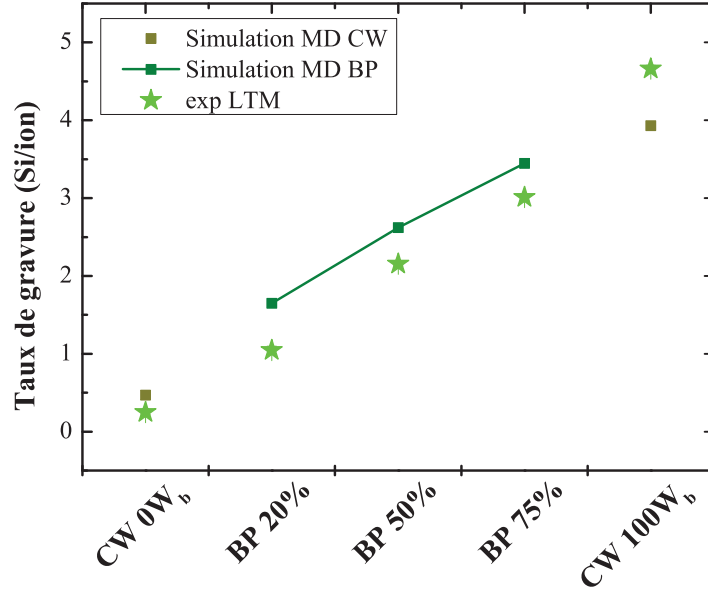


FIGURE 6.5 – Taux de gravure EY en fonction du mode plasma : (courbe vert foncé) plasma *bias* pulsé à différents rapports de cycle DC (20, 50 et 75 %) et (points vert kaki) plasma continu avec et sans *bias*. Les valeurs mesurées expérimentalement au LTM à 600 W_s et 20 mTorr sont indiquées par les étoiles vertes [Mourey 16].

le taux de gravure. En effet, si on compare le cas CW avec *bias* et le cas *bias* pulsé pour $DC = 20\%$, EY est divisé par 2,4 et passe de 3,95 à 1,65 Si/ion. On note également que diminuer le rapport de cycle DC permet de diminuer EY : celui-ci est divisé par 2,1 (de 3,45 à 1,65 Si/ion) lorsque DC passe de 75 % à 20 %. Ces résultats confirment que la diminution de l'épaisseur de la couche SiCl_x à faible DC est due à une protection accrue de la surface causée par l'accumulation de radicaux Cl pendant la période OFF du cycle, et non à une augmentation du taux de gravure. En effet, tout comme e_{SiCl_x} , le taux de gravure diminue lorsque le DC diminue. On remarque enfin que le taux de gravure EY varie quasi-linéairement avec le DC . Comme précisé plus haut, la gravure du silicium est pilotée par la synergie entre les ions de forte énergie ($E_{ion} = 300$ eV) et les radicaux Cl du plasma. Comme la proportion d'ions de forte énergie décroît lorsque le DC diminue, tout en conservant un rapport Γ constant, il est normal que le taux de gravure - égal au nombre d'atomes de silicium gravé par ion (de faible ou forte énergie) impacté - diminue aussi.

Afin de confronter nos résultats de simulation, des vitesses de gravure sur substrat SOI ont été mesurées expérimentalement par ellipsométrie dans les mêmes conditions que précédemment (600 W_s, 20 mTorr, 0 W_b ou 100 W_b). Ces vitesses de gravure (en nm/min) ont été converties en taux de gravure (en #Si/ion) en utilisant l'expression (2.28), qui exprime la vitesse de gravure v_G en fonction de EY et du courant ionique j . Les valeurs de j utilisées pour la conversion sont celles qui ont été mesurées expérimentalement (cf. tableaux 3.1 et 3.3). On constate que les taux de gravure obtenus expérimentalement sont en bon accord avec les simulations MD, aussi bien quantitativement que qualitativement (diminution de EY en mode *bias* pulsé et quand le DC diminue). La dépendance linéaire de EY avec DC est également observée, à l'exception du cas CW avec *bias* ($DC = 100\%$) : cet écart pourrait s'expliquer

par la faible valeur de j mesurée dans ce cas.

D'un point de vue procédé plasma, pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de moduler la vitesse de gravure du substrat. En diminuant le rapport de cycle DC , on peut donc diminuer à la fois le taux de gravure EY et l'épaisseur de couche mixte e_{SiClx} , et ainsi mieux contrôler la gravure de films ultraminces. Comparé au cas d'un procédé de gravure sans *bias*, pulser le *bias* avec un faible rapport de cycle DC peut permettre d'augmenter la vitesse de gravure tout en limitant l'épaisseur de couche endommagée, élargissant ainsi la fenêtre de procédé.

6.2.4 Mise en évidence expérimentale de rugosité à fort $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$

Parallèlement à cette étude, des expériences de gravure en mode continu et *bias* pulsé ont été réalisées par O.Mourey pour d'autres conditions opératoires et différents conditionnement de parois (Si-O-Cl, C ou AlF) [Mourey 16]. Cette étude a montré l'apparition d'une importante rugosité de surface dans certaines conditions. La figure 6.6 montre l'évolution de la rugosité R_{max} (taille maximale des motifs observés au STEM) en fonction du temps de plasma pour ces différents modes opératoires (plasma CW ou *bias* pulsé) et conditionnements de parois (dépôts de pré-gravure ou « coating » en anglais). On constate la présence de fortes rugosités en plasma BP 20 % et 50 % dans le cas de parois Si-O-Cl et carbone. Dans les autres cas (CW et BP 75 % en parois Si-O-Cl, ou BP 20 % en conditionnement AlF dit « parois propres »), la rugosité R_{max} est plus faible et demeure inférieure à 10 nm (zone verte de la figure 6.6). L'état de surface aux points A et B (cf. figure 6.6) est illustré par les images STEM (a) et (b) de la figure 6.7, qui correspondent aux cas CW et BP 20 % (resp.) en parois Si-O-Cl. Elles montrent que pour un même conditionnement des parois, la gravure en mode BP 20 % engendre une rugosité caractérisée par des variations de plusieurs dizaines de nanomètres, alors que la gravure en plasma CW forme une surface gravée relativement lisse.

Des expériences supplémentaires ont été effectuées pour comprendre l'origine de cette rugosité. Celles-ci ont permis de rejeter l'hypothèse de phénomènes de *micro-masking* liés à l'oxyde natif du substrat ou des parois du réacteur. Elles ont en revanche révélé que ce problème de rugosité dépendait du rapport flux de radicaux sur flux d'ions $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$, rapport dépendant lui-même du mode opératoire et du conditionnement des parois (ou « coating » en anglais). Les données de la figure 6.6 montrent en effet qu'en mode BP à 20 %, l'utilisation d'un *coating* carbone (point cyan) ou de parois propres (point magenta) permet de réduire fortement cette rugosité, comme l'atteste l'image MEB de la figure 6.7c. Les réactions de surface au niveau des parois étant nombreuses (ex. recombinaisons $2Cl + parois \rightarrow Cl_2$), modifier le conditionnement des parois (ou *coating*) influe sur les taux de recombinaison, qui peuvent alors leur tour modifier le rapport flux de radicaux sur flux d'ions Γ au sein du plasma. Des mesures du paramètre Γ ont été effectuées et sont présentées sur la figure 6.8 pour ces différents modes opératoires et conditionnements de parois : (i) parois avec *coating* Si-O-Cl et (ii) parois propres. Elles montrent que l'utilisation de parois propres permet d'obtenir des valeurs de Γ beaucoup plus faibles (< 700) que dans le cas de parois Si-O-Cl ($1000 < \Gamma < 3500$). On constate également que la rugosité de surface apparaît pour de fortes valeurs de Γ (> 1500), i.e. en mode BP pour de faibles rapports de cycle (20 % et 50 %) et dans le cas de parois Si-O-Cl.

Illustré sur la figure 6.6, le phénomène qui nous intéresse ici est l'évolution temporelle de la rugosité de surface dans le cas des parois Si-O-Cl. On observe le développement d'une rugosité d'environ 5 – 10 nm R_{max} au cours des premières secondes de plasma ($\sim 30 - 40$ s),

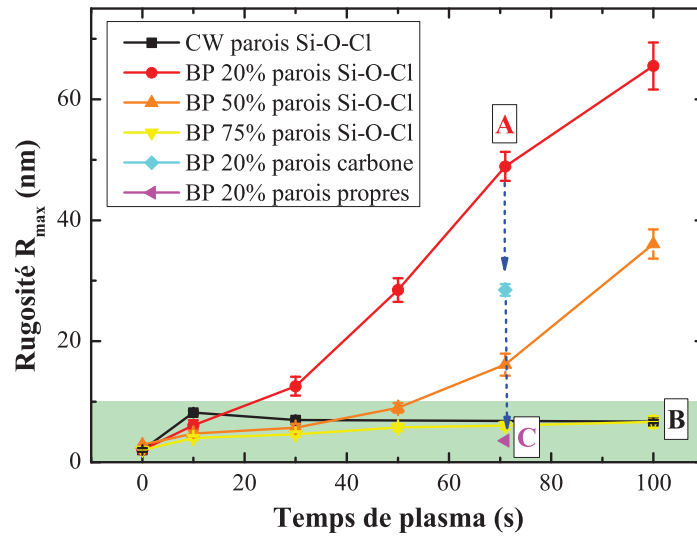


FIGURE 6.6 – Rugosité R_{\max} en fonction du temps de plasma pour différents modes plasmas ($600 W_s$, $100 W_b$, 20 mTorr) et conditionnements des parois (dépôts de pré-gravure ou « coating » en anglais) [Mourey 16].

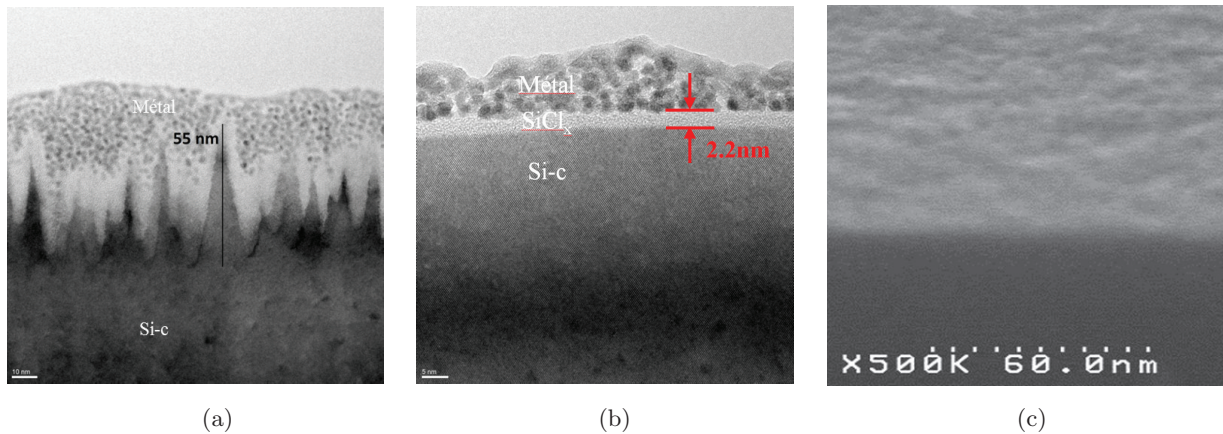


FIGURE 6.7 – Images STEM/MEB de la surface du substrat après gravure par différents plasmas ($600 W_s$, $100 W_b$, 20 mTorr) : (a) après 71s de plasma *bias* pulsé pour un rapport de cycle $DC = 20\%$ et un conditionnement des parois Si-O-Cl (point A de la figure 6.6) ; (b) après 100s de plasma continu et un conditionnement des parois Si-O-Cl (point B de la figure 6.6) ; (c) après 71s de plasma *bias* pulsé pour un rapport de cycle $DC = 20\%$ et un conditionnement AIF dit « parois propres » (point C de la figure 6.6) [Mourey 16].

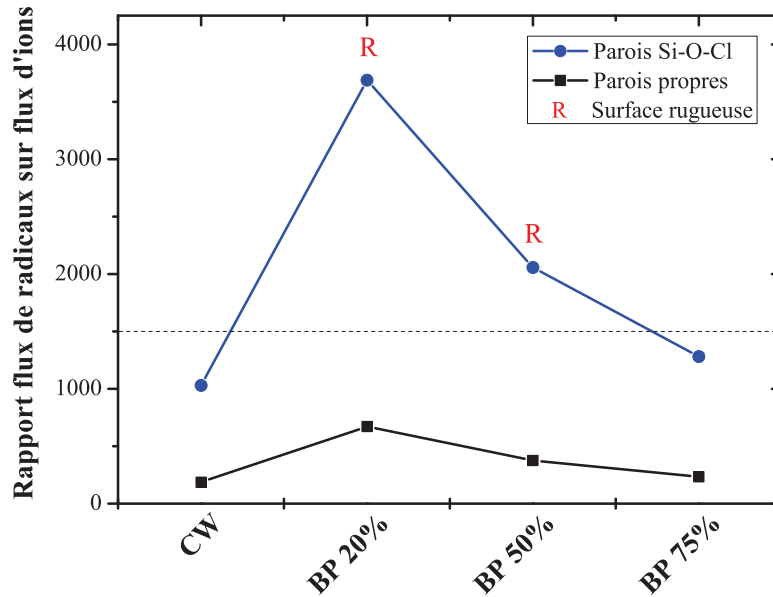


FIGURE 6.8 – Valeurs de Γ mesurées expérimentalement pour différents modes plasmas et conditionnements de parois (« coating »). La lettre « R » désigne les cas où de la rugosité de surface est observée [Mourey 16].

quel que soit le mode plasma (CW ou BP) opéré. L'évolution de cette rugosité dépend ensuite du rapport Γ :

- pour de faibles valeurs de Γ (< 1500), la rugosité sature voire diminue avec le temps de plasma : on observe un lissage de la surface (plasma CW et BP 75 %)
- pour de fortes valeurs de Γ (> 1500), la rugosité ne cesse d'augmenter (plasma BP 20 % et 50 %)

Une étude complémentaire révèle par ailleurs que ce phénomène de « lissage » en plasma CW n'est pas observé si la rugosité développée est déjà trop importante ($> 50 \text{ nm } R_{\text{max}}$, induite par exemple par un plasma BP). L'évolution temporelle de la rugosité (saturation ou augmentation) pourrait donc être due à une compétition entre la formation de micro-rugosités causée par les ions énergétiques du plasma, et la vitesse de gravure du substrat qui gomme, suffisamment rapidement ou non, ces micro-rugosités.

Nous avons souhaité vérifier cette hypothèse à l'aide de nos simulations MD. Cependant, même en simulant des cas pour lesquels $\Gamma > 1000 - 1500$, le développement initial d'une rugosité de surface ne peut être observé car les dimensions des motifs rugueux sont bien supérieures aux dimensions de nos cellules MD actuelles. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur la compréhension du mécanisme de lissage observé à faible rapport Γ . Pour cela, nous avons modélisé une micro-rugosité de 1 nm à la surface du substrat, afin d'analyser son évolution quand il est exposé à des plasmas CW et BP à faible Γ . La cellule de départ utilisée est présentée dans la figure 6.9 ; il s'agit de la cellule obtenue à l'état stationnaire dans le cas *bias* pulsé $DC = 20\%$, dans laquelle on a artificiellement créé un creux de profondeur 1 nm. Nous avons ensuite bombardé cette cellule avec les mêmes plasmas CW avec *bias* et BP 20 % que précédemment ($\Gamma = 100$).

Les simulations montrent que l'on parvient à lisser la rugosité créée artificiellement aussi

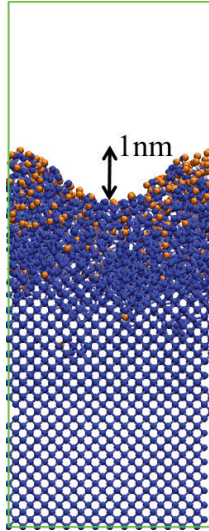


FIGURE 6.9 – Instantané de la cellule MD initiale utilisée pour l'étude du lissage de la rugosité. Elle présente un creux de 1 nm de profondeur « mimant » la présence d'une micro-rugosité.

bien avec le plasma continu (instantanés de la figure 6.10) qu'avec le plasma *bias* pulsé à $DC = 20\%$ (instantanés de la figure 6.11). On note cependant que le lissage est plus rapide dans le cas continu que dans le cas BP, dû à un bombardement plus uniforme et une vitesse de gravure plus élevée en mode continu. Ces résultats confirment que si les ions de fortes énergies participent activement à la création de micro-rugosités, ils participent aussi activement à la gravure du substrat. Comme une plus grande proportion d'ions à 300 eV impacte la surface en mode CW pour un même temps d'exposition, la gravure est plus homogène au niveau de la surface et permet de gommer la micro-rugosité plus rapidement. Pour compléter cette étude préliminaire, il faudrait simuler d'autres cas pour lesquels Γ varie entre 1000 et 1500, afin de voir si les simulations MD prévoient un changement de comportement dans l'évolution de la micro-rugosité. Il serait également intéressant de pouvoir simuler la formation spontanée de micro-rugosités en travaillant avec des cellules MD plus grandes. Cependant, de telles simulations (à fort Γ et pour de plus grandes dimensions de cellule) nécessitent des temps de calculs très importants et cette étude n'a pu être abordée dans le cadre de cette thèse, faute de temps.

6.3 Conclusion

Ce chapitre étudie les interactions entre silicium et plasmas chlorés « bias pulsé » afin d'analyser le potentiel d'une telle technologie pour la gravure de couches ultraminces dans les transistors avancés. Pour cela, l'influence de divers plasmas - en mode continu (CW), avec ou sans *bias*, et en mode *bias* pulsé (BP) - est comparée en terme d'endommagement surfacique (e_{SiCl_x}) et de gravure du silicium (EY). L'impact d'un nouveau paramètre opératoire, le rapport de cycle DC , est également étudié.

Les simulations MD montrent que pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de diminuer à la fois l'épaisseur de couche mixte $SiCl_x$ et le taux de gravure. Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport de cycle DC est faible, les radicaux Cl pouvant s'accumuler

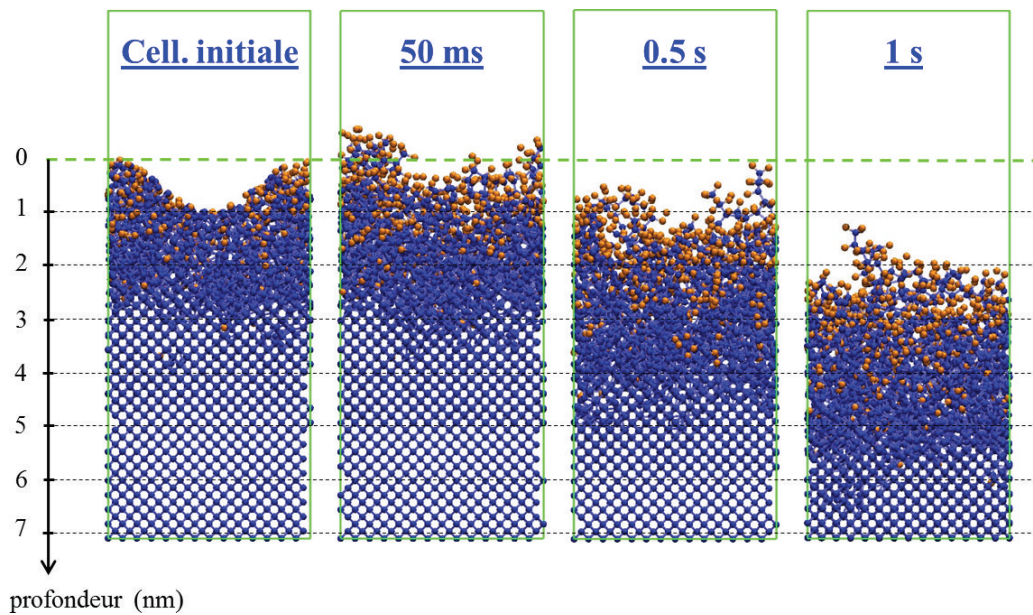


FIGURE 6.10 – Évolution de la micro-rugosité au cours du traitement par **plasma continu avec bias** (300 eV). Les temps plasma équivalents ont été estimés à partir des fluences ioniques en prenant un courant ionique $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$.

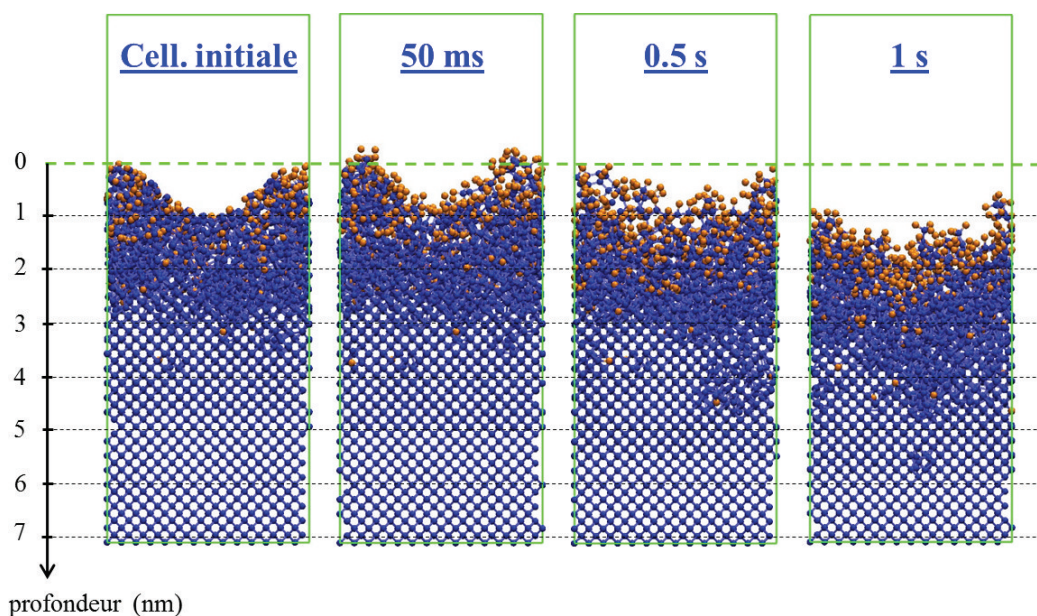


FIGURE 6.11 – Évolution de la micro-rugosité au cours du traitement par **plasma bias pulsé** avec $DC = 20\%$. Les temps plasma équivalents ont été estimés à partir des fluences ioniques en prenant un courant ionique $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$.

en surface lors des phases de bombardement peu énergétique. Caractérisés par un nouveau régime d'équilibre dépôt-gravure entre les périodes ON et OFF du cycle, les plasmas *bias* pulsé pourraient permettre de mieux contrôler la passivation des surfaces et des flancs de gravure dans les procédés ARDE en chimies polymérisantes. D'un point de vue procédé, pulser le *bias* permet également de moduler le taux de gravure et donc la vitesse de gravure du substrat. Dans le cas d'une étape nécessitant une puissance *bias* conséquente, on peut par exemple réduire simultanément le taux de gravure *EY* et l'épaisseur e_{SiClx} par rapport au cas CW, afin d'avoir un meilleur contrôle sur le procédé. Dans le cas d'une étape sans puissance *bias* (faible énergie ionique), pulser le *bias* avec un faible rapport de cycle *DC* peut permettre d'augmenter le taux *EY* tout en limitant l'épaisseur de couche endommagée e_{SiClx} . La figure 6.12 résume la comparaison entre les trois modes plasmas étudiés (CW sans *bias*, CW avec *bias* et BP) et l'impact du *DC* sur la gravure du silicium en mode BP. Les expériences réalisées au LTM dans des conditions plasma proches de celles des simulations montrent un bon accord avec les résultats numériques.

Parallèlement à cette étude, des expériences ont montré le développement de fortes rugosités de surface dès lors que le rapport flux de radicaux sur flux d'ions Γ devient supérieur à 1000 – 1500. Des mesures supplémentaires ont confirmé que ce rapport Γ est fortement influencé par le conditionnement des parois du réacteur (ou « coating » en anglais) ainsi que par le mode plasma opéré (CW ou BP). Ces expériences ont montré que la rugosité augmente pendant les premières secondes d'exposition jusqu'à ~ 10 nm R_{max} quel que soit le mode plasma opéré, puis (i) sature voire diminue si $\Gamma < 1500$ ou (ii) ne cesse d'augmenter si $\Gamma > 1500$. Afin de comprendre le mécanisme de « lissage » de la micro-rugosité à faible Γ , des simulations MD ont été réalisées en exposant une micro-rugosité artificielle à des plasmas CW avec *bias* et BP pour $\Gamma = 100$. Elles prédisent également ce « lissage » et révèlent que les micro-rugosités sont gommées plus rapidement par un plasma CW que BP, dû à une meilleure homogénéité de bombardement et une vitesse de gravure plus importante. L'évolution temporelle de la rugosité (saturation ou augmentation) pourrait donc être due à un équilibre entre la formation de micro-rugosités causée par les ions de forte énergie du plasma et la vitesse de gravure du substrat qui arrive à gommer, suffisamment rapidement ou non, ces micro-rugosités.

Des études complémentaires pour des valeurs de Γ plus importantes et sur des cellules MD plus grandes pourraient permettre de mieux observer et comprendre la formation et l'évolution de la rugosité dans les plasmas *bias* pulsé. De telles simulations demanderaient néanmoins des temps de calculs très importants car elles impliqueraient la présence d'un nombre d'atomes très élevé. De même, il serait intéressant d'étudier et comparer l'influence des plasmas « synchronisés pulsés » - dans lesquels à la fois le plasma (la source) et la puissance d'autopolarisation (le *bias*) sont modulés en impulsion - à celles des plasmas *bias* pulsé. Ces plasmas sont néanmoins caractérisés par de forts rapports Γ (> 1000) et des énergies de bombardement ionique extrêmement élevées ($E_{ion} > 1000$ eV) à faible rapport *DC*, ce qui rend leur modélisation extrêmement coûteuse en temps de calcul.

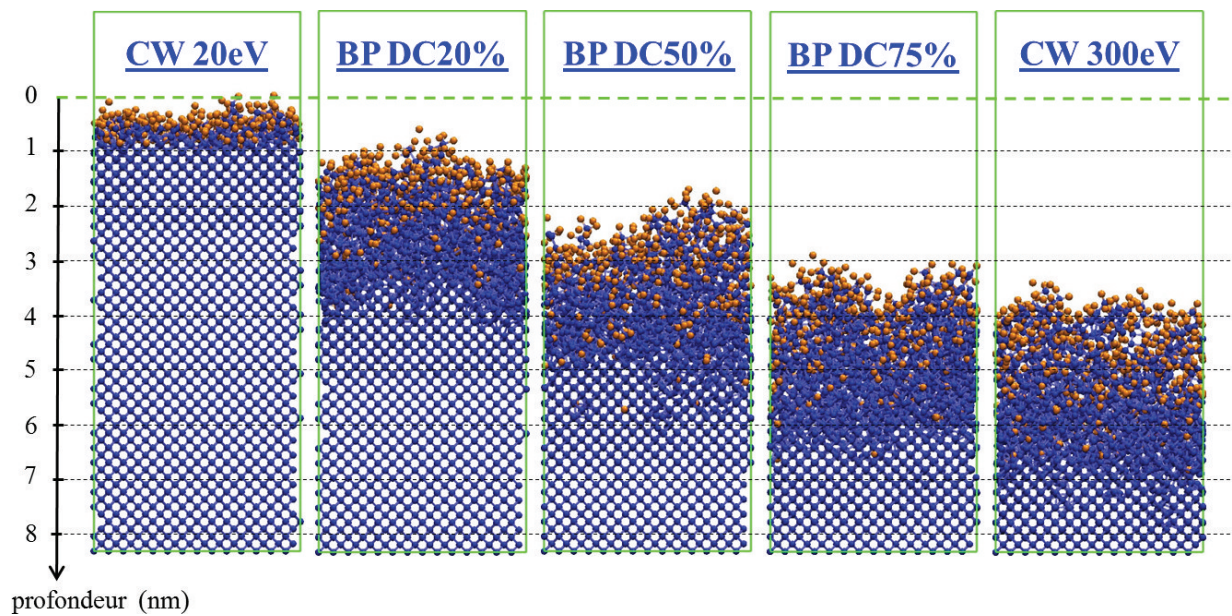


FIGURE 6.12 – Instantanés des cellules de simulation des différents cas simulés - plasma continu (CW) avec et sans *bias* et plasma *bias* pulsé (BP) à différents rapports de cycle *DC* - pris pour une fluence de $6,9 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (soit un temps de plasma de 2,2 s pour $j = 0,5$ mA/cm²). Toutes les cellules sont à l'état stationnaire (e_{SiCl_x} et EY constants).

Chapitre 7

Injection pulsée de gaz réactifs : une technologie alternative ?

Sommaire

7.1	Injection de gaz pulsés : Concept et solutions techniques	114
7.1.1	Concept : contrôle dynamique de la formation des couches mixtes réactives	114
7.1.2	Solutions techniques (ou « hardware » en anglais)	116
7.2	Étude de faisabilité : Que montrent les simulations de MD en chimie Si-Cl ?	117
7.2.1	Conditions de simulation	117
7.2.2	Étape 1 : Temps de formation de la couche mixte SiCl _x en plasma chloré	118
7.2.3	Étape 2 : Quelle énergie ionique pour graver la couche mixte en plasma d'argon ?	121
7.2.4	Le cycle (étape 1/étape 2) est-il reproductible ?	126
7.3	Conclusion	130

La gravure assistée par plasma (GIR) dépend fortement du bombardement ionique, paramètre clé pour obtenir des profils de gravure anisotropes. De fortes énergies ioniques engendrent cependant d'importantes vitesses de gravure et une perte de sélectivité, due à la formation de couches mixtes réactives pouvant atteindre plusieurs nanomètres d'épaisseur en surface des matériaux traités. Dans les plasmas réactifs, l'épaisseur de cette couche endommagée dépend de l'énergie des ions et de la densité de radicaux : la synergie ions/neutres pilote à la fois l'épaisseur de la couche perturbée et la vitesse de gravure. Afin de contrôler la gravure des transistors avancés (FDSOI, FinFET) avec une précision nanométrique, il est nécessaire de maintenir l'épaisseur de ces couches réactives en-deçà du nanomètre. Les chapitres 4, 5 et 6 ont montré que plusieurs technologies plasmas pouvaient atteindre cet objectif :

- les plasmas à basse température électronique : caractérisés par des ions d'énergies de l'ordre de 5 eV, le substrat n'est endommagé que sur $\sim 0,7 - 0,8$ nm.
- les plasmas pulsés (BP ou SP), dans lesquels l'énergie des ions peut être modulée et la dissociation du plasma contrôlée par le rapport de cycle.

Dans ces 2 cas, l'objectif est de contrôler les caractéristiques du plasma (E_{ion} , $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$) afin de limiter l'endommagement surfacique et l'épaisseur des couches mixtes formées à l'**état stationnaire**. Une autre solution peut consister à contrôler cette épaisseur de **manière dynamique**, en jouant sur le temps d'établissement de ces couches modifiées : c'est le nouveau concept décrit et étudié dans ce chapitre. Inspiré du principe de la gravure par couche atomique (ALE en anglais), ce concept s'appuie sur une injection pulsée de gaz réactifs, alternés sur des échelles de temps ultra-rapides (~ 100 ns). Utilisant les mêmes réacteurs et conditions de gravure que les plasmas ICP continus, cette technologie pourrait permettre de s'affranchir des basses énergies ioniques nécessaires dans les autres plasmas envisagés. Encore à l'état de concept, un brevet a récemment été déposé sur cette nouvelle technologie mais aucune étude expérimentale n'a encore été réalisée. C'est pourquoi, afin de valider la faisabilité d'un tel concept, des simulations MD ont été réalisées. Ce chapitre décrit le principe de cette technologie, les solutions techniques (ou « hardware » en anglais) envisagées, ainsi que les résultats de simulations MD obtenus.

7.1 Injection de gaz pulsés : Concept et solutions techniques

7.1.1 Concept : contrôle dynamique de la formation des couches mixtes réactives

Cette nouvelle technologie plasma repose sur le contrôle dynamique de l'épaisseur des couches mixtes réactives formées en surface des matériaux. Elle se décompose en cycles répétitifs de deux étapes plasma distinctes : l'étape 1 consiste à régler les conditions opératoires et le temps d'injection du gaz réactif (Cl_2 dans le cas du Si) afin de geler la formation de la couche modifiée (SiCl_x) en-deçà du nanomètre ; l'étape 2 consiste à retirer l'épaisseur de couche modifiée avec un plasma de gaz rare (Ar, Xe) sans endommager le matériau sous-jacent.

Étape 1 : contrôle dynamique de l'épaisseur de couche mixte SiCl_x (<1 nm)

La première étape vise à restreindre la couche mixte à 1 nm d'épaisseur en contrôlant sa dynamique de formation. Pour cela, la méthode consiste à travailler dans des conditions identiques à celles utilisées en mode continu (CW), et à couper l'injection de gaz réactif avant que la couche réactive formée n'atteigne 1 nm d'épaisseur. En effet, comme illustré dans la figure 7.1, des simulations MD montrent que dans le cas d'interactions Si/Cl en mode CW, l'épaisseur de la couche mixte SiCl_x croît rapidement dès les premiers impacts puis sature à une valeur constante lorsque le système atteint l'état stationnaire. Comme précisé dans les chapitres précédents, ce régime permanent est atteint plus ou moins rapidement selon l'énergie ionique, les densités de radicaux et les flux d'ions mis en jeu. On constate également que si l'on parvient à « couper » le plasma de chlore (ou l'injection de gaz Cl_2) avant cet état d'équilibre, on peut réussir à limiter l'épaisseur de la couche réactive à 1 nm. Comme illustré sur le schéma 7.2, la difficulté de cette étape 1 consiste à déterminer le temps d'injection à ne pas dépasser pour maintenir une épaisseur $e_{\text{SiCl}_x} \leq 1$ nm, cette épaisseur dépendant de trois principaux paramètres : le temps d'injection du gaz réactif, l'énergie et le flux ionique. Diminuer la puissance source (W_s) peut réduire la densité électronique du plasma (et donc le courant ou flux ionique) et ainsi augmenter le temps d'injection pour atteindre une même épaisseur de couche. De même, diminuer la puissance *bias* (W_b) peut réduire l'énergie ionique

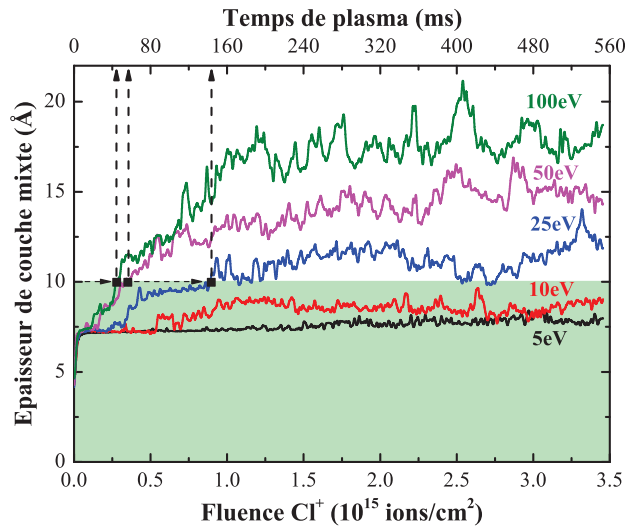


FIGURE 7.1 – Épaisseur de la couche mixte SiCl_x en fonction de la fluence ionique pour différentes énergies ioniques, lors d'un bombardement Cl/Cl^+ avec un rapport $\Gamma = 100$. Les lignes pointillées verticales indiquent les temps de plasma nécessaires pour former une couche de 1 nm si l'on suppose un courant ionique surfacique $j = 1 \text{ mA/cm}^2$.

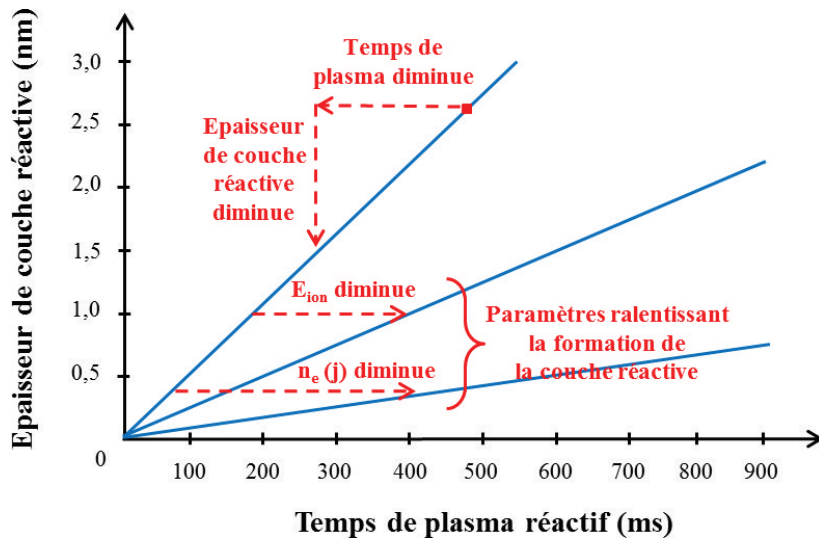


FIGURE 7.2 – Schéma illustrant l'évolution de l'épaisseur de la couche réactive en fonction du temps de plasma, et l'influence de différents paramètres plasmas (E_{ion} , $n_e(j)$) sur celle-ci. Les temps et épaisseurs indiqués sont donnés à titre indicatif.

et également augmenter ce temps d'injection. L'influence des paramètres plasma sur le temps d'établissement de cette couche mixte est détaillée en section 7.2.2. Une fois cette couche SiCl_x formée, la seconde étape consiste à la retirer en plasma de gaz rare, sans endommager ni graver le matériau sous-jacent.

Étape 2 : gravure de la couche mixte SiCl_x en plasma de gaz rare (Ar, Xe)

Dans cette seconde étape, un plasma de gaz rare (ex. argon, xénon) est utilisé pour graver la couche mixte SiCl_x de 1 nm formée durant l'étape 1, sans augmenter son épaisseur ni graver le silicium sous-jacent. L'argon étant chimiquement neutre, l'idée est d'assister la gravure du silicium mélangé au chlore par pulvérisation physique, sans pour autant ajouter d'atomes étrangers au substrat, l'argon désorbant spontanément. Les conditions opératoires doivent être optimisées afin de permettre un retrait rapide de la couche modifiée formée lors de l'étape précédente. La difficulté consiste à trouver des conditions telles que l'énergie ionique soit supérieure au seuil de pulvérisation chimique du SiCl_x , mais inférieure au seuil de pulvérisation du Si en plasma d'argon. Durant cette étape, le plasma d'argon peut être opéré en mode CW ou pulsé si nécessaire. Cependant, cette 2nde étape doit être la plus rapide possible, c'est pourquoi un plasma en mode CW à forte puissance source (W_s) est préférable. Une puissance *bias* (W_b) peut également être appliquée au substrat, à condition que l'énergie ionique soit maintenue en-deçà du seuil de pulvérisation du silicium, ou de tout autre matériau sur lequel la gravure doit s'arrêter. Une fois ce nanomètre de couche réactive gravé, il suffira de répéter le cycle (étape 1 et étape 2) autant de fois que nécessaire pour réaliser un procédé de gravure complet. Notons que l'intérêt d'utiliser un plasma réactif (ici de chlore) lors de la première étape est de fragiliser la surface, pour pouvoir la graver ensuite plus facilement en plasma d'argon. En effet, les radicaux Cl et les ions Cl^+ étant très réactifs, ils vont pouvoir aisément créer et rompre des liaisons au sein du silicium, rendant la gravure de la couche SiCl_x en plasma d'argon plus efficace. On devrait donc pouvoir travailler à des énergies ioniques plus faibles afin d'avoir un meilleur contrôle de la gravure et un endommagement moindre de la surface.

7.1.2 Solutions techniques (ou « hardware » en anglais)

Le schéma de principe de la technologie des gaz pulsés est présenté sur la figure 7.3. Comme expliqué précédemment, d'un point de vue technique, l'alternance rapide des étapes 1 et 2 requiert un contrôle extrêmement précis du temps de plasma pour les deux étapes. En effet, l'intérêt de cette technologie est de maintenir une couche mixte suffisamment fine. Ainsi, si l'étape 1 en plasma de chlore dure trop longtemps, la couche mixte atteindra une épaisseur de plus d'1 nm et le procédé sera compromis. La durée de l'étape 2 en plasma d'argon est également importante si l'on souhaite graver précisément, et uniquement, les 1 nm de couche perturbée. Couper le plasma trop tôt entraînerait une gravure incomplète de la couche mixte et la formation éventuelle d'une couche réactive de plus d'1 nm lors de l'étape 1 du cycle suivant. Un temps trop long pourrait entraîner une gravure et un endommagement du silicium sous-jacent. Il faut donc être un mesure de couper l'injection de chlore très rapidement et alterner les séquences de gaz réactifs (argon/chlore/argon/etc.) de manière cyclique et contrôlée. Ceci est désormais possible grâce au développement récent de contrôleurs de débit (ou « mass flow » en anglais) capables de commuter des débits de gaz très rapidement. La technologie actuelle, notamment développée par les équipementiers Applied Materials et LAM Research,

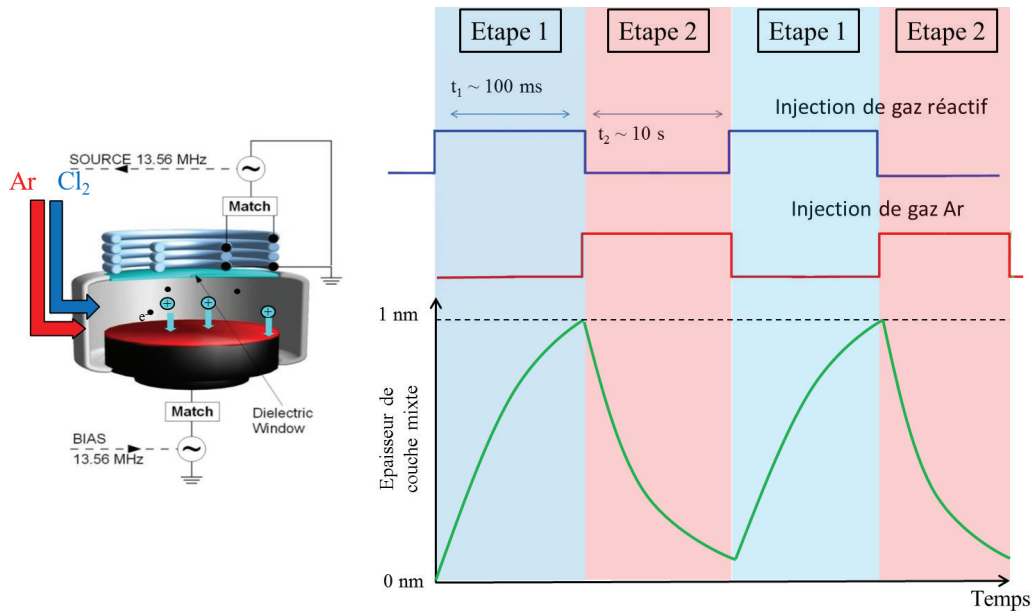


FIGURE 7.3 – Schéma de principe de la technologie d'injection des gaz pulsés. Les temps indiqués pour les étapes 1 et 2 de chaque cycle sont donnés à titre indicatif.

permet de commuter des débits de gaz sur des échelles de temps de 100 ms ou plus. On peut donc se demander si, et dans quelles conditions opératoires, ce temps est suffisamment court pour limiter la formation de la couche SiCl_x à 1 nm. Enfin, il est également important de connaître et optimiser les gammes de conditions plasma (énergie et flux ionique, flux de radicaux) à utiliser pour chaque étape. Pour l'étape 1 par exemple, la figure 7.1 montre qu'une énergie ionique plus élevée entraîne un temps d'établissement plus rapide de la couche mixte, ce qui pourrait être problématique si le temps nécessaire pour atteindre 1 nm est inférieur à 100 ms. Pour l'étape 2, une énergie ionique trop élevée pourrait augmenter la vitesse de gravure de la couche mixte, mais également endommager le substrat de silicium sous-jacent. Étant contraint à la fois sur le temps d'injection des gaz (étape 1) et la sélectivité requise entre matériaux (étape 2), il est nécessaire d'étudier l'influence des paramètres plasma sur chaque étape du cycle, ainsi que sur sa répétabilité. Des simulations MD ont été effectuées pour répondre à ces questions. Quels énergie et flux ioniques utiliser ? Quels sont les paramètres plasmas influençant le plus les temps mis en jeu ? Le cycle est-il reproductible ?

7.2 Étude de faisabilité : Que montrent les simulations de MD en chimie Si-Cl ?

7.2.1 Conditions de simulation

Dans cette étude, un cycle de 2 étapes plasma distinctes est simulé et répété sur un substrat de silicium initialement cristallin. La première étape consiste à exposer le substrat à un plasma de chlore CW jusqu'à former une couche réactive SiCl_x de 1 nm d'épaisseur. Cette étape 1 revient donc à effectuer les mêmes simulations que dans le chapitre 5, à savoir un bombardement alternatif de neutres (Cl , Cl_2) et d'ions (Cl^+ , Cl_2^+) en utilisant l'ensemble

d'espèces suivant :

$$\{\text{Cl}, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{\text{Cl}} ; \text{Cl}_2, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{\text{Cl}_2} ; \text{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ionCl}^+}, n_{\text{Cl}^+} ; \text{Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ionCl}_2^+}, n_{\text{Cl}_2^+}\} \quad (7.1)$$

où les ratios n_{Cl} , n_{Cl_2} , n_{Cl^+} et $n_{\text{Cl}_2^+}$ varient selon les simulations effectuées. On étudie séparément l'impact de chaque paramètre plasma (E_{ion} , α_i , α_n , Γ) sur le temps nécessaire pour établir 1 nm de couche SiCl_x perturbée. L'énergie ionique varie entre 5 eV et 100 eV, le rapport du flux de neutres sur ions Γ entre 100 et 1000, les compositions neutres (α_n) et ioniques (α_i) entre 0 et 100 %. L'endommagement surfacique du substrat en fonction de la profondeur est évalué selon les procédures décrites en section 2.3.4. À partir de graphiques tels que celui de la figure 7.1, nous extrayons des simulations MD les fluences ioniques nécessaires pour former une couche réactive de 1 nm d'épaisseur, en fonction des différentes conditions plasmas. En utilisant l'expression (2.7), qui permet de convertir un nombre d'impacts ioniques en temps de plasma équivalent pour une valeur du courant ionique j donnée, nous pouvons ainsi estimer les temps de plasma nécessaires pour former 1 nm de couche SiCl_x . Les fluences ioniques nécessaires pour atteindre ces 1 nm varient de $0,06 \cdot 10^{15}$ à $1,6 \cdot 10^{15}$ ions/cm² selon les conditions. Un moyennage sur deux simulations ayant été effectué, les variabilités des temps de plasma obtenus sont estimées par les barres d'erreur représentées sur les graphiques correspondants. À l'issue de cette étape 1, les cellules de simulation présentent toutes une structure et composition similaires ; la cellule issue du bombardement Cl/Cl^+ à 25 eV avec $\Gamma = 100$ est utilisée pour simuler l'étape 2 (cf. figure 7.7).

Pour l'étape 2, un bombardement d'ions Ar^+ est simulé sur cette même cellule (figure 7.7) jusqu'au retrait complet des 1 nm de couche mixte formée précédemment. Les énergies ioniques testées varient de 10 à 200 eV. La couche SiCl_x de 1 nm contient initialement 284 atomes de chlore. Lors des trajectoires ioniques, le mouvement de tous les atomes est suivi pendant 0,5 ps pour $E_{\text{ion}} \leq 50$ eV et 1 ps pour $E_{\text{ion}} \geq 100$ eV, ce qui correspond au temps de la cascade collisionnelle. Le pas d'intégration dt est de 1 fs pour $E_{\text{ion}} \leq 50$ eV et 0,5 fs pour $E_{\text{ion}} \geq 100$ eV. Après chaque impact, si la température de la cellule a varié de plus de 5 %, un bain thermique à 300 K est appliqué afin de refroidir la cellule via la procédure de Berendsen (cf. section 2.2.5). La force du thermostat est fixée par le paramètre $\tau_T = 10$ fs et la durée du bain est de 0,5 ps. Les fluences ioniques simulées pour l'étape 2 varient de $160 \cdot 10^{15}$ à $1400 \cdot 10^{15}$ ions/cm². La formation, le retrait ou le comptage des produits de gravure est évalué selon les procédures décrites en section 2.2.6. Pour cette étape, aucun moyennage n'a été effectué, faute de temps. Notons que les tirets verts figurant sur les instantanés de l'étape 2 matérialisent la hauteur de la cellule au début de l'étape 2, et non celle de la cellule cristalline initiale au début de l'étape 1.

7.2.2 Étape 1 : Temps de formation de la couche mixte SiCl_x en plasma chloré

Comme précisé en section 7.1.1, lors de l'exposition d'un substrat de silicium à un plasma chloré, une couche mixte SiCl_x se forme rapidement en surface du matériau au cours des premiers impacts, avant de saturer à une épaisseur constante à l'état stationnaire. Étant contraint techniquement à des temps d'injection de gaz > 100 ms, nous cherchons à déterminer l'impact des paramètres plasmas (E_{ion} , α_n , α_i , Γ) sur le temps de formation d'une couche mixte de 1 nm. La figure 7.4 présente l'influence de l'énergie ionique et du rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ sur

le temps nécessaire à la formation d'une couche mixte de 1 nm, dans le cas d'un bombardement par des radicaux Cl et des ions Cl^+ . On observe que ce temps de formation est plus important à faible énergie ionique (~ 2 fois plus long à 25 eV qu'à 50 eV). En effet, des ions énergétiques vont endommager la surface de façon plus importante lors de la cascade collisionnelle, ce qui permet aux radicaux Cl de pénétrer plus facilement au sein du substrat et de former des liaisons Si-Cl. La profondeur de pénétration d'un ion dans le matériau étant d'autant plus importante que son énergie est grande, ces deux effets engendrent une formation plus rapide de la couche réactive SiCl_x . À 25 eV, on note que le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ n'a que peu d'influence sur le temps d'établissement de la couche mixte, à l'exception du cas $\Gamma = 1000$ pour lequel la couche mixte n'atteint jamais une épaisseur de 1 nm (cf. figure 5.9). Ce cas particulier montre qu'augmenter fortement le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ (en jouant sur la pression ou le conditionnement des parois du réacteur par exemple) permet de s'affranchir de contraintes fortes sur le temps d'établissement de la couche mixte. On constate également que pour des énergies $E_{ion} \geq 50$ eV, l'énergie E_{ion} et le rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$ n'ont plus d'influence sur le temps de formation de la couche mixte. D'un point de vue quantitatif, on observe que diminuer le courant ionique de 1 mA/cm^2 à $0,5 \text{ mA/cm}^2$ permet d'obtenir des temps d'établissement supérieurs ou égaux à 100 ms, i.e. à la limite technique imposée par les injecteurs de débit de gaz actuels. Ce point est intéressant dans la mesure où les valeurs de flux ioniques mesurées dans les plasmas CW-ICP du LTM se trouvent justement dans cette fenêtre (voir tableau 3.1).

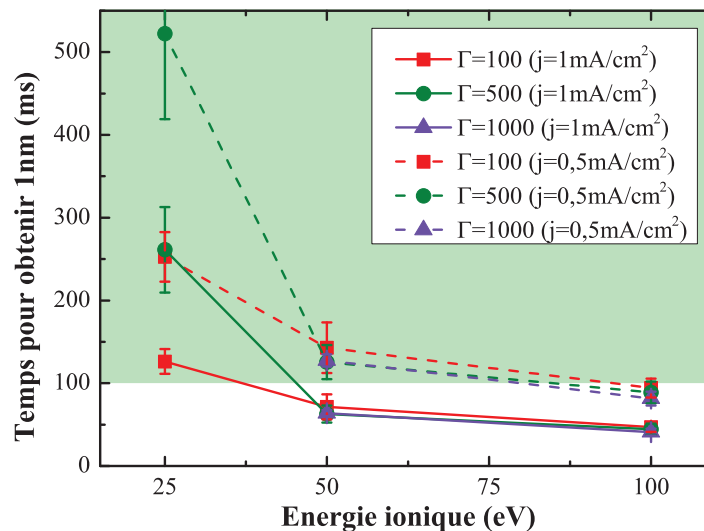


FIGURE 7.4 – Temps de plasma nécessaire pour établir une couche mixte SiCl_x de 1 nm en fonction de l'énergie ionique, lors d'un bombardement Cl/Cl⁺ du substrat. Les courbes sont tracées pour différentes valeurs de Γ et de j . La zone verte indique les temps de commutation de gaz atteignables par les contrôleurs de débit actuels. Il n'y a pas de point à 25 eV pour le cas $\Gamma = 1000$ car le nanomètre n'est jamais atteint dans ces conditions plasmas (cf. figure 5.9).

La figure 7.5 présente l'influence de la composition ionique du plasma (100 % Cl^+ ou 100 % Cl_2^+) sur les temps d'établissement d'une couche mixte de 1 nm pour des conditions plasma similaires et un rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$. Les temps obtenus sont très proches dans les deux cas. Ces similitudes ne sont pas surprenantes en regard des conclusions tirées dans le chapitre 5 : les effets de la composition ionique sur l'évolution de surface observés lors d'un bombardement

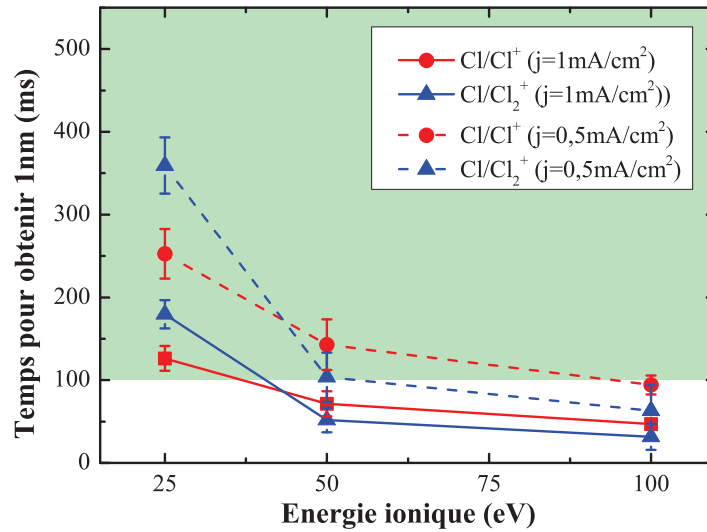


FIGURE 7.5 – Temps de plasma nécessaire pour établir une couche mixte SiCl_x de 1 nm en fonction de l'énergie ionique, lors d'un bombardement $\text{Cl}/(\text{Cl}^+, \text{Cl}_2^+)$ du substrat. Les courbes sont tracées pour différentes compositions ioniques (Cl^+ ou Cl_2^+) et différentes valeurs de j . La zone verte indique les temps de commutation de gaz atteignables par les contrôleurs de débit actuels.

ionique pur (endommagement, vitesse de gravure, etc.) sont gommés en présence de radicaux Cl.

En revanche, la figure 7.6 montre que la nature des neutres (i.e. le taux de dissociation du plasma) a une influence plus importante, en particulier à forte énergie. En effet à 50 eV et 100 eV, on observe des temps de formation de couche mixte 2 à 3 fois plus longs en présence de neutres moléculaires (Cl_2) plutôt que radicalaires (Cl). Ceci n'est pas surprenant car, comme on l'a vu dans le chapitre 5, la nature des neutres a un impact majeur sur la gravure du silicium et sur la formation de la couche mixte SiCl_x . Pour former rapidement une couche mixte dès les premiers impacts, il faut être en mesure de fragiliser la surface aussi bien physiquement (via des impacts ioniques) que chimiquement (via des radicaux très réactifs). Au début de l'exposition plasma, les radicaux parviennent à se lier à toute liaison présente à la surface du silicium, permettant aux ions d'endommager plus facilement la surface lors des premiers impacts. Par la suite, les radicaux peuvent se lier avec de nouvelles liaisons pendantes créées par les ions lors des cascades collisionnelles ultérieures, et diffuser facilement au sein du substrat. De cette façon, la couche mixte se forme rapidement, contrairement au cas où seules des molécules Cl_2 sont présentes. Ces dernières étant plus volumineuses et stables chimiquement, elles ne permettent pas une fragilisation de la surface aussi efficace lors des premiers impacts. Cependant, un plasma CW étant toujours plus ou moins dissocié, on a toujours des radicaux Cl impactant le substrat qui vont accélérer la formation de la couche SiCl_x . Utiliser un plasma moins dissocié ne devrait donc pas permettre de réduire les contraintes sur le temps d'établissement des couches mixtes réactives.

De manière générale, cette étude de l'étape 1 en chimie Si-Cl confirme que pour augmenter le temps nécessaire à la formation d'une couche mixte SiCl_x de 1 nm (et être au-dessus des 100 ms imposées par la technologie actuelle des injecteurs de gaz), il faut travailler :

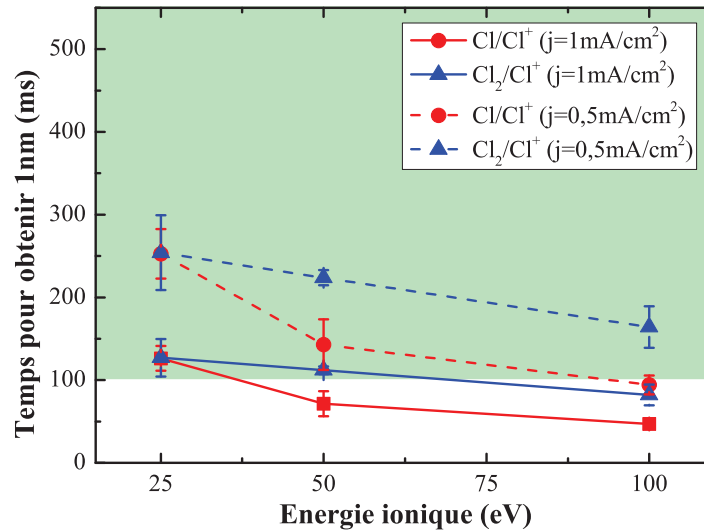


FIGURE 7.6 – Temps de plasma nécessaire pour établir une couche mixte SiCl_x de 1 nm en fonction de l'énergie ionique lors d'un bombardement $(\text{Cl}, \text{Cl}_2)/\text{Cl}^+$ du substrat. Les courbes sont tracées pour différentes compositions de neutre (Cl ou Cl_2) et différentes valeurs de j . La zone verte indique les temps de commutation de gaz atteignable par les contrôleurs de débit actuels.

1. à faible énergie ionique (i.e. faible puissance *bias* pour avoir $E_{ion} < 50$ eV)
2. à faible flux ionique (i.e. à puissance source modérée pour avoir $j < 1$ mA/cm²)
3. dans des plasmas de préférence faiblement dissociés

D'un point de vue quantitatif, les valeurs numériques fournies par la MD tendent à prouver la faisabilité technique de cette étape 1 : les temps d'établissement obtenus se trouvent en effet dans des fenêtres de temps technologiquement accessibles aux injecteurs de débit de gaz actuels.

À la fin de cette 1^{re} étape en plasma de chlore, l'état de surface du silicium est tel qu'illustré dans l'instantané de la figure 7.7. Cette cellule correspond à l'une des deux surfaces bombardées par des radicaux Cl et des ions Cl^+ à 25 eV ($\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$) pour une fluence ionique de $0,89 \cdot 10^{15}$ ions/cm², soit un temps de plasma de 140 ms pour $j = 1$ mA/cm². Comme désiré, la cellule contient 284 atomes de chlore formant une couche SiCl_x surfacique de 1 nm d'épaisseur. L'étape 2 du procédé en plasma d'argon peut commencer. La ligne pointillée verte sur chacun des instantanés présentés par la suite matérialisera la hauteur initiale de cette cellule et permettra d'évaluer la quantité de matériau gravé.

7.2.3 Étape 2 : Quelle énergie ionique pour graver la couche mixte en plasma d'argon ?

Une fois la couche mixte SiCl_x de 1 nm formée, l'étape 2 va consister à la graver en plasma d'argon sans endommager le silicium sous-jacent. Pour cela, on effectue plusieurs milliers d'impacts d'ions Ar^+ à différentes énergies (10, 25, 50, 100 et 200 eV) sur la cellule de la figure 7.7. La figure 7.8 montre la proportion de chlore atomique restant dans la cellule en

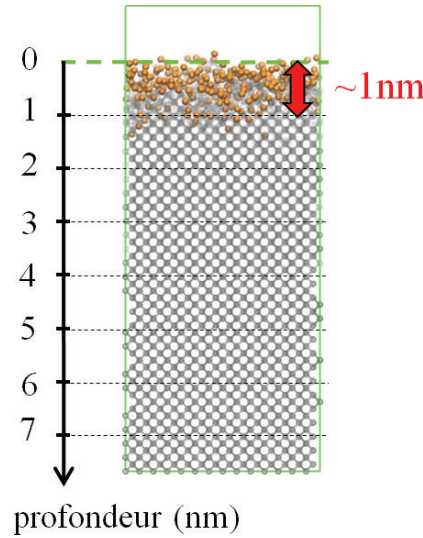


FIGURE 7.7 – Instantané d'une cellule de Si à la fin de l'étape 1. Cette cellule correspond à une surface bombardée par des radicaux Cl et ions Cl^+ à 25 eV ($\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$) pour une fluence ionique de $0,89 \cdot 10^{15}$ ions/cm², soit un temps de plasma de 140 ms pour $j = 1$ mA/cm². La cellule contient 284 atomes de chlore formant une couche mixte SiCl_x de 1 nm d'épaisseur.

fonction de la fluence ionique. Comme attendu, plus l'ion est énergétique, plus la gravure de la couche SiCl_x par pulvérisation est rapide. Pour retirer 90 % du chlore, il faut ainsi 1, 3, 12 et 115 s de plasma d'argon à 200, 100, 50 et 25 eV (resp.) en supposant un courant ionique de 2 mA/cm². Dans le cas du bombardement Ar^+ à 10 eV, le taux de 90 % de retrait n'ayant pas été atteint à la fin de la simulation, un temps de plasma d'environ 300 s est estimé à partir du taux de gravure observé à l'état stationnaire. Le temps moyen d'un cycle ALE étant de 300 s, on se rend compte que l'étape 2 pour $E_{ion} < 25$ eV est quasiment aussi longue. La surface étant fragilisée par la formation de liaisons Si-Cl, une énergie ionique plus forte permet de pulvériser plus d'atomes par impact ionique, ce qui permet d'avoir des temps de plasma d'autant plus courts que E_{ion} est importante. Ces résultats illustrent l'efficacité du retrait de la couche SiCl_x en fonction de E_{ion} mais ne montrent pas comment est endommagée la surface du substrat (amorphisation), ni si la couche de Si-*bulk* sous-jacente est gravée ou non (sélectivité). Étant donnés les temps de retrait mis en jeu (> 100 s), les énergies ioniques ≤ 25 eV semblent trop faibles en terme d'efficacité de retrait. Mais qu'en est-il de l'endommagement et de la gravure du substrat à plus haute énergie ?

La figure 7.9 montre les cellules de simulation au début de l'étape 2, et après une même fluence Ar^+ de $135 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (~ 10 s de plasma pour $j = 2$ mA/cm²) pour une énergie ionique de 25, 50, 100 et 200 eV. À cette fluence ionique, les cellules sont à l'état stationnaire, i.e. que la gravure du matériau se poursuit mais que le taux de gravure (EY) et l'épaisseur de couche amorphe ($e_{amorphe}$) sont constants. Les instantanés montrent que l'épaisseur de couche amorphe est très importante pour $E_{ion} \geq 100$ eV (3 nm et plus), ce qui pourrait poser problème dans certaines étapes de gravure où le matériau (comme le canal de silicium du transistor) doit rester parfaitement cristallin. La figure montre également que pour une même fluence, la quantité de matériau gravé est d'autant plus importante que l'énergie ionique est grande. La figure 7.10a confirme ces résultats en montrant la quantité de silicium gravé (en

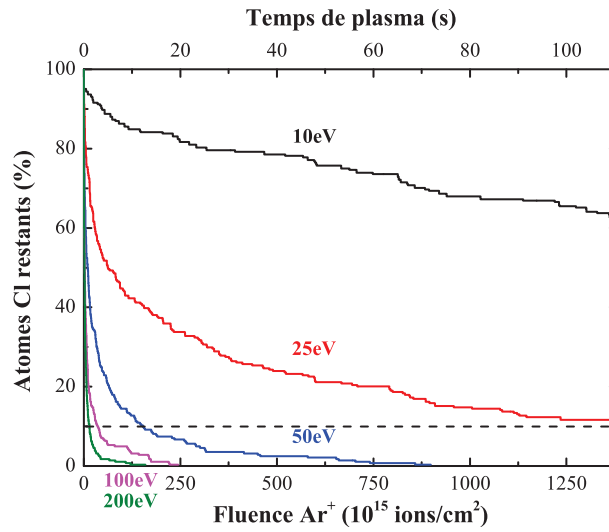


FIGURE 7.8 – Étape 2 : proportion de chlore atomique restant dans la cellule en fonction de la fluence ionique lors d'un bombardement Ar^+ à différentes énergies. La ligne pointillée noire indique la fluence (ou le temps de plasma équivalent pour $j = 2 \text{ mA/cm}^2$) nécessaire pour graver 90 % du chlore initialement présent dans la couche mixte SiCl_x .

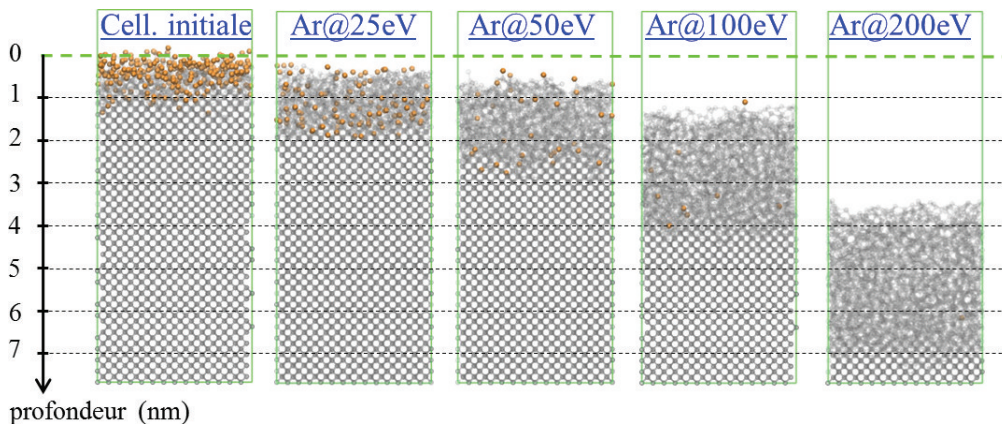


FIGURE 7.9 – Instantanés des cellules, respectivement de gauche à droite, à l'état initial de l'étape 2, et après une même fluence Ar^+ de $135 \cdot 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ à 25, 50, 100 et 200 eV (ce qui correspond à un temps de plasma de $\sim 10 \text{ s}$ pour $j = 2 \text{ mA/cm}^2$). À cette fluence, la gravure de la couche SiCl_x est en cours pour les cas 25 eV et 50 eV, elle est quasi-terminée pour les cas 100 eV et 200 eV.

ML) en fonction de la fluence ionique pour différentes énergies, ainsi que leur taux de gravure EY_{Si} respectifs à l'état stationnaire. On observe que la gravure du silicium est d'autant plus rapide que E_{ion} est forte (EY_{Si} plus important). L'intérêt d'utiliser un plasma réactif (ici de chlore) lors de la première étape est de fragiliser la surface pour pouvoir la graver ensuite plus facilement en plasma d'argon. En effet, les radicaux Cl et les ions Cl^+ étant très réactifs, ils peuvent aisément créer et rompre des liaisons au sein du silicium, rendant la gravure de la couche $SiCl_x$ en plasma d'argon plus efficace. La présence de chlore dans le silicium permet ainsi de graver le silicium en plasma d'argon, même à très faible énergie ionique (ex. 10 eV). Lors d'une précédente étude non présentée dans ce manuscrit, aucune gravure de silicium cristallin n'avait été observée en plasma d'argon à de telles énergies ioniques.

La difficulté de cette 2nde étape consiste à trouver des conditions plasma permettant un retrait rapide de la couche modifiée mais de manière sélective vis-à-vis du silicium sous-jacent. Dans notre cas, cela revient à trouver des conditions telles que l'énergie ionique soit supérieure au seuil de pulvérisation chimique du $SiCl_x$, mais inférieure au seuil de pulvérisation du Si, en plasma d'Ar. La figure 7.10b est un zoom montrant l'évolution du taux de gravure du Si, pour le cas particulier 50 eV, au début de l'étape 2 (de 0 à $200 \cdot 10^{15}$ ions/cm²). Elle montre que le taux de gravure du silicium EY_{Si} (proportionnel à la pente de la courbe) varie en fonction de la quantité de chlore restant dans la couche endommagée. On peut grossièrement différencier 3 taux différents : (i) un taux de gravure initial correspondant à la gravure de la couche $SiCl_x$ lorsque celle-ci est riche en chlore (entre 100 et 50 % de Cl) ; (ii) un taux de gravure intermédiaire correspondant à la gravure de la couche perturbée lorsque celle-ci est déjà fortement déplétée en chlore (entre 50 et 10 % de Cl) ; (iii) un taux de gravure, à l'état stationnaire, correspondant à la gravure de la couche perturbée lorsque celle-ci ne contient essentiellement plus que du silicium amorphe (moins de 10 % de Cl restant). Ces différents taux de gravure sont synthétisés dans le tableau 7.1 pour les bombardements ioniques à 25, 50,

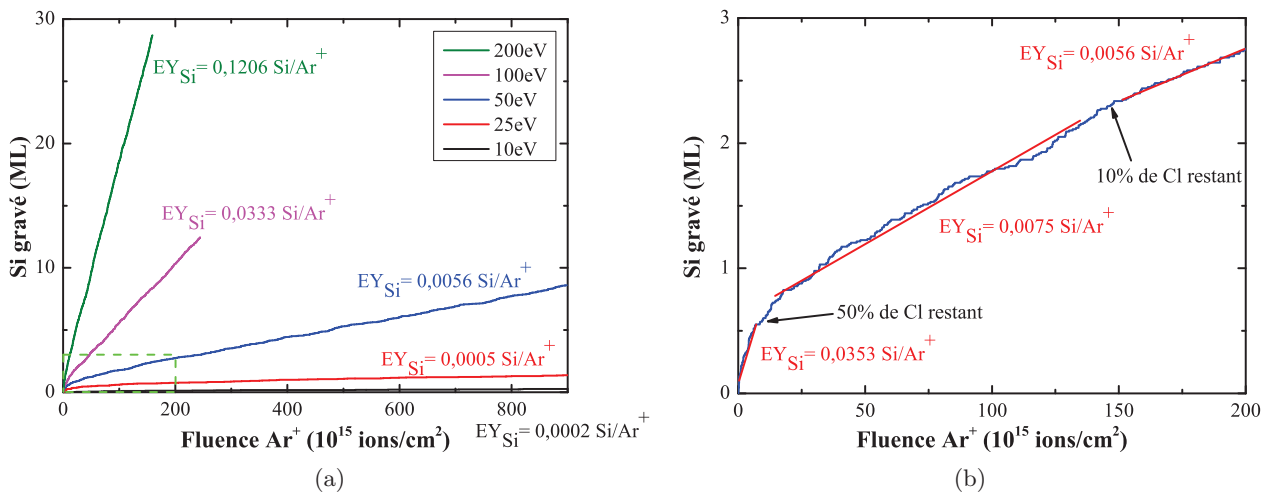


FIGURE 7.10 – Nombre d'atomes de silicium gravé en fonction de la fluence en Ar^+ . (a) Pour différentes énergies ionique avec les taux de gravure correspondants à l'état stationnaire. (b) Zoom (zone pointillée verte de (a)) montrant l'évolution du taux de gravure pour le cas particulier 50 eV au début de l'étape 2.

100 et 200 eV. On voit que la présence de chlore fragilise la surface et permet une gravure plus efficace puisque, quelle que soit l'énergie ionique, le taux de gravure EY_{Si} décroît toujours avec le temps. La dernière colonne du tableau montre le rapport du taux de gravure (i) EY_{SiCl_x} sur le taux de gravure (iii) $EY_{Si_{amorphe}}$. On remarque que plus l'énergie ionique est faible, plus ce rapport est élevé. Cet indicateur de sélectivité prouve qu'il est possible de graver de façon quasi-sélective la couche $SiCl_x$ par rapport au Si-amorphe pour des énergies de 25 eV ou 50 eV, i.e. de graver sélectivement le nanomètre de couche endommagée lors de l'étape 1. Bien que des fortes énergies ioniques (100 eV ou 200 eV) permettent de retirer la couche perturbée plus rapidement, on voit que la différence entre les taux de gravure EY_{SiCl_x} et $EY_{Si_{amorphe}}$ est moindre (rapport de 1,7 pour 200 eV contre 8,2 à 25 eV). Dans ce cas, la gravure par pulvérisation est donc efficace quel que soit le matériau et la sélectivité est quasiment nulle. Idéalement, l'énergie ionique optimale doit être supérieure au seuil de pulvérisation chimique du $SiCl_x$ mais inférieure au seuil de pulvérisation du Si en plasma d'Ar, afin de pouvoir « s'arrêter » sélectivement sur la couche de Si. Dans le cas contraire, il faudrait en effet être en mesure de « couper » le plasma d'Ar au bon moment, ce qui est expérimentalement difficile. À la vue des résultats et des énergies ioniques simulées, le cas du bombardement Ar^+ à 50 eV semble offrir un bon compromis entre épaisseur de couche amorphisée (~ 2 nm), sélectivité $SiCl_x/Si$ (rapport des EY de 6,3) et vitesse de gravure de la couche réactive (~ 10 s pour retirer 90 % du Cl, ~ 40 s pour graver les 1 nm de couche mixte pour $j = 2$ mA/cm²).

En somme, cette 2nde étape en plasma d'argon nécessite de trouver un compromis entre le temps de gravure de la couche mixte $SiCl_x$, la sélectivité vis-à-vis du Si sous-jacent et l'épaisseur de couche amorphe formée. D'un point de vue industriel, si un procédé de gravure donné requiert de limiter à la fois l'épaisseur de la couche mixte et celle de la couche amorphe à 1 nm, un plasma d'argon avec des énergies $E_{ion} < 15$ eV doit être utilisé afin de limiter l'amorphisation du matériau causée lors de l'étape 2. Dans ce cas, l'utilisation d'une technologie alternative « basse énergie » (plasma pulsé ou à basse température électronique) est nécessaire et la nouvelle technique des gaz pulsés perd de son intérêt. En revanche, si l'on souhaite limiter l'épaisseur de la couche mixte à 1 nm mais qu'une amorphisation sur ~ 2 nm ne pose pas de problème, alors la technique des gaz pulsés peut s'avérer intéressante. Un exemple est celui de la gravure des espaceurs nitrure du FinFET ou du polysilicium en approche « gate-last ». Ces deux exemples ont été abordés dans le chapitre 1 mais le 1^{er} est de nouveau illustré en figure 7.11. On observe que dans l'architecture du FinFET, le nitrure recouvre deux zones bien différentes du transistor : le masque dur (SiO_2) de la grille et l'oxyde au-dessus du *Fin*,

Énergie ionique (eV)	Taux de gravure (Si/Ar ⁺)			Rapport $EY_{SiCl_x}/EY_{Si_{amorphe}}$
	100 % - 50 % de Cl restant (EY_{SiCl_x})	50 % - 10 % de Cl restant	État stationnaire ($EY_{Si_{amorphe}}$)	
25	0,0041	0,0007	0,0005	8,2
50	0,0353	0,0075	0,0056	6,3
100	0,1249	0,0381	0,0333	3,8
200	0,2037	0,1390	0,1206	1,7

Tableau 7.1 – Évolution du taux de gravure du silicium au cours de l'étape 2 pour les différentes énergies ioniques simulées. La 2^e colonne correspond au cas de la gravure de la couche $SiCl_x$ riche en chlore, la 4^e à celle de la couche de silicium amorphe restante.

constitué par l'empilement d'un matériau à forte constante diélectrique (HfO_2) de quelques nanomètres sur un oxyde SiO_2 ultramince ($< 1 \text{ nm}$). Le *Fin* étant le canal du silicium, il doit rester parfaitement cristallin pour ne pas modifier les propriétés électroniques du transistor. Dans un tel procédé, le contrôle de l'épaisseur des couches réactives et de matériau gravé est primordial. En effet, la formation d'une couche réactive plus épaisse que celle des oxydes au sommet du *Fin* ($\sim 2 \text{ nm}$) entraînerait une oxydation du canal par transfert de la couche réactive pendant la gravure (cf. chapitre 1). L'oxyde étant ensuite gravé en solution HF avant la réalisation des contacts, ceci aboutirait à une consommation du silicium du canal (*silicon recess*). À la vue de nos résultats de simulation, on peut supposer qu'en appliquant la technologie des gaz pulsés à un tel procédé (en alternant dans ce cas plasmas $\text{CH}_3\text{F}/\text{O}_2/\text{He}$ et plasmas d'argon par exemple), la formation d'une couche réactive de 1 nm n'oxyderait pas le canal et, dans ce cas précis, l'amorphisation des oxydes ne constituerait pas un problème en soi (cf. figure 7.12). Un plasma à basse température électronique pourrait également convenir pour ce procédé, mais la technologie des gaz pulsés a l'avantage d'utiliser des ions de plus forte énergie (pas de problèmes de polymérisation ni de verticalité des motifs) et n'engendre pas de problème d'uniformité de gravure particulier (plasma ICP continu classique).

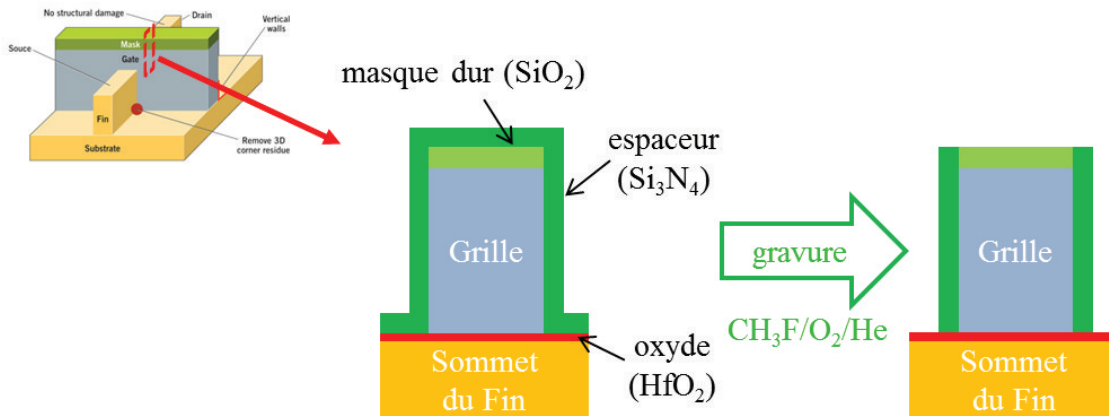


FIGURE 7.11 – Étape de gravure des espaceurs des FinFETs.

Pour conclure, cette nouvelle technologie plasma pourrait être intéressante dans certains procédés de gravure. Afin de valider sa faisabilité, il reste maintenant à vérifier si le cycle des étapes 1 et 2 peut être répété. On vérifiera en particulier si la couche amorphe formée à la fin du cycle I a une influence sur le cycle II, i.e. si les temps de formation et de gravure de la couche mixte SiCl_x sont différents, ou non.

7.2.4 Le cycle (étape 1/étape 2) est-il reproductible ?

Pour procéder à un 2nd cycle en plasma de chlore (étape 1) puis en plasma d'argon (étape 2), la cellule issue du bombardement Ar^+ à 50 eV lors du cycle I est choisie. Comme illustré dans la figure 7.13, un total de 1 nm de silicium a alors été gravé et seulement 7 atomes de chlore sont présents (soit moins de 3%) dans la couche amorphe. Cette cellule est issue de l'étape 2 du cycle I après une fluence en Ar^+ de $500 \cdot 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, soit un temps de plasma de 40 s pour $j = 2 \text{ mA/cm}^2$.

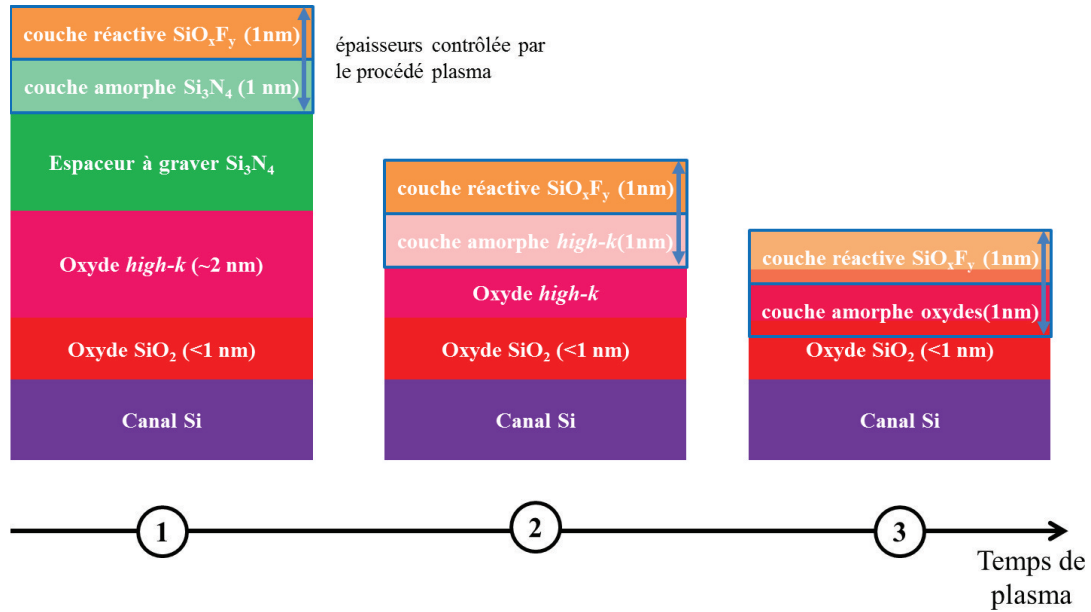


FIGURE 7.12 – Diffusion de la couche mixte réactive SiO_xF_y et de la couche amorphe dans l’empilement sous-jacent au cours de la gravure des espacesurs nitrure du FinFET si l’on utilisait la technologie des gaz pulsés. (1) La gravure est en cours et il reste encore du nitrure à graver, la couche réactive SiO_xF_y progresse dans le matériau et garde une épaisseur constante de 1 nm ; (2) la couche réactive SiO_xF_y atteint l’oxyde *high-k* au-dessus du *Fin* du transistor ; (3) la couche réactive SiO_xF_y traverse l’oxyde *high-k* car on a légèrement sur-gravé l’espaceur mais le canal de silicium reste indemne car les oxydes sont simplement amorphisés.

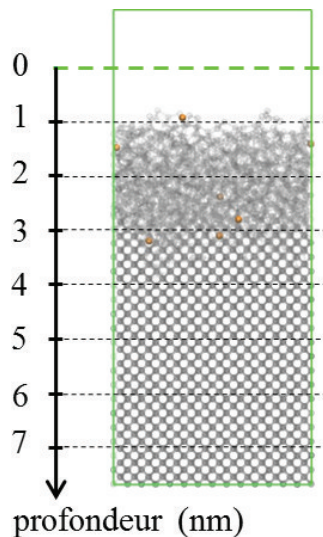


FIGURE 7.13 – Instantané de la cellule issue de l’étape 2 du cycle I, après un bombardement d’ions Ar^+ à 50 eV et pour une fluence ionique d’environ $500 \cdot 10^{15}$ ions/cm² (soit un temps de plasma de 40 s pour $j = 2$ mA/cm²). Un total de 1 nm de silicium a été gravé et seulement 7 atomes de chlore (moins de 3%) sont encore présents dans la couche amorphe.

Étape 1 du cycle II : « gel » de la couche mixte SiCl_x (<1 nm) en plasma chloré

L'étape 1 en plasma de chlore est répétée sur cette cellule de silicium (bombardement par des radicaux Cl et des ions Cl^+ à 25 eV avec un rapport $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i} = 100$). L'épaisseur de la couche mixte SiCl_x en fonction de la fluence ionique durant le bombardement Cl/ Cl^+ du cycle II est présentée sur la figure 7.14, au côté de la courbe obtenue lors du cycle I. La limite des 1 nm est atteinte un peu plus rapidement lors du second cycle, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la surface du substrat est amorphisée. En effet, l'amorphisation subie précédemment pourrait faciliter la formation de la couche SiCl_x par les radicaux Cl et les ions Cl^+ du plasma, le matériau fragilisé contenant plus de défauts et de liaisons pendantes. Notons cependant que les résultats n'ont pas été moyennés pour le cycle 2 et que cet écart pourrait donc être dû à la variabilité entre simulations. Néanmoins, à la vue des temps de plasma obtenus pour $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, on constate que l'on obtient encore une valeur au-dessus des 100 ms. En effet, la couche mixte de 1 nm d'épaisseur pour le cycle II est atteinte pour une fluence de $0,6 \cdot 10^{15} \text{ ions/cm}^2$, soit un temps de plasma de 190 ms pour $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$. La cellule MD correspondante est présentée sur la figure 7.15. Elle est utilisée pour simuler l'étape 2 du cycle II et contient 234 atomes de chlore, contre 284 à la fin de l'étape 1 du cycle I (cf. fluence plus faible).

Étape 2 du cycle II : retrait de la couche SiCl_x par un bombardement Ar^+ à 50 eV

La figure 7.16 compare l'évolution de la proportion de chlore dans le matériau en fonction de la fluence en Ar^+ lors des étapes 2 du cycle I et II. On observe que la gravure du chlore

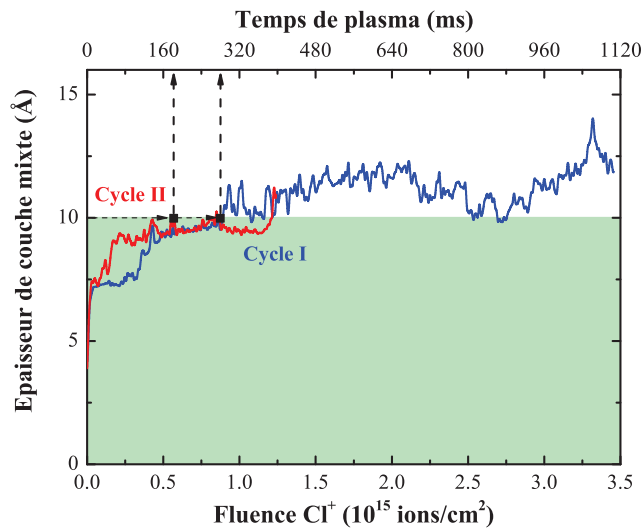


FIGURE 7.14 – Comparaison de l'étape 1 du cycle I (courbe bleu) et du cycle II (courbe rouge) : évolution de la couche mixte SiCl_x lors du bombardement par des radicaux Cl et des ions Cl^+ à 25 eV avec un rapport $\Gamma = 100$. Les tirets noirs montrent les valeurs de fluence et de temps de plasma (calculé pour $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$) pour lesquelles les deux cycles permettent d'atteindre une épaisseur de 1 nm. NB : Comme aucun moyennage n'a été effectué pour le cycle II, la courbe rouge a été lissée par un filtre FFT afin de mieux lire le temps correspondant.

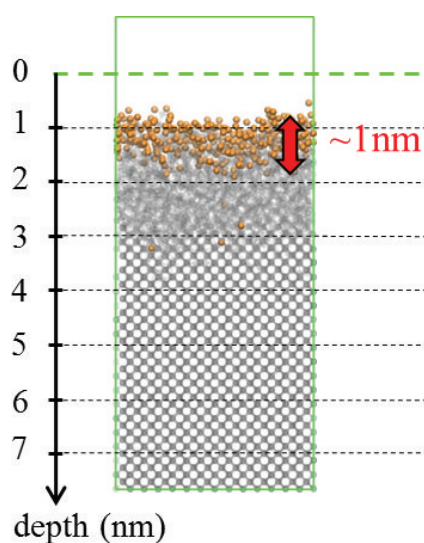


FIGURE 7.15 – Instantané de la cellule issue de l'étape 1 du cycle II, après un bombardement Cl/Cl^+ et pour une fluence de $0,6 \cdot 10^{15}$ ions/ cm^2 (soit 190 ms de temps de plasma pour $j = 0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$). La couche mixte a une épaisseur de 1 nm et contient 234 atomes de chlore.

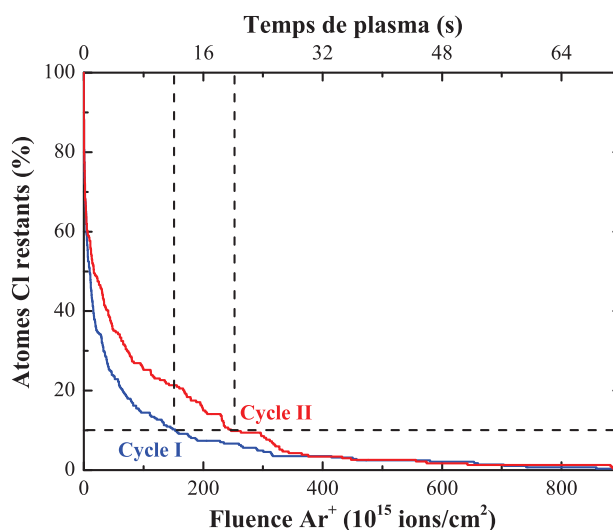


FIGURE 7.16 – Comparaison de l'étape 2 du cycle I (courbe bleu) et du cycle II (courbe rouge) : proportion de chlore atomique restant dans la cellule en fonction de la fluence ionique lors d'un bombardement Ar^+ à 50 eV. La ligne pointillée noire indique les valeurs de temps pour lesquelles 90% du chlore a été retiré de la couche SiCl_x . Les temps de plasma sont estimés pour $j = 2 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

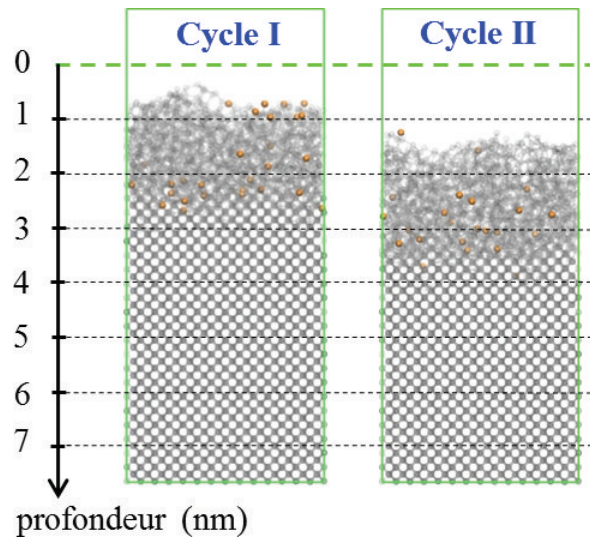


FIGURE 7.17 – Comparaison de l'étape 2 du cycle I et du cycle II : instantanés des cellules après bombardement Ar^+ à 50 eV. Les instantanés présentés correspondent au cas où il reste 10 % de chlore dans la couche mixte SiCl_x (i.e. pour une fluence ionique de $153 \cdot 10^{15}$ ions/cm² et $250 \cdot 10^{15}$ ions/cm² pour le cycle I et II).

dans la couche mixte SiCl_x est plus lente au cours du cycle II que du cycle I. Pour atteindre le seuil des 90 % de chlore gravé, il faut une fluence de $250 \cdot 10^{15}$ ions/cm² au cours du cycle II contre $153 \cdot 10^{15}$ ions/cm² au cours du cycle I, soit des temps de plasma respectifs de 20 et 12 s pour $j = 2$ mA/cm². Il en est de même pour la vitesse de gravure globale du matériau, comme illustré sur la figure 7.17 qui présente les instantanés des cellules du cycle I et II contenant 10 % de Cl restant. Cette diminution de la vitesse de gravure pourrait s'expliquer par la suppression de chemins de diffusion dans le matériau suite à l'amorphisation causée par les ions Ar^+ lors de l'étape 2 du cycle I. Moins fragilisée lors du second cycle, la couche mixte serait alors gravée plus lentement. On rappelle cependant que les résultats des étapes 2 présentées n'ont hélas pas été moyennés et que deux simulations similaires pourraient donner des résultats légèrement différents (cf. barres d'erreurs des graphiques de la section 7.2.2).

Pour conclure, on constate que, bien que les étapes 1 et 2 des deux premiers cycles soient caractérisées par des temps légèrement différents, ces simulations MD montrent que la formation et la gravure d'une couche mixte SiCl_x d'épaisseur nanométrique en mode « gaz pulsés » est à priori reproductible sur plusieurs cycles consécutifs.

7.3 Conclusion

Pour contrôler la gravure d'un matériau avec une précision nanométrique, l'épaisseur des couches réactives formées lors de l'exposition plasma doit être maintenue en-deçà du nanomètre. Une solution peut consister à contrôler cette épaisseur de manière dynamique, en jouant sur le temps d'établissement de ces couches modifiées. Ce nouveau concept s'appuie sur une injection pulsée de gaz réactifs alternés sur des échelles de temps ultra-rapides. Il consiste

à décomposer le procédé de gravure en cycles répétitifs de deux étapes plasma distinctes. L'étape 1 vise à geler la formation de la couche modifiée (SiCl_x) dans un plasma réactif (Cl_2) en-deçà du nanomètre, en optimisant le temps d'injection de gaz. L'étape 2 vise à retirer l'épaisseur de couche modifiée dans un plasma de gaz rare (Ar, Xe) sans endommager le matériau sous-jacent. Une telle technologie repose sur l'existence de contrôleurs de débit (ou « mass flow » en anglais) capables de commuter des débits de gaz très rapidement (≥ 100 ms).

Les simulations MD réalisées pour étudier la faisabilité d'un tel concept montrent que l'étape la plus délicate est l'étape 1 car la couche mixte se forme d'autant plus vite que : (i) l'énergie ionique des ions Cl^+ est importante, (ii) le courant ionique j est important, (iii) la proportion de radicaux ($\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$) est faible. L'utilisation d'un plasma de chlore caractérisé par des ions d'énergies $E_{ion} \leq 25$ eV (puissance *bias* faible ou nulle), un faible flux ionique (puissance source modérée) et un fort rapport Γ (choix du conditionnement des parois) permet toutefois d'obtenir des temps de formation supérieurs à 100 ms, i.e. à la limite technique imposée par les contrôleurs de débit actuels. Lors de l'étape 2 (qui consiste à graver/pulvériser la couche mixte formée avec des ions Ar^+), le retrait de la couche SiCl_x est plus rapide à forte énergie et efficace uniquement pour des énergies $E_{ion} \geq 25$ eV. Cependant, la sélectivité de gravure entre la couche SiCl_x et le Si-amorphe diminue fortement lorsque l'énergie des ions Ar^+ augmente : le rapport $EY_{\text{SiCl}_x}/EY_{\text{Si}_{\text{amorphe}}}$ vaut 1,7 à 200 eV contre 8,2 à 25 eV. Ce critère de sélectivité étant crucial pour graver uniquement la couche mixte formée lors de l'étape précédente, l'utilisation d'ions trop énergétiques est proscrite. Le cas du bombardement Ar^+ à 50 eV semble offrir un bon compromis entre épaisseur de couche amorphisée (~ 2 nm), sélectivité SiCl_x/Si et vitesse de gravure de la couche réactive. Les simulations confirment enfin la faisabilité du concept en montrant que la formation et la gravure d'une couche mixte SiCl_x d'épaisseur nanométrique en mode « gaz pulsés » est à priori reproductible sur plusieurs cycles consécutifs (cf. figure 7.18).

D'un point de vue industriel, l'intérêt de la technologie des gaz pulsés dépend des contraintes imposées par le procédé de gravure. Si un procédé requiert de limiter à la fois l'épaisseur de la couche mixte et celle de la couche amorphe à 1 nm, une technologie alternative « basse énergie » (plasma pulsé ou à basse température électronique) doit nécessairement être utilisée afin de limiter l'amorphisation du matériau causée par le bombardement ionique lors de l'étape 2. Si l'on souhaite en revanche limiter l'épaisseur de la couche mixte à 1 nm mais qu'une amorphisation sur ~ 2 nm ne pose pas de problème particulier, la technique des gaz pulsés peut s'avérer intéressante. C'est notamment le cas des étapes de gravure où l'on doit s'arrêter sur des couches d'oxyde ultraminces (SiO_2 , HfO_2). Cette technique permettrait alors de s'affranchir des technologies plasmas les plus avancées en utilisant des réacteurs de gravure traditionnels et des plasmas continus.

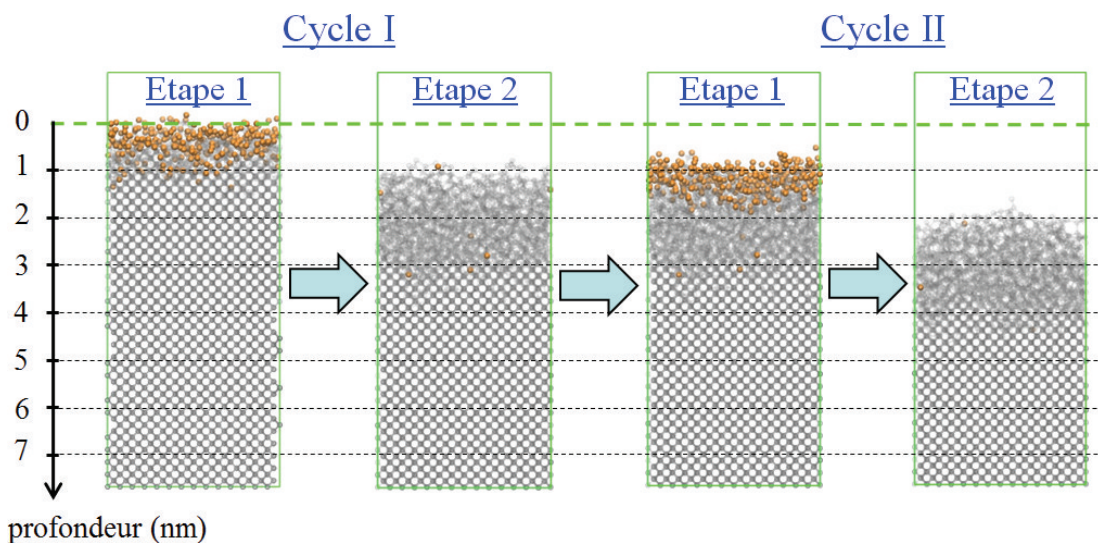


FIGURE 7.18 – Instantanés des deux étapes lors des deux cycles effectués : bombardement par des radicaux Cl et des ions Cl^+ à 25 eV avec un rapport $\Gamma = 100$ pour les étapes 1 ; bombardement par des ions Ar^+ à 50 eV pour les étapes 2.

Chapitre 8

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse aborde le problème de la gravure de matériaux ultraminces pour la réalisation de nouvelles générations de transistors (FDSOI, FinFETs) dans les dispositifs nanoélectroniques avancés. Composés d'empilements de couches ultraminces (de l'ordre de quelques nanomètres), ces transistors doivent être gravés avec une précision nanométrique pour ne pas endommager les propriétés électroniques des couches actives. Afin d'atteindre une telle précision, les dommages surfaciques et l'épaisseur des couches réactives formées lors de l'exposition plasma doivent être maintenus en-deçà du nanomètre, véritable défi auquel les plasmas ICP continus (ou CW-ICP) ne sont plus à même de répondre. Pour assister le développement de nouveaux procédés de gravure, des simulations de Dynamique Moléculaire (MD) ont été développées pour étudier l'influence de nouvelles technologies plasma (plasmas pulsés, plasma basse T_e , gaz pulsés) sur les interactions entre silicium et plasmas chlorés. Ces simulations ont permis de corrélérer des résultats de gravure importants - épaisseur de couche modifiée (e_{SiCl_x}), amorphisation ($e_{amorphe}$) et taux de gravure (EY) - à des paramètres plasma clés - énergie des ions (E_{ion}), rapport du flux de neutres sur flux d'ions (Γ), composition ou taux de dissociation neutre (α_n) et ionique (α_i). Afin de confronter nos prédictions numériques, des mesures expérimentales (diagnostics plasma et caractérisation de surface) ont également été réalisées.

L'endommagement surfacique d'un substrat par plasma étant associé à l'énergie et à la nature des ions qui l'impactent, nous nous sommes d'abord intéressés aux effets d'un bombardement purement ionique (ions Cl^+ ou Cl_2^+ entre 5 et 100 eV) sur un substrat de silicium cristallin. L'ensemble des simulations a montré une rapide chloration de la surface lors des premiers impacts, suivie de la formation d'une couche mixte $SiCl_x$ stable et d'un taux de gravure constant à l'état stationnaire. L'épaisseur de la couche mixte e_{SiCl_x} augmente avec l'énergie des ions, mais demeure plus fine pour un bombardement ionique moléculaire (Cl_2^+) qu'atomique (Cl^+). Afin de limiter l'épaisseur des couches $SiCl_x$ formées à 1 – 2 nm, l'énergie des ions Cl_x^+ doit être inférieure à 15 eV, ce qui montre la limite des plasmas CW-ICP dans lesquels l'énergie des ions est nécessairement supérieure à 15 – 20 eV (potentiel plasma).

La gravure plasma résultant en réalité d'une synergie entre bombardement ionique et attaque chimique par des radicaux réactifs, nous avons cherché à déterminer les paramètres plasma permettant de contrôler la gravure du silicium avec une précision nanométrique dans un procédé réel. Pour cela, nous avons simulé des cas de bombardement simultané d'ions (Cl^+ , Cl_2^+) et de neutres (Cl , Cl_2) sur silicium et avons étudié l'influence de 4 paramètres plasma (E_{ion} , Γ , α_i , α_n) sur les modifications structurales et chimiques de surface (amorphisation,

halogénéation), ainsi que sur la gravure. Il résulte de cette étude que l'énergie ionique (E_{ion}) est le paramètre numéro un pour contrôler la gravure de couches de Si ultraminces, sa diminution entraînant une baisse drastique de l'épaisseur e_{SiCl_x} mais aussi du taux de gravure EY . Le rapport du flux de neutres sur flux d'ions Γ est le 2nd paramètre clé : une augmentation du rapport Γ diminue sensiblement l'épaisseur de couche perturbée (e_{SiCl_x}) tout en augmentant le taux de gravure (EY). Ceci souligne l'importance des espèces neutres et plus particulièrement des radicaux Cl dans le procédé de gravure. Une forte quantité de radicaux permet à la fois de mieux protéger la surface des impacts ioniques (en formant une couche de chlore surfacique et une couche $SiCl_x$ plus dense) et de graver plus efficacement la surface (grâce à une meilleure synergie ions-neutres). En présence de radicaux réactifs, la composition neutre (α_n) et ionique (α_i) du plasma n'a en revanche que peu d'influence sur les dommages induits dans le matériau, ou sur le taux de gravure. Ainsi, en favorisant des plasmas caractérisés par des énergies ioniques moyennes plus faibles ($E_{ion} < 15$ eV) et/ou des rapports flux de neutres sur flux d'ions importants ($\Gamma \geq 1000$), on peut obtenir des couches réactives d'épaisseur sub-nanométriques ($e_{SiCl_x} \leq 1$ nm). C'est le cas des plasmas à basse température électronique (dans lesquels $E_{ion} < 5$ eV) et des plasmas synchronisés pulsés (dans lesquels la dissociation ainsi que E_{ion} peuvent être contrôlée via le rapport de cycle DC), qui combinent ces deux propriétés.

Afin de comprendre l'effet de la pulsation et du rapport de cycle DC sur la gravure du silicium dans les plasmas pulsés, nous avons comparé l'impact de différents plasmas chlorés opérés en mode continu (CW), avec ou sans *bias*, et en mode « bias pulsé » (BP). Utilisé pour améliorer l'ARDE dans certains procédés de gravure, le mode *bias* pulsé permet d'obtenir un flux d'ions élevé avec une énergie modulée dans le temps. Cette étude a montré que pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de diminuer à la fois l'épaisseur de couche mixte $SiCl_x$ et le taux de gravure. Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport de cycle DC est faible, les radicaux Cl pouvant s'accumuler en surface lors des phases de bombardement peu énergétique. Caractérisés par un nouveau régime d'équilibre dépôt-gravure entre les périodes ON et OFF du cycle, les plasmas *bias* pulsé pourraient permettre de mieux contrôler la passivation des surfaces et des flancs de gravure dans les procédés ARDE en chimies polymérisantes. Parallèlement à cette étude, des expériences ont montré le développement de fortes rugosités de surface quand le rapport Γ (influencé par le conditionnement des parois et le mode plasma opéré) devient supérieur à 1000 – 1500. Quel que soit le mode opéré, la rugosité augmente au début de l'exposition plasma (jusqu'à 5 – 10 nm R_{max}) puis sature (voire diminue) si $\Gamma < 1500$, ou ne cesse d'augmenter si $\Gamma > 1500$. Afin de comprendre le mécanisme de « lissage » observé à faible Γ , l'exposition d'une micro-rugosité artificielle à des plasmas CW et BP pour $\Gamma = 100$ a été simulée. En accord avec l'expérience, cette étude MD a montré un « lissage » de la surface, révélant que la micro-rugosité était gommée plus rapidement par un plasma CW que BP, dû à une meilleure homogénéité de bombardement et une vitesse de gravure plus importante. Cette étude suggère que l'évolution temporelle de la rugosité (saturation ou augmentation) pourrait être due à un équilibre entre la formation de micro-rugosités causée par les ions de forte énergie du plasma et la vitesse de gravure du substrat qui gomme, suffisamment rapidement ou non, ces micro-rugosités.

Pour contrôler la gravure plasma avec une précision nanométrique, nous avons montré que l'épaisseur des couches réactives à l'état stationnaire pouvait être maintenue en-deçà du nanomètre en faisant appel à des technologies plasma avancées (plasmas pulsés ou basse T_e), caractérisées par des énergies $E_{ion} < 15$ eV, des rapports $\Gamma \geq 1000$ et/ou de faibles DC . Une autre solution peut consister à contrôler cette épaisseur de manière dynamique en jouant sur le

temps d'établissement de la couche modifiée : c'est le nouveau concept décrit et étudié dans le dernier chapitre de cette thèse. Inspiré du principe de la gravure par couche atomique (ALE), ce concept consiste à pulser rapidement et alternativement différents gaz pour décomposer le procédé de gravure en cycles répétitifs de deux étapes plasma distinctes. La première étape vise à limiter la formation de la couche mixte (SiCl_x) à 1 nm d'épaisseur dans un plasma réactif (Cl_2) en optimisant le temps d'injection du gaz ; la seconde étape vise à graver la couche ainsi formée dans un plasma de gaz rare (Ar, Xe) sans endommager le matériau sous-jacent. Une telle technologie repose sur l'existence de contrôleurs de débits capables de commuter des gaz sur des échelles de temps très rapides ($t > 100$ ms). Les simulations ont montré que l'étape 1 est l'étape la plus délicate car la couche mixte se forme d'autant plus vite que : (i) l'énergie ionique des ions Cl^+ est importante, (ii) le courant ionique j est important, (iii) la proportion de radicaux ($\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$) est faible. L'utilisation d'un plasma de chlore caractérisé par des ions d'énergies $E_{ion} \leq 25$ eV, un faible flux ionique et un fort rapport Γ , permet toutefois d'obtenir un temps de formation supérieur à la limite technique des 100 ms. Lors de la seconde étape, le retrait de la couche SiCl_x est plus rapide à forte énergie et efficace uniquement pour des énergies $E_{ion} \geq 25$ eV. Cependant, la sélectivité de gravure entre la couche SiCl_x et le Si-amorphe sous-jacent diminue fortement lorsque l'énergie des ions Ar^+ augmente. Ce critère de sélectivité étant crucial, l'utilisation d'ions trop énergétiques est proscrite. Le cas du bombardement Ar^+ à 50 eV semble offrir un bon compromis entre épaisseur de couche amorphisée (~ 2 nm), sélectivité SiCl_x/Si et vitesse de gravure de la couche réactive. Les simulations ont enfin confirmé la faisabilité du concept en montrant que la formation et la gravure d'une couche mixte SiCl_x d'épaisseur nanométrique en mode « gaz pulsés » est a priori reproductible sur plusieurs cycles consécutifs. Lors d'étapes de gravure où l'amorphisation du matériau importe peu (ex. arrêt sur couche d'oxyde ultramine), la technologie des gaz pulsés pourrait donc s'avérer précieuse et permettre de s'affranchir des technologies les plus avancées (plasmas pulsé ou basse T_e).

Ce travail ouvre la voie à plusieurs perspectives. Concernant les plasmas pulsés, des études complémentaires pour des valeurs de Γ plus importantes et sur des cellules MD plus grandes pourraient permettre d'observer et comprendre les étapes d'initialisation et de propagation de la rugosité dans les plasmas *bias* pulsé. De telles simulations demandent néanmoins des temps de calculs très importants car elles impliquent un nombre d'atomes très élevé. Il serait également intéressant d'étudier et comparer l'influence des plasmas « synchronisés pulsés » - dans lesquels à la fois le plasma (la source) et la puissance d'autopolarisation (le *bias*) sont modulés en impulsion - à celles des plasmas *bias* pulsé. Ces plasmas sont néanmoins caractérisés par de forts rapports Γ (> 1000) et des énergies de bombardement ionique extrêmement élevées à faible rapport *DC* ($E_{ion} > 1000$ eV), ce qui rend leur modélisation extrêmement coûteuse en temps de calcul.

De même, modéliser la gravure de motifs de gravure simples (ex. une marche de silicium) permettrait de déterminer l'influence de l'énergie des ions et des flux de radicaux chimiques sur les profils de motifs sub-10 nm gravés. De telles simulations permettraient notamment d'analyser les dommages causés sur les flancs verticaux ainsi qu'à la base des structures 2D ou 3D considérées.

En complément de ces études sur le système silicium-chlore, l'ajout d'un troisième composant chimique - l'oxygène - dans nos simulations est envisagé. L'étude des interactions de type Si-O-Cl serait extrêmement intéressante car elle permettrait de modéliser des cas plus concrets, tels que la gravure d'empilements Si/SiO₂ (grille du transistor), ou d'étudier l'influence des oxydes natifs SiO₂ se formant spontanément (à l'air et à température ambiante)

sur les surfaces propres de silicium.

Annexe A

Le potentiel Si-Cl

De manière générale, les potentiels les plus simples comme les potentiels à deux corps sont utilisés pour décrire des systèmes monoatomiques à structure dense. Dans le cas de systèmes fortement covalents, il faut souvent dépasser l'approximation d'interaction à deux corps du fait de la directionalité des liaisons. Les potentiels à N corps de type Tersoff sont apparus pour mieux rendre compte des liaisons tétraédriques dans les matériaux tels que Si, C, SiC, SiH_x ou SiC_xF_y. Le potentiel de Tersoff - aussi appelé potentiel REBO (pour Reactive Empirical Bond Order) - est caractérisé par la combinaison d'une fonction angulaire simple et d'un potentiel de paire très cohésif [Tersoff 89]. Il permet de reproduire l'ordre à courte portée dans les matériaux covalents et de décrire les énergies de cohésion de divers polytypes. Dans le formalisme de Tersoff, l'énergie potentielle totale d'un système d'atomes s'écrit comme une somme d'énergies de liaison :

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij} \quad (\text{A.1})$$

L'énergie de liaison Φ_{ij} entre les atomes i et j est donnée par :

$$\phi_{ij} = V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (\text{A.2})$$

où V_R et V_A sont respectivement les composantes répulsives et attractives du potentiel. Le potentiel attractif V_A est de type Morse :

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad (\text{A.3})$$

tandis que le potentiel répulsif prend plusieurs formes suivant la distance r_{ij} entre les deux atomes $i - j$:

$$V_R(r_{ij}) = \begin{cases} V_R^{Molier}e(r_{ij}) + s_{ij} & r_{ij} < r_{ij}^{\min} \\ V_R^{spline}(r_{ij}) & r_{ij}^{\min} < r_{ij} < r_{ij}^{\max} \\ V_R^{Morse}(r_{ij}) & r_{ij} > r_{ij}^{\max} \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Les paramètres du potentiel de Morse, attractif et répulsif, ainsi que les critères de distances interatomiques figurent dans la [tableau A.1](#).

Les potentiels purement répulsifs

Si le potentiel répulsif prend différentes valeurs suivant la distance interatomique r_{ij} (expression (A.4)), c'est parce que le potentiel de Morse V_R^{Morse} n'est pas suffisamment répulsif

Paramètre	Si-Si	Si-Cl	Cl-Cl
A_{ij} (eV)	1830,800	1234,01	7248,247
B_{ij} (eV)	471,1800	142,6061	269,7098
λ_{ij} (\AA^{-1})	2,4799	2,8229	4,0088
μ_{ij} (\AA^{-1})	1,7322	1,4114	2,0044
$R_{ij}^{(e)}$ (\AA)	2,35	2,019	1,9878
r_{ij}^{\min} (\AA)	2,7	2,320	2,284
r_{ij}^{\max} (\AA)	3,0	2,620	2,584

Tableau A.1 – Paramètres à deux corps du potentiel Si-Cl [Terstoff 88, Humbird 04c].

pour modéliser des interactions à courtes distances. Des potentiels coulombiens écrantés remplissent cette fonction. Dans ce cas, le potentiel de Morse est remplacé par un potentiel de Molière ou Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL), qui est utilisé pour décrire les interactions entre les atomes de gaz rare, chimiquement inertes, et les autres atomes. Il est également utilisé pour augmenter la répulsion interatomique à très courte portée, notamment lorsqu'on s'intéresse aux effets de particules énergétiques sur les matériaux (comme c'est souvent le cas dans les traitements plasma). Dans cette thèse, nous utilisons le potentiel ZBL qui s'écrit sous la forme universelle [Ziegler 85] :

$$V_R^{\text{Moliere}}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \sum_{k=1}^3 c_k \exp\left(-\frac{d_k r_{ij}}{a_{ij}}\right) \quad (\text{A.5})$$

où Z_i est le numéro atomique de l'atome i , e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide. Les valeurs c_k et d_k valent respectivement (0,35; 0,55; 0,1) et (0,3; 1,2; 6,0) et a_{ij} est la longueur d'écrantage prise égale à 0,83 fois la valeur de Firsov :

$$a_{ij} = 0.83 \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3} a_B (Z_i^{0.5} + Z_j^{0.5})^{-2/3} \quad (\text{A.6})$$

où a_B est le rayon de Bohr égal à 0,5292 \AA .

À longue distance, un potentiel de Morse est utilisé :

$$V_R^{\text{Morse}}(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \quad (\text{A.7})$$

où $f_{ij}(r_{ij})$ est une fonction de raccord qui vaut 1 lorsque les atomes i et j sont à une distance correspondant à une liaison covalente ($r_{ij} < r_{ij}^{\min}$), et qui décroît lentement vers 0 lorsqu'ils sont trop éloignés ($r_{ij} > r_{ij}^{\max}$) :

$$f_{ij}(r_{ij}) = S\left(\frac{r_{ij} - r_{ij}^{\min}}{r_{ij}^{\max} - r_{ij}^{\min}}\right) \quad (\text{A.8})$$

avec

$$S(t) = \begin{cases} 1 & t < 0 \\ 1 - t^3(6t^2 - 15t + 10) & 0 < t < 1 \\ 0 & t > 1 \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

La distance de *cutoff* r_{ij}^{\max} correspond à la distance au-delà de laquelle le potentiel répulsif est jugée nul.

Afin de raccorder le potentiel de Molière et la partie répulsive du potentiel de Morse, une fonction répulsive *spline* est utilisée [Beardmore 96]. Le potentiel ZBL s'applique uniquement pour des séparations atomiques inférieures à une distance donnée r^{\min} , celui de Morse pour des séparations supérieures à une distance r^{\max} . Les distances r^{\min} et r^{\max} dépendent du matériau étudié et de la forme des potentiels ; elles sont choisies de façon à obtenir le meilleur raccordement possible. La fonction *spline* assure que le potentiel résultant et sa dérivée première soient continus en ces deux points :

$$V_R^{spline}(r_{ij}) = c_{ij} + \exp(a_{ij}r_{ij} + b_{ij}) \quad (\text{A.10})$$

Les paramètres de cette fonction figurent dans la tableau A.2.

	Si-Si	Si-Cl	Cl-Cl
r_{ij}^{\min}	0,286968	0,300000	0,300000
r_{ij}^{\max}	0,652200	0,800000	0,800000
a_{ij}	-7,155376	-7,108443546	-5,093518
b_{ij}	9,502208	9,622960686	9,516830
c_{ij}	237,361562	77,76670812	62,482094
s_{ij}	296,792932	106,164425	948,058599

Tableau A.2 – Paramètres pour la fonction répulsive *spline* V_R^{spline} pour une liaison $i - j$ [Abrams 99, Humbird 04c].

Le terme $\overline{b_{ij}}$ dans l'expression (A.2) est la moyenne arithmétique des termes b_{ij} et b_{ji} :

$$\overline{b_{ij}} = \frac{1}{2} [b_{ij} + b_{ji}] \quad (\text{A.11})$$

b_{ij} décrit la modification de la partie attractive $V_A(r_{ij})$ du potentiel en fonction de l'angle θ_{ijk} formé par les liaisons ij et ik . Les dépendances angulaires de ce paramètre permettent de modéliser correctement la déformation des liaisons covalentes. Si les atomes i et j sont liés ou sur le point de l'être, $b_{ij} > 0$ et le potentiel attractif est pris en compte. Au contraire, lorsque les atomes i et j interagissent sans former de liaison, $b_{ij} = 0$ et seul le potentiel répulsif est considéré. La figure A.1 illustre comment le paramètre b_{ij} affecte l'énergie potentielle entre deux atomes. Il s'écrit :

$$b_{ij} = \left\{ 1 + \left[\zeta_{ij} + H(N_{ij}^{(Cl)}, N_{ij}^{(Si)}) \right]^{n_{ij}} \right\}^{-\delta_{ij}} \quad (\text{A.12})$$

H est une fonction de correction de type Brenner appliquée lorsque l'atome i est un atome de silicium. Ses valeurs figurent dans la tableau A.3. Elle a été paramétrée pour le potentiel Si-Cl et dépend de $N_{ij}^{(Si)}$ (resp. $N_{ij}^{(Cl)}$), qui est le nombre de coordination atomique. Il peut être assimilé au nombre de voisins Si (resp. Cl) de i , j exclu :

$$N_{ij}^{(X)} = \sum_{\substack{k \in \text{species X} \\ k \neq j}} f_{ik}(r_{ik}) \quad (\text{A.13})$$

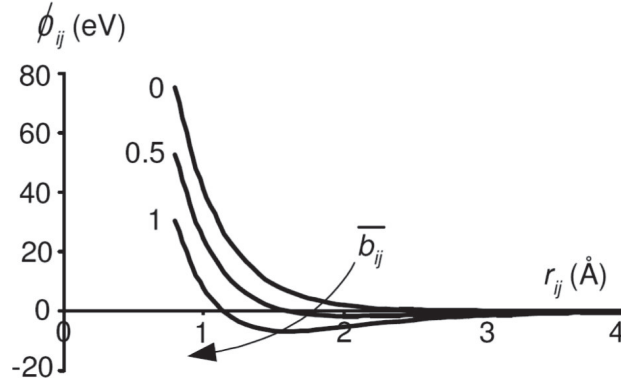


FIGURE A.1 – Influence du paramètre de liaison b_{ij} sur l'énergie potentielle entre deux atomes i et j [Humbird 04c].

x	y	$H(x,y)$
0	2	0,05
0	3	-0,11
1	0	-0,088
1	2	0,06
2	0	1,09
2	1	-0,015
3	0	-0,068

Tableau A.3 – Valeurs entières de la fonction de correction H pour le potentiel Si-Cl. Toutes les valeurs non précisées sont égales à 0. Les valeurs non-entières sont obtenus par interpolations bicubiques [Humbird 04c].

où $f_{ij}(r_{ij})$ est la fonction de raccord de l'expression (A.8).

Le terme ζ_{ij} modélise les longueurs et les angles entre les liaisons :

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq j} f_{ik}(r_{ik}) g_{ij}(\theta_{ijk}) \omega_{ijk} \quad (\text{A.14})$$

La fonction $g_{ij}(\theta_{ijk})$ représente une « pénalité » d'énergie potentielle due à la déviation de l'angle θ_{ijk} par rapport à sa valeur supposée à l'équilibre :

$$g_{ij}(\theta_{ijk}) = c_{ij} + d_{ij} [h_{ij} - \cos \theta_{ijk}]^2 \quad (\text{A.15})$$

où θ_{ijk} est l'angle formé par les liaisons ij et ik rattachées à l'atome i .

Le terme ω_{ijk} dépend des longueurs entre les liaisons :

$$\omega_{ijk} = \exp \left\{ \alpha_{ij} \left[(r_{ij} - R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik} - R_{ik}^{(e)}) \right]^{\beta_i} \right\} \quad (\text{A.16})$$

où $R_{ij}^{(e)}$ est la longueur d'équilibre de la liaison faible entre les éléments i et j dont la valeur figure dans la tableau A.1. Les valeurs des autres paramètres de ζ_{ij} figurent dans la tableau A.4.

	Si-Si	Si-Cl	Cl-tous
η_{ij}	0,78734	1,0	1,0
δ_{ij}	0,635050	0,80469	0,5
α_{ij}	5,197495 Å ⁻³	4,0 Å ⁻³	6,0 Å ⁻³
β_i	3	3	1
c_{ij}	0,0	0,0216	4,0
d_{ij}	0,16	0,27	0,0
h_{ij}	-0,59826	-0,470	...

Tableau A.4 – Valeurs des coefficients dans l’expression de ζ_{ij} pour une liaison $i-j$ [Terstoff 88, Murty 95, Tanaka 00].

Notons que l’ensemble des paramètres utilisés dans ce formalisme dépend de la nature des éléments atomiques impliqués dans les liaisons et triplets considérés. Ils sont obtenus en utilisant la méthode décrite en section 2.1.2 : les paramètres sont choisis de façon à ce que les énergies des différentes réactions chimiques (création/destruction de liaisons chimiques) concordent au maximum avec celles données par la DFT [Walch 02, Humbird 04c].

Pour conclure cette annexe, précisons que le potentiel interatomique s’applique aussi bien aux neutres qu’aux ions, i.e. que les ions sont traités comme des neutres rapides. Cette approximation est nécessaire car le potentiel interatomique ne contient pas de contributions de charges. Elle est néanmoins justifiée par le fait que les ions s’approchant d’une surface (semi-)conductrice sont neutralisés par processus Auger à quelques Angströms de la surface [Hagstrum 61, Helmer 98a].

Annexe B

Calculs des ratios d'espèces à impacter en fonction des paramètres plasma

Pour simuler le bombardement d'une surface par un plasma quelconque, il faut préciser au code numérique (par l'intermédiaire de lignes de commande) l'*ensemble d'espèces* impactant la surface :

$$\{\text{espece}_1, T_{k1}, E_{ion1}, \text{ratio}_1 ; \text{espece}_2, T_{k2}, E_{ion2}, \text{ratio}_2 ; \dots\} \quad (\text{B.1})$$

où *espece* désigne la nature chimique de l'espèce, T_k sa température d'agitation thermique (en K), E_{ion} son énergie cinétique (en eV) et *ratio* sa proportion par rapport aux autres.

Ainsi, pour simuler un bombardement par un **plasma continu (CW)** chloré, l'*ensemble d'espèces* aura la forme :

$$\{\text{Cl}, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{\text{Cl}} ; \text{Cl}_2, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{\text{Cl}_2} ; \text{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{ion\text{Cl}^+}, n_{\text{Cl}^+} ; \text{Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{ion\text{Cl}_2^+}, n_{\text{Cl}_2^+}\} \quad (\text{B.2})$$

où les deux premières espèces désignent les neutres Cl et Cl₂ et les deux suivantes les ions Cl⁺ et Cl₂⁺. Pour pouvoir utiliser un tel ensemble, il faut donc exprimer n_{Cl} , n_{Cl_2} , n_{Cl^+} et $n_{\text{Cl}_2^+}$ en fonction des paramètres plasmas $\Gamma = \frac{\Gamma_n}{\Gamma_i}$, α_n et α_i qui s'expriment :

$$\Gamma = \frac{n_{\text{Cl}} + n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}_2^+}} \quad (\text{B.3})$$

$$\alpha_n = \frac{n_{\text{Cl}}}{n_{\text{Cl}} + n_{\text{Cl}_2}} \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha_i = \frac{n_{\text{Cl}^+}}{n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}_2^+}} \quad (\text{B.5})$$

Pour exprimer n_{Cl} , n_{Cl_2} , n_{Cl^+} et $n_{\text{Cl}_2^+}$ sous forme de ratios, on ajoute l'égalité suivante :

$$n_{\text{Cl}} + n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{Cl}^+} + n_{\text{Cl}_2^+} = 1 \quad (\text{B.6})$$

Il faut alors résoudre un système de 4 équations à 4 inconnus. En divisant l'expression (B.6) par $n_{Cl} + n_{Cl_2}$, il vient :

$$1 + \frac{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}{n_{Cl} + n_{Cl_2}} = \frac{1}{n_{Cl} + n_{Cl_2}} \quad (\text{B.7})$$

soit en remplaçant $\frac{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}{n_{Cl} + n_{Cl_2}}$ par $\frac{1}{\Gamma}$:

$$\frac{1}{n_{Cl} + n_{Cl_2}} = \frac{1}{\Gamma} + 1 = \frac{1 + \Gamma}{\Gamma} \quad (\text{B.8})$$

De la même façon, en divisant l'expression (B.6) par $n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}$, on obtient :

$$\frac{1}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}} = 1 + \Gamma \quad (\text{B.9})$$

Ainsi, en remplaçant $\frac{1}{n_{Cl} + n_{Cl_2}}$ dans l'expression (B.4) et $\frac{1}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}$ dans l'expression (B.5), on obtient respectivement :

$$n_{Cl} = \frac{\Gamma \alpha_n}{1 + \Gamma} \quad (\text{B.10})$$

et

$$n_{Cl^+} = \frac{\alpha_i}{1 + \Gamma} \quad (\text{B.11})$$

On peut alors, en remplaçant l'expression de n_{Cl} dans l'expression (B.4), exprimer n_{Cl_2} en fonction des paramètres plasmas :

$$n_{Cl_2} = \frac{(1 - \alpha_n)\Gamma}{1 + \Gamma} \quad (\text{B.12})$$

et, en remplaçant l'expression de n_{Cl^+} dans l'expression (B.5), exprimer $n_{Cl_2^+}$ en fonction des paramètres plasmas :

$$n_{Cl_2^+} = \frac{1 - \alpha_i}{1 + \Gamma} \quad (\text{B.13})$$

Pour simuler un bombardement par **plasma bias pulsé (BP)** chloré, il faut différencier les ions issus du temps OFF (basse énergie) et les ions issus du temps ON (haute énergie) du cycle. *L'ensemble d'espèces* aura alors la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl}; \text{ Cl}_2, 300 \text{ K}, 0 \text{ eV}, n_{Cl_2}; \\ \text{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ion}}^{\text{OFF}}, n_{\text{Cl}^+}^{\text{OFF}}; \text{ Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ion}}^{\text{OFF}}, n_{\text{Cl}_2^+}^{\text{OFF}}; \\ \text{Cl}^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ion}}^{\text{ON}}, n_{\text{Cl}^+}^{\text{ON}}; \text{ Cl}_2^+, 300 \text{ K}, E_{\text{ion}}^{\text{ON}}, n_{\text{Cl}_2^+}^{\text{ON}} \end{array} \right\} \quad (\text{B.14})$$

où la 1^{re} ligne désigne les neutres Cl et Cl₂, la 2^{de} les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps OFF et la 3^e les ions Cl⁺ et Cl₂⁺ du temps ON. En suivant le même raisonnement que précédemment, on obtient les mêmes expressions pour n_{Cl} et n_{Cl_2} . Pour les ions, les expressions précédentes seront modulées par le rapport de cycle DC telles que :

$$n_{Cl^+}^{\text{OFF}} = \frac{\alpha_i}{1 + \Gamma} (100 - DC) \quad (\text{B.15})$$

$$n_{Cl_2^+}^{OFF} = \frac{1 - \alpha_i}{1 + \Gamma} (100 - DC) \quad (\text{B.16})$$

$$n_{Cl^+}^{ON} = \frac{\alpha_i}{1 + \Gamma} DC \quad (\text{B.17})$$

$$n_{Cl_2^+}^{ON} = \frac{1 - \alpha_i}{1 + \Gamma} DC \quad (\text{B.18})$$

avec DC exprimé en pourcent.

Pour chaque simulation et chaque jeu de paramètres plasmas, il faut calculer les *ratios* de toutes les espèces de l'*ensemble d'espèces* afin de pouvoir fournir au code l'ensemble des données nécessaires.

Annexe C

Conversion du taux de gravure en vitesse de gravure

Afin d'exprimer la vitesse de gravure v_G (nm/min) en fonction de EY (#Si/ion), il est nécessaire de rappeler leur définition, ainsi que l'expression (2.7) convertissant un nombre d'impact ionique n_i en temps de plasma t :

$$v_G = \frac{e_G}{t} \quad (\text{C.1})$$

$$EY = \frac{n_{Si\ grav}}{n_i} \quad (\text{C.2})$$

$$t = \frac{n_i e}{60 j S} \cdot 10^{19} \quad (\text{C.3})$$

$$S = n_{maille} a^2 \quad (\text{C.4})$$

où v_G est la vitesse de gravure du silicium en nm/min, e_G est l'épaisseur totale de silicium gravée en nanomètre, t est le temps de plasma en minute, $n_{Si\ grav}$ est la quantité d'atomes de silicium gravés, n_i est le nombre d'ions impactés sur la cellule, j est le courant ionique en mA/cm², S est la surface de la cellule en Å², n_{maille} est le nombre de mailles cristallographiques constituant la surface de la cellule, et $a = 5,43 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille du silicium. Dans cette thèse, nos cellules ont une surface de $38,04 \text{ \AA} \times 38,04 \text{ \AA}$ soit 7×7 mailles. On a donc $n_{maille} = 49$. On peut également exprimer la quantité de silicium gravé $n_{Si\ grav}$ en fonction de l'épaisseur totale gravée e_G :

$$n_{Si\ grav} = \frac{8 n_{maille} 10 e_G}{a} \quad (\text{C.5})$$

où le facteur 10 provient de la conversion nm \rightarrow Å de e_G , et le facteur 8 correspond au nombre d'atomes de silicium dans la maille cristallographique du silicium (type diamant). $n_{Si\ grav}$ peut également être exprimé en fonction de la surface de la cellule S via l'expression (C.4) :

$$n_{Si\ grav} = \frac{80 S e_G}{a^3} \quad (\text{C.6})$$

ce qui permet d'exprimer l'épaisseur de silicium gravé e_G :

$$e_G = \frac{a^3 n_{Si\ grav}}{80 S} \quad (\text{C.7})$$

Ainsi, en remplaçant e_G et t dans l'expression (C.1), on a :

$$v_G = \frac{\frac{a^3 n_{Si\ grav}}{80 S}}{\frac{n_i e}{60 j S} \cdot 10^{19}} \quad (C.8)$$

soit en simplifiant :

$$v_G = \frac{n_{Si\ grav}}{n_i} \frac{3}{4} \frac{a^3 j}{e \cdot 10^{19}} \quad (C.9)$$

où l'on reconnaît $EY = \frac{n_{Si\ grav}}{n_i}$, ce qui nous permet finalement d'exprimer v_G en fonction EY :

$$v_G = \frac{3}{4} \frac{a^3 j}{e \cdot 10^{19}} EY \simeq \frac{3}{4} \frac{a^3 j}{1,6} EY \simeq 75,05 j EY \quad (C.10)$$

Bibliographie

- [Abrams 99] C. F. Abrams & D. B. Graves. *Molecular dynamics simulations of Si etching by energetic CF_3^+* . Journal of Applied Physics, vol. 86, no. 11, pages 5938–5948, 1999.
- [Ahn 96] T. H. Ahn, K. Nakamura & H. Sugai. *Negative ion measurements and etching in a pulsed-power inductively coupled plasma in chlorine*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 2, page 139, 1996.
- [Aoyagi 92] Y. Aoyagi, K. Shinmura, K. Kawasaki, T. Tanaka, K. Gamo, S. Namba & I. Nakamoto. *Molecular layer etching of GaAs*. Applied Physics Letters, vol. 60, no. 8, pages 968–970, 1992.
- [Ashida 97] S. Ashida & M. Lieberman. *Spatially Averaged (Global) Model of Time Modulated High Density Chlorine Plasmas*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 36, no. 2R, page 854, 1997.
- [Athavale 95] S. D. Athavale & D. J. Economou. *Molecular dynamics simulation of atomic layer etching of silicon*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 13, no. 3, pages 966–971, 1995.
- [Bai 07] K. H. Bai, H. Y. Chang, G. C. Kwon, H. S. Kim & J. S. Kim. *Highly Selective SiO_2 Etching in Low-Electron-Temperature Inductively Coupled Plasma*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 46, no. 6R, page 3602, 2007.
- [Balooch 96] M. Balooch, M. Moalem, W.-E. Wang & A. V. Hamzat. *Low-energy Ar ion-induced and chlorine ion etching of silicon*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 14, no. 1, pages 229–233, 1996.
- [Banna 09] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J.-Y. Lee, J. Yoon, K. Shin, S.-J. Choi, H.-S. Cho, H.-J. Kim, C. Lee & D. Lymberopoulos. *Inductively Coupled Pulsed Plasmas in the Presence of Synchronous Pulsed Substrate Bias for Robust, Reliable, and Fine Conductor Etching*. Plasma Science, IEEE Transactions on, vol. 37, no. 9, pages 1730–1746, 2009.
- [Banna 12] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon & O. Joubert. *Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 30, no. 4, page 040801, 2012.

- [Barone 95a] M. E. Barone & D. B. Graves. *Chemical and physical sputtering of fluorinated silicon*. Journal of Applied Physics, vol. 77, no. 3, pages 1263–1274, 1995.
- [Barone 95b] M. E. Barone & D. B. Graves. *Molecular-dynamics simulations of direct reactive ion etching of silicon by fluorine and chlorine*. Journal of Applied Physics, vol. 78, no. 11, pages 6604–6615, 1995.
- [Barone 96] M. E. Barone & D. B. Graves. *Molecular dynamics simulations of plasma - surface chemistry*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 2, page 187, 1996.
- [Beardmore 94] K. Beardmore, R. Smith, A. Richter & B. Mertesacker. *The interaction of hydrogen with C₆₀ fullerenes*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 6, no. 36, page 7351, 1994.
- [Beardmore 96] K. Beardmore & R. Smith. *Empirical potentials for C-Si-H systems with application to C₆₀ interactions with Si crystal surfaces*. Philosophical Magazine A, vol. 74, no. 6, pages 1439–1466, 1996.
- [Berendsen 84] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola & J. R. Haak. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. The Journal of Chemical Physics, vol. 81, no. 8, pages 3684–3690, 1984.
- [Blanc 14] R. Blanc. *Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014. Thèse de doctorat dirigée par Joubert, Olivier.
- [Bodart 11] P. Bodart, M. Brihoum, G. Cunge, O. Joubert & N. Sadeghi. *Analysis of pulsed high-density HBr and Cl₂ plasmas : Impact of the pulsing parameters on the radical densities*. Journal of Applied Physics, vol. 110, no. 11, page 113302, 2011.
- [Bodart 12] P. Bodart. *Étude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. Thèse de doctorat dirigée par Cunge, Gilles Sciences et technologie industrielles Grenoble 2012.
- [Booth 00] J. P. Booth, N. S. J. Braithwaite, A. Goodyear & P. Barroy. *Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas*. Review of Scientific Instruments, vol. 71, no. 7, pages 2722–2727, 2000.
- [Born 27] M. Born & R. Oppenheimer. *On the quantum theory of molecules*. Annalen der Physik, vol. 84, no. 20, pages 457–484, 1927.
- [Boyle 04] P. C. Boyle, A. R. Ellingboe & M. M. Turner. *Independent control of ion current and ion impact energy onto electrodes in dual frequency plasma devices*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 37, no. 5, page 697, 2004.
- [Braithwaite 96] N. S. J. Braithwaite, J. Booth & G. Cunge. *A novel electrostatic probe method for ion flux measurements*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 4, page 677, 1996.

-
- [Braithwaite 03] N. S. J. Braithwaite, T. Sheridan & R. Boswell. *Transient RF self-bias in electropositive and electronegative plasmas*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 36, no. 22, page 2837, 2003.
- [Braithwaite 09] N. S. J. Braithwaite, G. Clarke & J. Bradley. *Electrical Probes for Monitoring Electron Density, Ion Flux and Film Properties in Deposition Plasmas*. Numéro 52, pages 521–524. Society of Vacuum Coaters, Technical conference; 52nd, Society of Vacuum Coaters, 2009.
- [Brenner 90] D. W. Brenner. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Phys. Rev. B, vol. 42, pages 9458–9471, Nov 1990.
- [Brichon 14] P. Brichon, E. Despiau-Pujo & O. Joubert. *MD simulations of low energy Cl_x^+ ions interaction with ultrathin silicon layers for advanced etch processes*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 32, no. 2, page 021301, 2014.
- [Briggs 83] D. Briggs & M. P. Seah. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. D. Briggs, & M. P. Seah, (Editors), John Wiley & Sons, Chichester 1983, xiv+ 533, 1983.
- [Brihoum 13a] M. Brihoum. *Miniaturisation des grilles de transistors : Etude de l'intérêt des plasmas pulsés*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Cunge, Gilles Sciences et technologie industrielles Grenoble 2013.
- [Brihoum 13b] M. Brihoum, G. Cunge, M. Darnon, D. Gahan, O. Joubert & N. S. J. Braithwaite. *Ion flux and ion distribution function measurements in synchronously pulsed inductively coupled plasmas*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 31, no. 2, page 020604, 2013.
- [Brulin 06] Q. Brulin, N. Ning & H. Vach. *Hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon clusters in a plasma reactor*. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 352, no. 9-20, pages 1055 – 1058, 2006. Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors - Science and Technology Proceedings of the 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors - Science and Technology 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors.
- [Carter 96] L. E. Carter & E. A. Carter. *Simulated reaction dynamics of F atoms on partially fluorinated Si(100) surfaces*. Surface Science, vol. 360, no. 1-3, pages 200–212, 1996.
- [Chang 97] J. P. Chang & H. H. Sawin. *Kinetic study of low energy ion-enhanced polysilicon etching using Cl, Cl₂, and Cl⁺ beam scattering*. The 43rd national symposium of the American Vacuum Society, vol. 15, no. 3, pages 610–615, 1997.
- [Chang 98] J. P. Chang, A. P. Mahorowala & H. H. Sawin. *Plasma-surface kinetics and feature profile evolution in chlorine etching of polysilicon*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 16, no. 1, pages 217–224, 1998.

- [Clarke 12] P. Clarke. *Intel's FinFETs are less fin and more triangle*. Rapport technique, EE Times, May 2012. Retrieved 2014-03-10.
- [Coburn 79] J. W. Coburn & H. F. Winters. *Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry-An important effect in plasma etching*. Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 5, pages 3189–3196, 1979.
- [Darnon 14] M. Darnon, G. Cunge & N. S. J. Braithwaite. *Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in a pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 23, no. 2, page 025002, 2014.
- [Donnelly 99] V. M. Donnelly, F. P. Klemens, T. W. Sorsch, G. L. Timp & F. H. Baumann. *Oxidation of Si beneath thin SiO₂ layers during exposure to HBr/O₂ plasmas, investigated by vacuum transfer x-ray photoelectron spectroscopy*. Applied Physics Letters, vol. 74, no. 9, pages 1260–1262, 1999.
- [Duc 98a] T. M. Duc. *Analyse de surface par ESCA : Analyse élémentaire et applications*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, vol. 9, no. P2626, pages 1–30, 1998.
- [Duc 98b] T. M. Duc. *Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation*. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, vol. 4, no. P2625, pages P2625–1, 1998.
- [Feil 93] H. Feil, J. Dieleman & B. J. Garrison. *Chemical sputtering of Si related to roughness formation of a Cl-passivated Si surface*. Journal of Applied Physics, vol. 74, no. 2, pages 1303–1309, 1993.
- [Feil 95] H. Feil. *Small Free Energy Barrier and Postdesorption Collisions : The Keys towards the Understanding of Reactive Ion Etching of Silicon*. Phys. Rev. Lett., vol. 74, pages 1879–1882, Mar 1995.
- [Fukasawa 11] M. Fukasawa, Y. Nakakubo, A. Matsuda, Y. Takao, K. Eriguchi, K. Ono, M. Minami, F. Uesawa & T. Tatsumi. *Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 29, no. 4, pages –, 2011.
- [Gahan 08] D. Gahan, B. Dolinaj & M. Hopkins. *Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode*. Review of Scientific Instruments, vol. 79, no. 3, page 033502, 2008.
- [Gahan 09] D. Gahan, B. Dolinaj, C. Hayden & M. B. Hopkins. *Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath*. Plasma Processes and Polymers, vol. 6, no. S1, pages S643–S648, 2009.
- [Gahan 12] D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, P. Scullin, D. O'Sullivan, Y. Pei & M. Hopkins. *Ion energy distribution measurements in RF and pulsed DC plasma discharges*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 21, no. 2, page 024004, 2012.
- [Galijatovic 96] A. Galijatovic, A. Darcy, B. Acree, G. Fullbright, R. McCormac, B. Green, K. D. Krantzman & T. A. Schoolcraft. *Molecular Dynamics Simulations of Reactions of Hyperthermal Fluorine Atoms with*

-
- Fluorosilyl Adsorbates on the Si(100)-(2×1) Surface*. The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 22, pages 9471–9479, 1996.
- [Gou 10] F. Gou, E. Neyts, M. Eckert, S. Tinck & A. Bogaerts. *Molecular dynamics simulations of Cl⁺ etching on a Si(100) surface*. Journal of Applied Physics, vol. 107, no. 11, page 113305, 2010.
- [Graves 02] D. B. Graves & D. Humbird. *Surface chemistry associated with plasma etching processes*. Applied Surface Science, vol. 192, no. 1-4, pages 72–87, 2002. *Advance in Low Temperature {RF} Plasmas*.
- [Graves 09] D. B. Graves & P. Brault. *Molecular dynamics for low temperature plasma-surface interaction studies*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 42, no. 19, page 194011, 2009.
- [Haass 12] M. Haass. *Développement de procédés de gravure à base de plasmas réactifs pulsés - Pulsed plasmas for etch applications*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. Thèse de doctorat dirigée par Joubert, Olivier Sciences et technologie industrielles Grenoble 2012.
- [Hagstrum 61] H. D. Hagstrum. *Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor*. Phys. Rev., vol. 122, pages 83–113, Apr 1961.
- [Hanson 99] D. E. Hanson, J. D. Kress & A. F. Voter. *An interatomic potential for reactive ion etching of Si by Cl ions*. The Journal of Chemical Physics, vol. 110, no. 12, pages 5983–5988, 1999.
- [Helmer 98a] B. Helmer. *Computer simulations of plasma-surface chemistry*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1998.
- [Helmer 98b] B. A. Helmer & D. B. Graves. *Molecular dynamics simulations of Ar⁺ and Cl⁺ impacts onto silicon surfaces : Distributions of reflected energies and angles*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 16, no. 6, pages 3502–3514, 1998.
- [Herman 96] I. P. Herman, V. M. Donnelly, C.-C. Cheng & K. V. Guinn. *Surface Analysis during Plasma Etching by Laser-Induced Thermal Desorption*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. Part 1, No. 4B, pages 2410–2415, 1996.
- [Hong 99] J. I. Hong, S. H. Seo, S. S. Kim, N. S. Yoon, C. S. Chang & H. Y. Chang. *Electron temperature control with grid bias in inductively coupled argon plasma*. Physics of Plasmas (1994-present), vol. 6, no. 3, pages 1017–1028, 1999.
- [Horiike 90] Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki & M. Hirose. *Digital chemical vapor deposition and etching technologies for semiconductor processing*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 8, no. 3, pages 1844–1850, 1990.
- [Huang 99] X. Huang, W.-C. Lee, C. Kuo, D. Hisamoto, L. Chang, J. Kedzierski, E. Anderson, H. Takeuchi, Y.-K. Choi, K. Asano, V. Subramanian, T.-J. King, J. Bokor & C. Hu. *Sub 50-nm FinFET : PMOS*. In

- Electron Devices Meeting, 1999. IEDM '99. Technical Digest. International, pages 67–70, Dec 1999.
- [Humbird 04a] D. Humbird & D. B. Graves. *Atomistic simulations of spontaneous etching of silicon by fluorine and chlorine*. Journal of Applied Physics, vol. 96, no. 1, pages 791–798, 2004.
- [Humbird 04b] D. Humbird & D. B. Graves. *Improved interatomic potentials for silicon-fluorine and silicon-chlorine*. The Journal of Chemical Physics, vol. 120, no. 5, pages 2405–2412, 2004.
- [Humbird 04c] D. W. Humbird. *Computational studies of plasma-surface interactions*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 2004.
- [Humbird 07] D. Humbird, D. B. Graves, A. A. E. Stevens & W. M. M. Kessels. *Molecular dynamics simulations of Ar⁺ bombardment of Si with comparison to experiment*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 25, no. 6, pages 1529–1533, 2007.
- [Hwang 98] K. P. Hwang Gyeong S. and Giapis. *Mechanism of Charging Reduction in Pulsed Plasma Etching*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 37, no. 4S, page 2291, 1998.
- [Ikada 04] R. Ikada, G. Nishimura, K. Kato & S. Iizuka. *Production of high density and low electron-temperature plasma by a modified grid-biasing method using inductively coupled RF discharge*. Thin Solid Films, vol. 457, no. 1, pages 55 – 58, 2004. The 16th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-16).
- [ITR 11] *International Technology Roadmap for Semiconductors 2011 edition front end processes*. 2011.
- [Iwakawa 08] A. Iwakawa, T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi & K. Ono. *Molecular Dynamics Simulation of Si Etching by Off-Normal Cl⁺ Bombardment at High Neutral-to-Ion Flux Ratios*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 47, no. 11, pages 8560–8564, 2008.
- [Kim 13] J. K. Kim, S. I. Cho, S. H. Lee, C. K. Kim, K. S. Min, S. H. Kang & G. Y. Yeom. *Damaged silicon contact layer removal using atomic layer etching for deep-nanoscale semiconductor devices*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 31, no. 6, page 061310, 2013.
- [LaPedus 10] M. LaPedus. *Analyst : Intel to endorse SOI at 22-nm*. Rapport technique, EE Times, November 2010.
- [Layadi 97a] N. Layadi, V. M. Donnelly & J. T. C. Lee. *Cl₂ plasma etching of Si(100) : Nature of the chlorinated surface layer studied by angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Applied Physics, vol. 81, no. 10, pages 6738–6748, 1997.
- [Layadi 97b] N. Layadi, V. M. Donnelly, J. T. C. Lee & F. P. Klemens. *Cl₂ plasma etching of Si(100) : Damaged surface layer studied by in situ spectroscopic ellipsometry*. The 43rd national symposium of the American Vacuum Society, vol. 15, no. 3, pages 604–609, 1997.
- [Le 14] H.-L. T. Le, N. C. Forero-Martinez & H. Vach. *Hydrogen-induced healing of cluster-damaged silicon surfaces*. Chemical Physics Letters, vol. 610-611, no. 0, pages 223 – 227, 2014.

-
- [Lieberman 96] M. A. Lieberman & S. Ashida. *Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges*. Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 2, page 145, 1996.
- [Lieberman 05] M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg. *Library*. MRS Bulletin, vol. 30, pages 899–901, 11 2005.
- [Matsunami 84] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu & H. Tawara. *Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 31, no. 1, pages 1 – 80, 1984.
- [Mauer 78] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski & G. C. Schwartz. *Mechanism of silicon etching by a CF₄ plasma*. Journal of Vacuum Science & Technology, vol. 15, no. 5, pages 1734–1738, 1978.
- [McGrath 12] D. McGrath. *Globalfoundries looks leapfrog fab rivals with new process*. Rapport technique, EE Times, September 2012. Retrieved 2014-03-10.
- [Meguro 90] T. Meguro, M. Hamagaki, S. Modaresi, T. Hara, Y. Aoyagi, M. Ishii & Y. Yamamoto. *Digital etching of GaAs : New approach of dry etching to atomic ordered processing*. Applied Physics Letters, vol. 56, no. 16, pages 1552–1554, 1990.
- [Merritt 12] R. Merritt. *TSMC taps ARM’s V8 on road to 16 nm FinFET*. Rapport technique, EE Times, October 2012. Retrieved 2014-03-10.
- [Mourey 16] O. Mourey. *Etude des procédés de polarisation pulsée pour le développement des procédés de gravure plasma*. PhD thesis, 2016. Thèse de doctorat dirigée par Joubert, Olivier Sciences et technologie industrielles Grenoble 2016.
- [Murty 95] M. V. R. Murty & H. A. Atwater. *Empirical interatomic potential for Si-H interactions*. Phys. Rev. B, vol. 51, pages 4889–4893, Feb 1995.
- [Nagaoka 09] T. Nagaoka, H. Ohta, K. Eriguchi & K. Ono. *Numerical Study on Si Etching by Monatomic Br⁺/Cl⁺ Beams and Diatomic Br₂⁺/Cl₂⁺/HBr⁺ Beams*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, no. 7, page 070219, 2009.
- [Ning 10] N. Ning & H. Vach. *Deposition Dynamics of Hydrogenated Silicon Clusters on a Crystalline Silicon Substrate under Typical Plasma Conditions*. The Journal of Physical Chemistry A, vol. 114, no. 9, pages 3297–3305, 2010. PMID : 20088485.
- [Ohta 01] H. Ohta & S. Hamaguchi. *Molecular dynamics simulation of silicon and silicon dioxide etching by energetic halogen beams*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 19, no. 5, pages 2373–2381, 2001.
- [Ohta 09] H. Ohta, T. Nagaoka, K. Eriguchi & K. Ono. *An Improvement of Stillinger–Weber Interatomic Potential Model for Reactive Ion Etching Simulations*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 48, no. 2, page 020225, 2009.

- [Okigawa 03] M. Okigawa, Y. Ishikawa & S. Samukawa. *Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO₂ using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled 44 device image sensor processes.* Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 21, no. 6, pages 2448–2454, 2003.
- [Osano 05] Y. Osano & K. Ono. *An Atomic Scale Model of Multilayer Surface Reactions and the Feature Profile Evolution during Plasma Etching.* Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, no. 12, pages 8650–8660, 2005.
- [Pelissier 08] B. Pelissier, A. Beaurain, J. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin & O. Joubert. *Parallel angle resolved XPS investigations on 12in. wafers for the study of W and WSi_x oxidation in air.* Microelectronic Engineering, vol. 85, no. 9, pages 1882–1887, 2008.
- [Perrin 97] J. Perrin. Plasma processing of semiconductors, volume 336. Springer, 1997.
- [Petit-Etienne 10] C. Petit-Etienne, M. Darnon, L. Vallier, E. Pargon, G. Cunge, F. Boulard, O. Joubert, S. Banna & T. Lill. *Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing.* Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 28, no. 5, pages 926–934, 2010.
- [Ping-Ni 11] H. Ping-Ni, N. Jian-Ping, Q. You-Min, Z. Cheng-Li & G. Fu-Jun. *Molecular dynamics simulations of low-energy Cl atoms etching Si(100) surface.* Acta Physica Sinica, vol. 60, no. 4, page 45209, 2011.
- [Rong 05] H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang & M. Paniccia. *An all-silicon Raman laser.* Nature, vol. 433, no. 7023, pages 292–294, 2005.
- [Rostami 11] M. Rostami & K. Mohanram. *Dual- V_{th} Independent-Gate FinFETs for Low Power Logic Circuits.* Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on, vol. 30, no. 3, pages 337–349, March 2011.
- [Samukawa 94a] S. Samukawa. *Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma.* Japanese Journal of Applied Physics, vol. 33, no. 4S, page 2133, 1994.
- [Samukawa 94b] S. Samukawa & K. Terada. *Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning.* Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 12, no. 6, pages 3300–3305, 1994.
- [Samukawa 96] S. Samukawa & T. Mieno. *Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching.* Plasma Sources Science and Technology, vol. 5, no. 2, page 132, 1996.
- [Scofield 76] J. Scofield. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV.* Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. 8, no. 2, pages 129–137, 1976.

-
- [Steinbruchel 89] C. Steinbruchel. *Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy*. Applied Physics Letters, vol. 55, no. 19, pages 1960–1962, 1989.
- [Stillinger 85] F. H. Stillinger & T. A. Weber. *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. Phys. Rev. B, vol. 31, pages 5262–5271, Apr 1985.
- [Stillinger 88] F. H. Stillinger & T. A. Weber. *Molecular dynamics simulation for chemically reactive substances. Fluorine*. The Journal of Chemical Physics, vol. 88, no. 8, pages 5123–5133, 1988.
- [Stillinger 89] F. H. Stillinger & T. A. Weber. *Fluorination of the dimerized Si(100) surface studied by molecular-dynamics simulation*. Phys. Rev. Lett., vol. 62, pages 2144–2147, May 1989.
- [STMicroelectronics 14] STMicroelectronics. *Samsung et STMicroelectronics signent un accord stratégique pour étendre l'utilisation de la technologie FD-SOI en technologie 28 nm*. Press release, STMicroelectronics' press release, May 2014.
- [Swope 82] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens & K. R. Wilson. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters*. The Journal of Chemical Physics, vol. 76, no. 1, pages 637–649, 1982.
- [Szabó 94] A. Szabó, P. D. Farrall & T. Engel. *Reactions of chlorine with Si(100) and Si(111) : adsorption and desorption kinetics*. Surface Science, vol. 312, no. 3, pages 284 – 300, 1994.
- [Tachi 86] S. Tachi & S. Okudaira. *Chemical sputtering of silicon by F^+ , Cl^+ , and Br^+ ions : Reactive spot model for reactive ion etching*. Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 4, no. 2, pages 459–467, 1986.
- [Tan 06] M. Tan & D. Jones. *Chartered Expands Foundry Market Access to IBM's 90nm SOI Technology ; Licensing Agreement with IBM Enables Chartered to Extend 90nm SOI Market Availability*. Rapport technique, Business Wire, April 2006.
- [Tanaka 00] J. Tanaka, C. F. Abrams & D. B. Graves. *New C-F interatomic potential for molecular dynamics simulation of fluorocarbon film formation*. Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 18, no. 3, pages 938–945, 2000.
- [Tersoff 88] J. Tersoff. *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*. Phys. Rev. B, vol. 38, pages 9902–9905, Nov 1988.
- [Tersoff 89] J. Tersoff. *Modeling solid-state chemistry : Interatomic potentials for multicomponent systems*. Phys. Rev. B, vol. 39, pages 5566–5568, Mar 1989.
- [Tolman 38] R. Tolman. *The principles of statistical mechanics*. Dover Pubns, 1938.

- [Tuda 01] M. Tuda, K. Shintani & J. Tanimura. *Study of plasma-surface interactions during overetch of polycrystalline silicon gate etching with high-density HBr/O₂ plasmas*. Applied Physics Letters, vol. 79, no. 16, pages 2535–2537, 2001.
- [Vach 06] H. Vach, Q. Brulin, N. Chaâbane, T. Novikova, P. R. i Cabarrocas, B. Kalache, K. Hassouni, S. Botti & L. Reining. *Growth dynamics of hydrogenated silicon nanoparticles under realistic conditions of a plasma reactor*. Computational Materials Science, vol. 35, no. 3, pages 216 – 222, 2006. Proceedings of the 4th International Conference on the Theory of Atomic and Molecular Clusters (TAMC-IV) The 4th International Conference on the Theory of Atomic and Molecular Clusters.
- [Vallier 99] L. Vallier, L. Desvoivres, M. Bonvalot & O. Joubert. *Thin gate oxide behavior during plasma patterning of silicon gates*. Applied Physics Letters, vol. 75, no. 8, pages 1069–1070, 1999.
- [Vitale 01] S. A. Vitale, H. Chae & H. H. Sawin. *Silicon etching yields in F₂, Cl₂, Br₂, and HBr high density plasmas*. Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 19, no. 5, pages 2197–2206, 2001.
- [Vitale 03] S. A. Vitale & B. A. Smith. *Reduction of silicon recess caused by plasma oxidation during high-density plasma polysilicon gate etching*. Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 21, no. 5, pages 2205–2211, 2003.
- [Walch 02] S. P. Walch. *Computed energetics for etching of the Si(100) surface by F and Cl atoms*. Surface Science, vol. 496, no. 3, pages 271 – 286, 2002.
- [Weakliem 92] P. Weakliem, C. Wu & E. Carter. *First-principles-derived dynamics of a surface reaction : Fluorine etching of Si(100)*. Phys. Rev. Lett., vol. 69, pages 200–203, Jul 1992.
- [Weber 90] T. A. Weber & F. H. Stillinger. *Dynamical branching during fluorination of the dimerized Si(100) surface : A molecular dynamics study*. The Journal of Chemical Physics, vol. 92, no. 10, pages 6239–6245, 1990.
- [Wei 84] C.-C. Wei & T.-P. Ma. *Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation*. Applied Physics Letters, vol. 45, no. 8, pages 900–902, 1984.
- [Wilk 01] G. D. Wilk, R. M. Wallace & J. M. Anthony. *High-k gate dielectrics : Current status and materials properties considerations*. Journal of Applied Physics, vol. 89, no. 10, pages 5243–5275, 2001.
- [Winters 92] H. F. Winters & J. Coburn. *Surface science aspects of etching reactions*. Surface Science Reports, vol. 14, no. 4-6, pages 162–269, 1992.
- [Yamamoto 93] J. Yamamoto, T. Kawasaki, H. Sakaue, S. Shingubara & Y. Horiike. *Digital etching study and fabrication of fine Si lines and dots*. Thin Solid Films, vol. 225, no. 1-2, pages 124 – 129, 1993.

-
- [Yokozawa 96] A. Yokozawa, H. Ohtake & S. Samukawa. *Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in Cl 2*. Japanese Journal of Applied Physics, vol. 35, no. 4S, page 2433, 1996.
- [Ziegler 85] J. F. Ziegler, J. Biersack & U. Littmark. The stopping and range of ions in solids, volume 1. New York, 1985.

Résumé

Ce travail de thèse aborde le problème de la gravure de matériaux ultraminces pour la réalisation de nouvelles générations de transistors (FDSOI, FinFET) dans les dispositifs nanoélectroniques avancés. Ces transistors doivent être gravés avec une précision nanométrique pour ne pas endommager les propriétés électroniques des couches actives. Afin d'atteindre une telle précision, les dommages surfaciques et l'épaisseur des couches réactives formées lors de l'exposition plasma doivent être maintenus en-deçà du nanomètre, véritable défi auquel les plasmas ICP continus ne sont plus à même de répondre. Pour assister le développement de nouveaux procédés de gravure, des simulations de dynamique moléculaire ont été développées afin d'étudier l'influence de nouvelles technologies plasma (plasmas pulsés, plasma basse T_e , gaz pulsés) sur les interactions entre silicium et plasmas chlorés. Les simulations montrent que l'énergie ionique (E_{ion}) est le paramètre numéro un pour contrôler la gravure de couches de Si ultraminces, une diminution de l'énergie réduisant à la fois l'épaisseur de couche endommagée $SiCl_x$ et le taux de gravure. Le rapport du flux de neutres sur flux d'ions (Γ) est le 2nd paramètre clé : son augmentation entraîne une diminution sensible l'épaisseur de couche perturbée tout en augmentant le taux de gravure. Quantitativement, cette étude montre que des plasmas caractérisés par de faibles énergies ioniques (< 15 eV) ou des rapports Γ importants (≥ 1000) permettent d'obtenir des couches réactives d'épaisseur sub-nanométrique (cf. plasmas basse T_e ou synchronisés pulsés). En mode « bias pulsé », les simulations montrent que pour une valeur V_{bias} donnée, pulser le *bias* permet de diminuer à la fois l'épaisseur de couche réactive et le taux de gravure. Cet effet est d'autant plus marqué que le rapport de cycle *DC* est faible, ce qui élargit la fenêtre des paramètres opératoires. Pour contrôler la gravure, une autre solution pourrait consister à contrôler l'épaisseur des couches réactives de manière dynamique. Inspiré de l'ALE (Atomic Layer Etching), ce nouveau concept consiste à pulser rapidement et alternativement différents gaz pour décomposer le procédé de gravure en cycles répétitifs de deux étapes plasma distinctes. La 1^{re} étape vise à limiter la formation de la couche mixte à 1 nm d'épaisseur dans un plasma réactif (Cl_2) en optimisant le temps d'injection du gaz ; la 2^{de} étape vise à graver la couche ainsi formée dans un plasma de gaz rare (Ar, Xe) sans endommager le matériau sous-jacent. Nos simulations confirment la faisabilité et la répétabilité d'un tel concept.

Abstract

This thesis focuses on technological challenges associated with the etching of ultrathin materials used for new generations of transistors (FDSOI, FinFET) in advanced nanoelectronics devices. These transistors must be etched with a nanometric precision in order to preserve the electronic properties of active layers. To reach such a precision, plasma-induced damage and reactive layers thicknesses formed during the etch must remain below 1 nm, a challenge which cannot be addressed by continuous-waves ICP plasmas. To assist the development of new etching processes, molecular dynamics simulations have been developed to study the influence of new plasma technologies (pulsed plasmas, low- T_e plasmas, gas pulsing) on interactions between silicon and chlorine plasmas. Simulations show that the key parameter to control the etching of ultrathin Si layers is the ion energy (E_{ion}), which lowers both the $SiCl_x$ damaged layer thickness and the etch rate when it is decreased. The neutral-to-ion flux ratio (Γ) is the second key parameter : its increase strongly reduces the reactive layer thickness while the etch rate grows. Quantitatively, this study shows that plasmas with low ion energies (< 15 eV) and high Γ ratios (≥ 1000) allow to obtain sub-nanometer thick reactive layers (cf. low- T_e or synchronized pulsed plasmas). In « pulsed bias » mode, simulations show that for a given V_{bias} value, pulsing the *bias* decreases both the reactive layer thickness and the etch rate. This effect is stronger at low duty cycle *DC*, which can improve the control of the etching process. To control the etching of ultrathin films, another solution may be to control dynamically the reactive layers formation. Inspired from ALE (Atomic Layer Etching) principle, this new concept consists in pulsing quickly and alternatively several gases to divide the etching process into repetitive cycles of two distinct plasma steps. The first step aims to limit the mixed layer formation at 1nm in a reactive (Cl_2) plasma by optimizing the gas injection time ; the 2nd step aims to remove the so-formed layer in a noble gas plasma (Ar, Xe) without damaging the material below. Our simulations confirm the feasibility and the repeatability of such a concept.