

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Florian PINZAN

Thèse dirigée par **Emilie DESPIAU-PUJO, Maitre de conférences, Université Grenoble Alpes**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique**
dans l'**École Doctorale Electronique Electrotechnique Automatique & Traitement du Signal**

Simulation atomistique pour procédés de gravure plasma avancés : Application à la gravure ONO des produits mémoires Flash

Thèse soutenue publiquement le **21 Mai 2021**,
devant le jury composé de :

M., Pascal, CHABERT

Directeur de recherche, CNRS Palaiseau, Président

M., Christophe, CARDINAUD

Directeur de recherche, CNRS Nantes, Rapporteur

M., Thomas, TILLOCHER

Maitre de conférences, Université d'Orléans, Rapporteur

M., Khaled, HASSOUNI

Professeur des universités, Université Paris-Nord, Membre



Sommaire

Introduction générale et contexte de l'étude p.1

1.1	Introduction à la microélectronique et aux mémoires Flash	1
1.1.1	Les bases de la microélectronique	1
1.1.2	Les mémoires Flash	4
1.2	La couche ONO des mémoires Flash	12
1.2.1	Rôle et problématique de la couche ONO	12
1.2.2	Structure de la couche ONO	13
1.3	La gravure plasma	16
1.3.1	Les plasmas radiofréquence basse pression	16
1.3.2	La gravure plasma en microélectronique	23
1.3.3	Les alternatives à la gravure plasma classique	26
1.3.4	Gravure de la couche ONO	33
1.4	Le procédé Smart-Etch	36
1.5	Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	38
1.5.1	La simulation numérique comme aide au développement ?	38
1.5.2	Plan du manuscrit	40

Dynamique Moléculaire p.45

2.1	Principes de base de la dynamique moléculaire	45
2.1.1	Description du mouvement atomique	45
2.1.2	Interaction et potentiel interatomique	46
2.1.3	De Lennard Jones aux potentiels à n-corps	48
2.1.4	L'intégration numérique	50
2.1.5	La physique statistique	51
2.2	Application de la MD aux interactions plasma-surface	51
2.2.1	Modélisation des impacts ioniques	51
2.2.2	Cellule et conditions périodiques aux limites	53
2.2.3	Échelles de temps mis en jeu	54
2.2.4	Thermalisation	56
2.2.5	Gestion des produits de gravure	57
2.3	Modélisation des interactions Si-O-N-H et Si-O-N-He	58
2.3.1	Description du potentiel ZRL	58
2.3.2	Modélisation des substrats de SiO ₂ , Si ₃ N ₄ et ONO	58
2.3.3	Spécificités liées à la simulation d'impacts d'ions légers	61
2.3.4	Paramètres d'entrée : nature, énergie et dose ioniques	62
2.3.5	Paramètres de sortie : modification structurale/chimique des substrats et pulvérisation	65
2.4	Conclusion	68

Dispositif expérimental p.73

3.1 Méthode de caractérisation des couches modifiées	73
3.1.1 Détermination de la profondeur modifiée	73
3.1.2 Détermination de la sélectivité	74
3.2 Implantation ionique en plasma hélium et hydrogène	75
3.2.1 Le réacteur ICP	75
3.2.2 Conditions opératoires	76
3.3 Retrait de la couche modifiée	78
3.3.1 Le bain HF : Raider 4B	78
3.3.2 Concentration adaptée	79
3.4 Mesure de l'épaisseur	80
3.4.1 L'ellipsomètre : Rudolph 300	80
3.4.2 Méthode éllispométrique	81
3.5 Conclusion	82

Implantation d'ions He⁺ sur α -SiO₂ p.84

4.1 Motivations et objectifs de l'étude	84
4.2 Procédures et optimisation des paramètres numériques	86
4.3 Influence de la dose ionique sur l'implantation	88
4.4 Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire	90
4.5 Influence de l'énergie ionique sur la modification des substrats	92
4.5.1 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation	92
4.5.2 Mesures expérimentales	93
4.5.3 Comparaison avec l'expérience et SRIM	95
4.6 Influence de l'énergie ionique sur la modification des substrats	97
4.6.1 Principe de l'étude	97
4.6.2 Méthodologie et paramètres de simulation	99
4.6.3 Impact de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion et d'éjection.	100
4.6.4 Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs	102
4.6.5 Dommages et modification des flancs	107
4.7 Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO	109
4.7.1 Profondeur d'implantation	109
4.7.2 Taux de pulvérisation	110
4.7.3 Structure à l'état stationnaire	111
4.8 Conclusion	114

Implantation d'ions H_x⁺ sur α -SiO₂ p.119

5.1 Motivations et objectifs de l'étude	119
5.2 Procédures et paramètres numériques	121
5.2.1 Études statistiques préalables	121

SOMMAIRE

5.2.2	Paramètres de simulation	122
5.3	Influence de la dose ionique sur l'implantation	123
5.4	Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire	124
5.5	Influence de l'énergie et de la nature ionique sur la modification des substrats ..	126
5.5.1	Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation	126
5.5.2	Influence de l'énergie ionique sur le taux de gravure	127
5.5.3	Influence de la nature ionique sur la profondeur d'implantation	129
5.5.4	Mesures expérimentales	129
5.5.5	Comparaison avec l'expérience et SRIM	131
5.6	Influence de l'angle d'incidence	132
5.6.1	Principe de l'étude et paramètres de simulation	132
5.6.2	Impact de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion et d'éjection ionique	133
5.6.3	Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs ..	135
5.6.4	Domages et modification des flancs	139
5.7	Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO.	142
5.7.1	Profondeur d'implantation	142
5.7.2	Taux de gravure	143
5.8	Conclusion	144

Implantation d'ions He⁺ et H_x⁺ dans la couche ONO **p.149**

6.1	Motivations et objectifs de l'étude	148
6.2	Caractérisation de la couche ONO avant implantation	149
6.2.1	Nature des interfaces	149
6.3	Procédure et paramètres numériques	151
6.3.1	Paramètres de simulations	151
6.4	Implantation par les ions He⁺	152
6.4.1	Influence de la dose ionique sur l'implantation	152
6.4.2	Structure et composition à l'état stationnaire	153
6.4.3	Influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée	155
6.4.4	Influence de l'énergie ionique sur la gravure	156
6.5	Implantation par les ions H_x⁺	157
6.5.1	Influence de la dose ionique sur l'implantation	157
6.5.2	Structure et composition à l'état stationnaire	157
6.5.3	Influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée	160
6.5.4	Influence de l'énergie ionique sur la gravure	161
6.6	Conclusion	162

Conclusion générale **p.165**

Chapitre 1

Introduction générale et contexte de l'étude

Sommaire

1.1	Introduction à la microélectronique et aux mémoires Flash	1
1.1.1	Les bases de la microélectronique	1
1.1.2	Les mémoires Flash	4
1.2	La couche ONO des mémoires Flash	12
1.2.1	Rôle et problématique de la couche ONO	12
1.2.2	Structure de la couche ONO	13
1.3	La gravure plasma	16
1.3.1	Les plasmas radiofréquence basse pression	16
1.3.2	La gravure plasma en microélectronique	23
1.3.3	Les alternatives à la gravure plasma classique	26
1.3.4	Gravure de la couche ONO	33
1.4	Le procédé Smart-Etch	36
1.5	Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	38
1.5.1	La simulation numérique comme aide au développement ?	38
1.5.2	Plan du manuscrit	40

1.1 Introduction à la microélectronique et aux mémoires Flash

1.1.1 Les bases de la microélectronique

a) Le transistor

La microélectronique est indissociable de sa brique élémentaire : le transistor. Cette partie est destinée à décrire simplement le fonctionnement électrique du transistor sans entrer dans les détails de son histoire et de son développement, approfondis dans la section suivante. Plus précisément, le type de transistor décrit ici sera le *Metal-Oxide-Semiconductor FET* ou MOSFET, représentant aujourd'hui 99.9% des transistors dans le monde [Laws 2018].

Le MOSFET permet de commuter le courant : il laisse passer ou non le courant entre deux électrodes en fonction de la tension appliquée sur une troisième électrode. Electriquement parlant, le MOSFET peut donc être assimilé à un interrupteur même si en pratique on se rapproche plus d'une résistance variable, le flux d'électron ne se comportant pas de manière binaire.

Un MOSFET comporte donc trois électrodes, retrouvées sur la Figure 1 :

- La source : Analogue à la cathode et connectée à la source d'alimentation
- Le drain : Analogue à l'anode et connecté au circuit à commuter. La lecture et interprétation du courant de sortie ne sera d'ailleurs pas détaillée dans cette partie afin de ne pas faire de redite avec la section 1.1.2.c qui traitera du même phénomène dans les mémoires Flash.
- La grille de contrôle : Dont la tension entre cette dernière et le substrat (ou la source, les deux étant généralement reliés), contrôle le nombre de porteurs de charge circulant de la source vers le drain ; zone appelée canal.

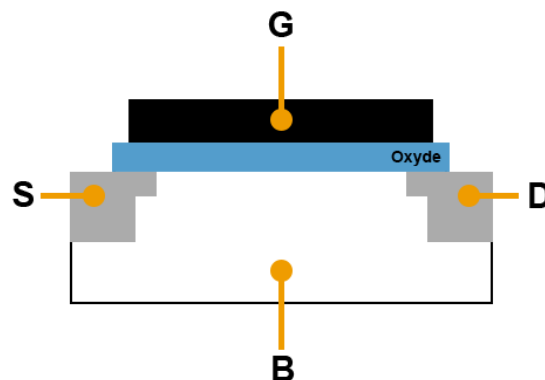


Figure 1- Schéma général d'un MOSFET montrant la grille de contrôle (G), la source (S), le drain (D) et le substrat, ou bulk en anglais (B).

On parle ici de *FET* ou Transistor à Effet de Champ en français, car la conductivité du canal est contrôlée par un champ électrique. En effet, le substrat est un matériau semi-conducteur (généralement du silicium) ayant subi un dopage de type N ou de type P et possédant donc respectivement un excédent d'électrons ou de trous. Dans le cas des MOSFET, la grille flottante, isolée du substrat par une couche d'oxyde, permet alors ou non le passage du courant en créant ou en éliminant le canal simplement par effet de champ.

Cette capacité des transistors à commuter le courant est à la base de l'électronique. En effet, associés les uns aux autres, ils permettent rapidement d'accéder à toutes les fonctions logiques sur

lesquelles reposent l'électronique analogique mais aussi numérique, puisque seulement deux transistors sont nécessaires à l'élaboration d'un inverseur de courant.

b) La Loi de Moore

Depuis 1947, date de l'apparition du premier transistor, la technologie de l'électronique n'a cessé d'évoluer, menant tout d'abord à la création du premier circuit intégré en 1958, puis à la miniaturisation toujours plus performante des composants discrets utilisés. En 1965, Gordon E. Moore, futur co-fondateur d'Intel, énonce une loi, portant son nom, qui postule le doublement du nombre de transistors présents sur les circuits intégrés tous les deux ans (voir Figure 2). En 1971, l'apparition du premier microprocesseur, le 4004 d'Intel, possédant 2300 transistors, confirme le caractère exponentiel de la miniaturisation. En effet, l'ENIAC, premier ordinateur entièrement électronique et mis en service en 1946, occupe à lui seul une surface de 167 m² alors que ce microprocesseur ne mesure pas plus de 10,62 mm² pour une puissance de calcul comparable [Intel 1971]. L'apparition de ce produit marque l'entrée dans l'ère de la microélectronique et amorce la démocratisation de l'informatique. L'apparition du premier ordinateur personnel, l'IBM-PC en 1981, doté d'un processeur à 29 000 transistors, ouvre la voie à de nombreux successeurs qui aujourd'hui possèdent jusqu'à près de 40 milliards de transistors [Broekhuijsen 2019].

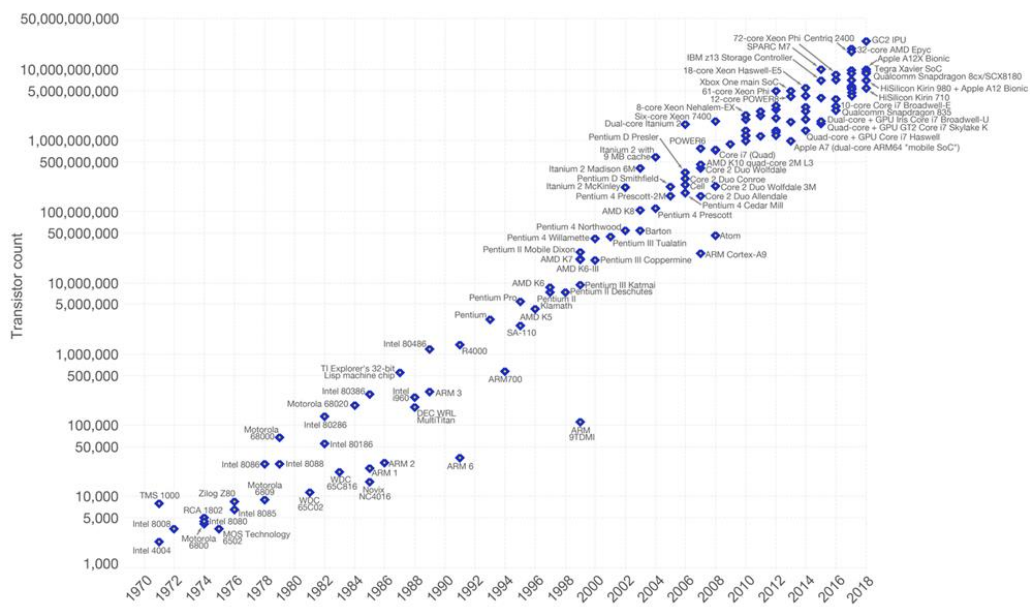


Figure 2- Loi de Moore de 1971 à 2018 : Nombre de transistor par microprocesseur [Roser 2020]

Du point de vue des ingénieurs, cette course à la miniaturisation se traduit par la nécessité de trouver et d'optimiser des procédés afin d'atteindre de nouvelles étapes technologiques.

c) Le marché du semi-conducteur

Les matériaux semi-conducteurs (silicium, germanium, etc.) ont une conductivité électrique intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Aujourd'hui, du fait de leur présence dans tout ce qui nous entoure, renforcée par l'Internet des objets, les circuits intégrés sur substrat semi-conducteur ou « puces » (processeurs, mémoires, capteurs), dont la brique élémentaire est le transistor, sont devenus incontournables. En 2018, le secteur de la communication représentait à lui seul 32.4 % du marché du semi-conducteur, faisant de ce dernier la première catégorie de produits issus de cette industrie [SIA 2019]. Toujours en 2018, les applications automobiles n'étaient pas en reste, avec 12% du marché [SIA 2019]. Déjà en 2013, certains constructeurs automobiles annonçaient des modèles intégrant jusqu'à 6000 puces électroniques [Audi 2013]. Allant de pair avec la sortie de véhicules embarquant de plus en plus de technologies et l'avènement du pilotage automatique, le nombre de circuits intégrés sur substrat semi-conducteur présents dans l'automobile ne peut aujourd'hui qu'augmenter. Malgré une baisse globale en 2019, le marché du semi-conducteur se porte d'ailleurs plutôt bien : 474 milliards de dollars de chiffre d'affaire estimés en 2018 quand certaines prévisions annoncent des chiffres pouvant aller jusqu'à 524 milliards de dollars d'ici 2023 [AlphaStreet 2019]. Ces données sont toutefois à relativiser, le marché des semi-conducteurs étant difficile à évaluer, les chiffres pouvant varier de dizaines de milliards de dollars en fonction des cabinets [Loukil 2019].

1.1.2 Les mémoires Flash

a) Définition et applications des mémoires Flash

Les mémoires sont une variété de circuits intégrés dédiées à la conservation de l'information numérique (programmes, données, etc.) et présentes dans de nombreux appareils électroniques. Ainsi, aux transistors MOSFET classiques cités précédemment peut s'ajouter la technologie *Flash*. Cette dernière est une version non-volatile du transistor dans le sens où l'information, à savoir la commutation du courant (analogue à un bit 0 ou 1), perdure même lorsque le dispositif est mis hors-tension. La Flash est bon marché, reprogrammable (l'information peut être effacée et réécrite) et rapide en lecture (moins en écriture). Très populaire au début des années 2000, cette technologie a été indispensable pour les applications nécessitant une sauvegarde de données et on la retrouve donc aujourd'hui dans de nombreux domaines : les téléphones portables, les clés USB, les Solid-State Drive (SSD), mais aussi le domaine de la télévision et enfin celui de l'automobile (voir Figure 3).

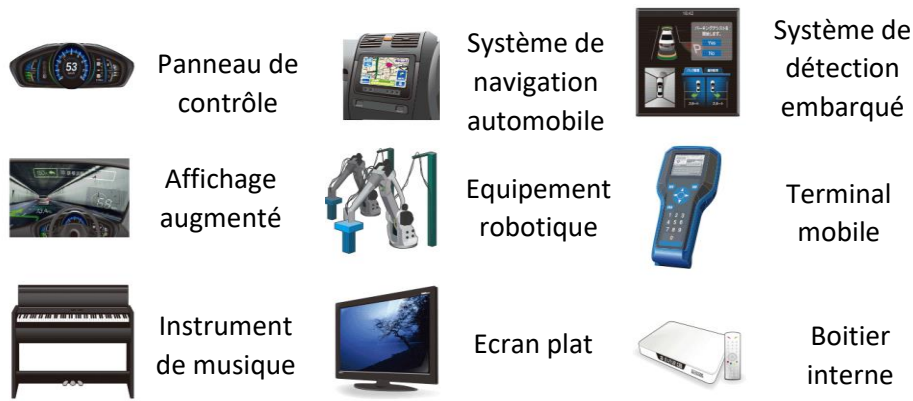


Figure 3- Liste non exhaustive des différents domaines d'application des mémoires Flash

b) Les grandes architectures

Les mémoires *Flash* se présentent sous deux architectures majeures, NOR et NAND (voir Figure 4), en référence aux portes logiques correspondantes. Les cellules de l'architecture NOR sont connectées en parallèles aux lignes de bit ce qui leur permet d'être lues et programmées individuellement. De leur côté, les cellules de l'architecture NAND sont connectées en série, les rendant impossible à programmer individuellement mais réduisant ainsi la place du circuit et donc les coûts. Au niveau des caractéristiques, les deux technologies diffèrent, l'architecture NAND étant notamment plus rapide dans les opérations d'écriture et d'effacement. Elle est particulièrement adaptée au stockage de grands fichiers, telles les données audio et vidéo, du fait de la plus faible surface occupée par ses cellules. Cela lui permet de stocker plus de données et d'avoir un coût par bit plus faible, ce qui la privilégie pour des applications telles que les cartes SD et les périphériques de stockage USB. De son côté, l'architecture NOR est plus adaptée aux données de tailles réduites et particulièrement au stockage de code. Plus rapide que la NAND dans la lecture, chacun de ses bits pouvant être programmé ou accédé individuellement, l'architecture NOR est adaptée à l'exécution de programmes bien qu'elle ne soit pas une RAM. Cette capacité d'exécution, appelée « *eXecute In Place* » (XIP), est l'un des prérequis pour pouvoir utiliser un type de mémoire dans des systèmes dits embarqués (de même qu'un faible courant de programmation et une bonne endurance). Les circuits embarqués, autonomes, disposent généralement d'une consommation limitée et surtout d'un espace restreint. Mixant différents types de mémoire avec des blocs logiques, ils présentent de nombreux avantages, tels qu'une meilleure résistance aux bruits parasites, mais aussi une vitesse de communication élevée entre les différents composants, ce qui est par exemple particulièrement important pour les applications « réactives » du milieu automobile, comme les airbags. Produite par

STMicroelectronics, nous nous intéresserons exclusivement à l'architecture NOR dans la suite de ce manuscrit, l'architecture NAND ayant été abandonnée en 2002 pour des raisons économiques.

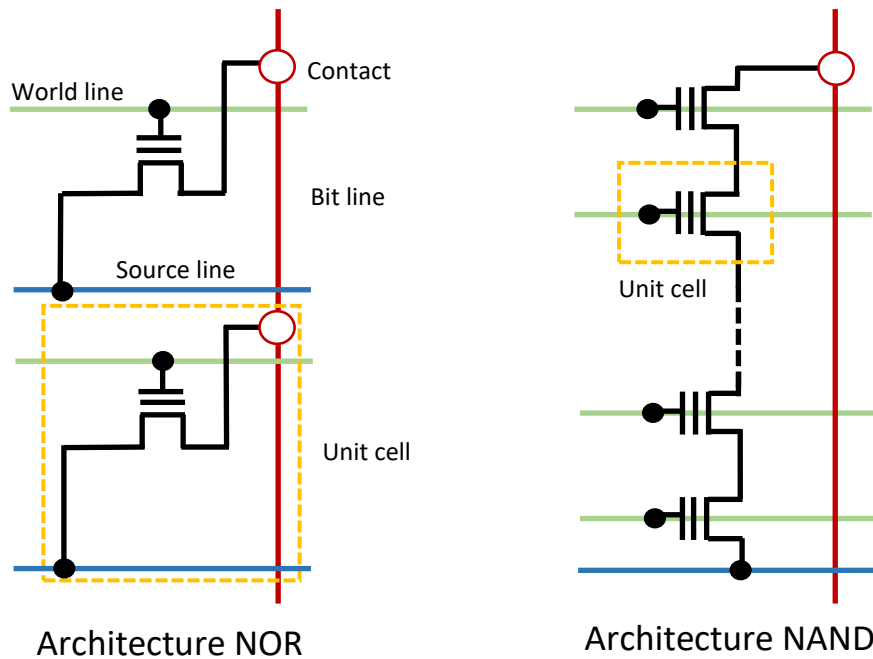


Figure 4- Les deux grands types d'architecture de la mémoire Flash

c) Structure et fonctionnement du transistor Flash

La mémoire Flash est basée sur l'architecture d'un transistor classique MOSFET tel que présenté dans la section 1.1.1. Toutefois, dans le but de sauvegarder l'information lors de la mise hors-tension du transistor, la Flash doit être capable d'émuler l'influence de la grille de contrôle (chargée ou non) lors de l'étape de lecture. Pour cela, une nouvelle grille, représentée sur la Figure 5, est ajoutée au transistor : la grille flottante. Cette dernière agit comme un puits de potentiel et sert à piéger des électrons. Parfaitement isolée du reste du circuit, la grille flottante est capable de retenir ces électrons, dont la présence permet d'émuler une grille de contrôle « allumée » et leur absence une grille « éteinte ». L'isolation de la grille flottante est primordiale dans le sens où les systèmes de stockage USB sont censés être capable de stocker une information durant 10 ans. Ainsi, la quantité d'électrons pouvant être « perdu » par an dans le cas d'un transistor flash chargé est extrêmement faible. L'isolation de la grille flottante vis-à-vis du substrat est donc assurée par une fine couche de SiO_2 (8 – 10 nm) appelée oxyde tunnel. Ce dernier isole la grille flottante ou laisse passer les électrons afin de la charger ou de la décharger, selon le type de fonctionnement de la cellule (i.e. selon les tensions appliquées aux différents contacts). La grille flottante est par ailleurs isolée de la grille de contrôle par une seconde couche : la couche ONO interpoly-diélectrique. Cette dernière constitue le sujet d'étude de cette thèse et sera donc discutée plus en détail ultérieurement.

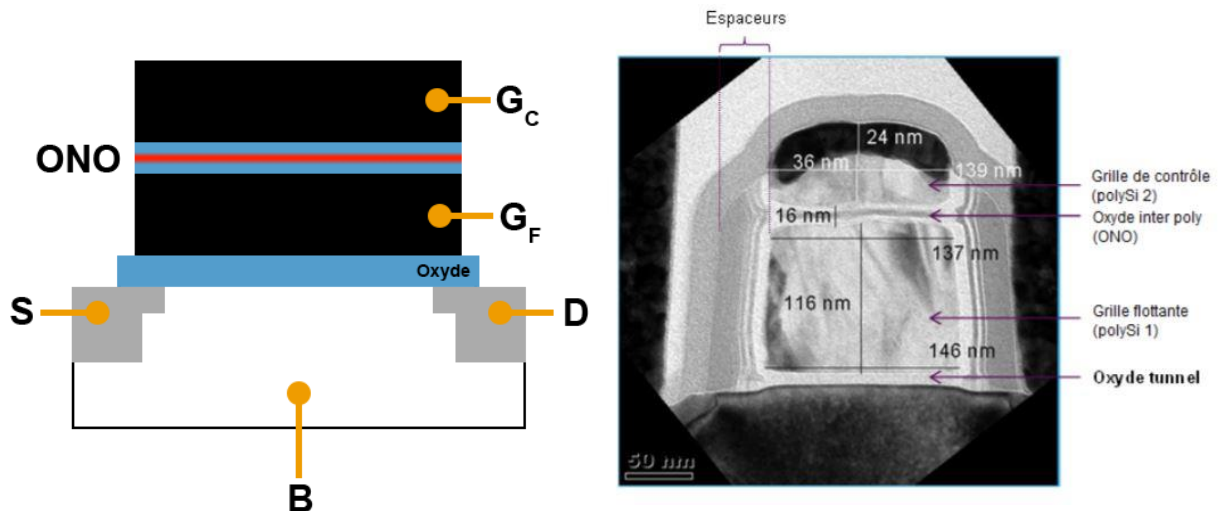


Figure 5- A gauche, Schéma d'une mémoire Flash montrant la grille de contrôle (G_c), la source (S), le drain (D), le substrat (B), la grille flottante (G_f) et la triple couche ONO, sujet d'étude de cette thèse. A droite, coupe TEM d'une cellule Flash.

La suite de cette partie sera employée à décrire les différents modes de fonctionnement du transistor Flash et les différents phénomènes physiques mis en jeu dans ces derniers :

- *Mode écriture*

L'action d'écriture d'une mémoire Flash consiste à injecter des électrons dans la grille flottante, qu'on considère à l'état initial comme étant déchargée, c'est-à-dire exempte d'électron. Cette opération nécessite de faire passer les électrons à travers l'oxyde par effet tunnel (d'où le nom de ce dernier). Deux phénomènes sont ici mis en jeu : l'effet *Fowler-Nordheim* et les électrons chauds. Il est par ailleurs intéressant de noter que ces deux phénomènes ont été étudiés de nombreuses fois dans le cas des transistors MOS dans le but d'éviter des effets de dégradations indésirables [Balland 1985, Kato 1990] et qu'ils sont dans le cas des mémoires Flash au contraire exploités afin d'obtenir des mécanismes d'écriture et d'effacement efficaces.

Effet Fowler-Nordheim

La mécanique quantique nous apprend, grâce à la dualité onde-corpuscule, qu'un électron peut être vu à la fois comme une particule et comme une onde. Cette onde peut se déplacer dans un milieu tant qu'elle ne rencontre pas une barrière de potentiel, telle que l'oxyde tunnel dans notre cas. Toutefois, l'onde n'est pas stoppée nette à la rencontre de la barrière mais la pénètre, son énergie décroissant de façon exponentielle. Dans le cas d'une barrière suffisamment fine, par exemple si elle est déformée (par l'application d'une large tension entre la grille et le substrat), l'électron a alors une probabilité non-nulle de traverser la barrière de potentiel par effet tunnel.

En effet, selon Born [Born 1926], la fonction $\Psi(x,t)$, servant à décrire une particule considérée comme une onde, est reliée à la densité de probabilité P de trouver cette particule en x au temps t :

$$P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 \quad (1.1)$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps nous permet de décrire cette fonction d'onde :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \Psi(x, t) \quad (1.2)$$

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 105457.10^{-37} \text{ J.s}$, ∇^2 est le Laplacien, m la masse de la particule et $V(x)$ son énergie potentielle en x . Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$E\Psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \Psi(x) \quad (1.3)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + [E - V(x)] \Psi(x) = 0 \quad (1.4)$$

Où E représente l'énergie de notre électron, dans ce cas inférieure au potentiel V_0 de la barrière. Le problème peut-être schématisé comme représenté dans la Figure 6, où la particule se dirige dans le sens des x croissant depuis $x < 0$.

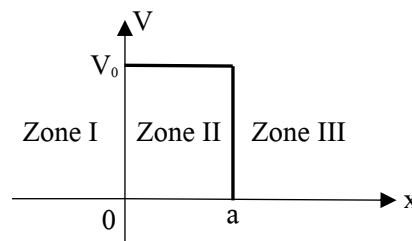


Figure 6- Barrière de potentiel V_0 , impliquée dans l'effet tunnel.

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, en fonction des différentes zones, donne :

- Zone I : $\Psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ en posant $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$
- Zone III : $\Psi_{III}(x) = E_0e^{ikx} + Fe^{-ikx} = E_0e^{ikx}$

On pose $Fe^{-ikx} = 0$ car on considère ici qu'aucun électron ne se déplace dans le sens des x décroissants.

- Zone II : $\Psi_{II}(x) = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}$ où $\kappa^2 = \frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}$

En imposant la continuité de Ψ et $\frac{d\Psi}{dx}$ en $x = 0$, on obtient :

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \Rightarrow A + B = C + D \quad (1.5.1)$$

$$\frac{d\Psi_I(0)}{dx} = \frac{d\Psi_{II}(0)}{dx} \Rightarrow ik(A - B) = \kappa(C - D) \quad (1.5.2)$$

Et en $x = a$:

$$\Psi_{III}(a) = \Psi_{II}(a) \Rightarrow E_0 e^{ika} = De^{\kappa a} + Ce^{-\kappa a} \quad (1.6.1)$$

$$\frac{d\Psi_{III}(a)}{dx} = \frac{d\Psi_{II}(a)}{dx} \Rightarrow ikE_0 e^{ika} = \kappa De^{\kappa a} - \kappa Ce^{-\kappa a} \quad (1.6.2)$$

En résolvant le système constitué des quatre équations précédentes, on trouve :

$$4ik\kappa A = \{(\kappa + ik)^2 e^{-\kappa a} - (\kappa - ik)^2 e^{\kappa a}\} E_0 e^{ika} \quad (1.7)$$

E_0 représentant la probabilité de trouver la particule dans la zone III et A celle d'une particule allant dans le sens des x croissants, on peut poser $T = \left| \frac{E_0}{A} \right|^2$, le coefficient de transmission de la zone I à III à travers la barrière de potentiel.

$$T = \left\{ 1 + \frac{[e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}]^2}{16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right)} \right\}^{-1} \quad (1.8)$$

Cette relation met en évidence l'importance de la largeur a dans le phénomène qui nous intéresse. En effet, pour obtenir un T grand, et donc une probabilité plus importante qu'un électron puisse traverser la barrière de potentiel par effet tunnel, $e^{\kappa a} - e^{-\kappa a}$ doit être petit, ce qui implique que a soit petit. Ainsi, on comprend mieux l'importance de la déformation de la barrière de potentiel, représentée dans la Figure 7.

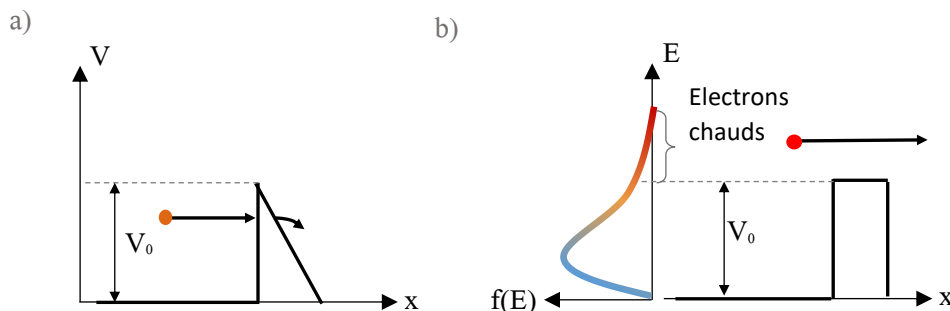


Figure 7- a) Effet tunnel Fowler-Nordheim : Triangularisation de la barrière de potentiel b) Distribution énergétique des électrons par rapport à la barrière de potentiel.

En pratique, on fait passer un courant électrique entre la source et le drain (5 V) tandis qu'on applique une tension plus élevée (9 V) à la grille de contrôle. L'effet *Fowler-Nordheim* est alors vérifié et on observe qu'une partie du flux d'électrons va être dévié et injecté directement dans la grille flottante.

Electrons chauds

Le second phénomène, qui semble être prédominant dans le cas de l'écriture, est lié au gain d'énergie des électrons voyageant de la source vers le drain, sous l'influence du champ électrique latéral. Lorsque le champ atteint une valeur supérieure à 100 kV.cm^{-1} [Laurent 1999], l'équilibre qui existait entre ce gain d'énergie et les pertes liées à la vibration du réseau est rompu. La distribution en énergie des électrons montre alors une queue constituée d'électrons très énergétiques : les électrons chauds. Ces derniers, représentés sur la Figure 7b, peuvent être injectés directement dans la grille flottante (voir Figure 8) grâce à leur énergie cinétique plus haute que la barrière de potentiel de l'oxyde. La grille flottante, une fois saturée par la combinaison de ces deux phénomènes, devient isolante et donc considérée comme un bit 0.

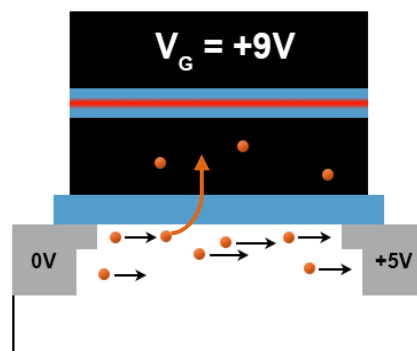


Figure 8- Injection d'un électron dans la grille flottante à travers l'oxyde tunnel.

Mode effacement

Le phénomène d'effacement d'une cellule consiste à utiliser l'effet *Fowler-Nordheim* afin de faire passer les électrons dans le sens opposé à celui de l'écriture en appliquant une tension négative (-9 V) sur la grille de contrôle et une tension positive (9 V) sur la source et sur le substrat (voir Figure 9). L'architecture NOR ne permet pas l'effacement d'une cellule unique mais au minimum celle d'un bloc. En pratique, l'effacement se fait par secteur. Par ailleurs, les mémoires *Flash* sont soumises à des tests de cyclage afin de vérifier leur endurance, à savoir la variation de leurs tensions de seuil d'écriture

et d'effacement en fonction du nombre de cycles de programmation subis. En effet, des phénomènes parasites viennent peu à peu dégrader les vitesses d'écriture de la cellule.

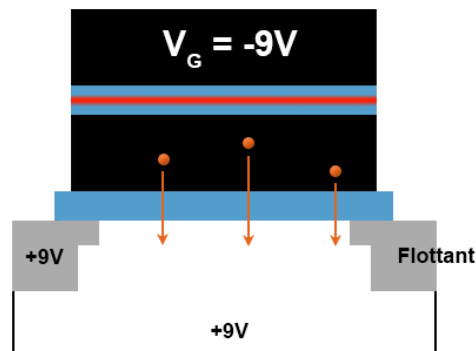


Figure 9- Injection des électrons vers le substrat à travers l'oxyde tunnel.

- Mode lecture

L'état de la grille flottante peut être déterminé par la mesure de la tension de seuil du transistor. Une manière simple d'effectuer cette mesure est de lire le courant passant entre la source et le drain lors de l'application de tensions respectives de 0 et 0.5 V sur ces derniers, et une tension de 5 V sur la grille de contrôle. Comme illustré dans la Figure 10a, si la grille flottante est exempte d'électron, les électrons présents dans le substrat seront attirés vers cette dernière. Massés à l'interface de l'oxyde tunnel isolant, ils favoriseront la conduction du courant de la source jusqu'au drain.

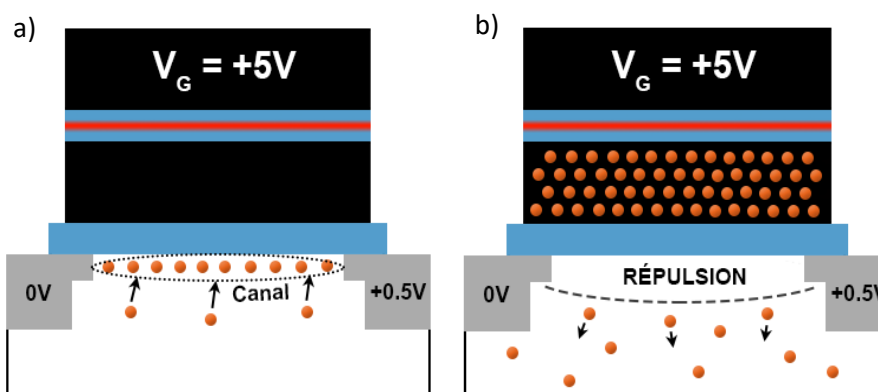


Figure 10- a) Grille flottante déchargée attirant les électrons, créant ainsi le canal nécessaire au passage du courant b) Grille flottante chargée ayant un effet de répulsion sur les électrons du substrat ; pas de conduction dans ce cas.

A l'inverse, si la grille flottante est chargée, le nombre important d'électrons va avoir un effet répulsif sur les électrons des paires électrons-trous du substrat (voir Figure 10b). On assiste à un décalage ΔV_{th} de la tension de seuil du transistor en fonction de Q_{GF} , la charge de la grille flottante et de C_{GC} , la capacité grille de contrôle/grille flottante :

$$\Delta V_{th} = -\frac{Q_{GF}}{C_{GC}} \quad (1.9)$$

En choisissant judicieusement, cette différence de tension de seuil permet d'appliquer une tension $V_{GC-Lecture}$ sur la grille de contrôle de manière à récupérer un courant élevé entre la source et le drain dans le cas d'une grille déchargée, et un courant nul dans le cas où cette dernière serait chargée (voir Figure 11).

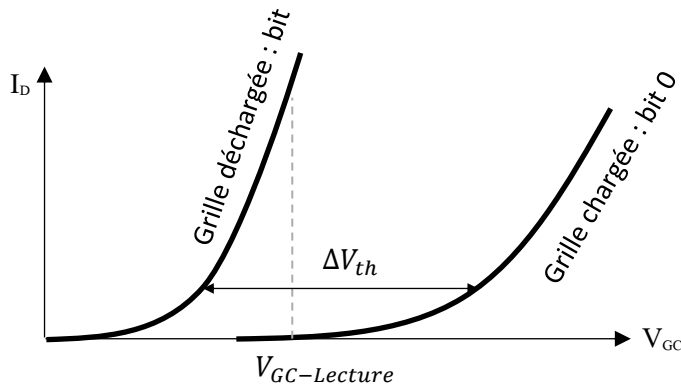


Figure 11- Profil de lecture en fonction de l'état chargé ou déchargé de la grille flottante

1.2 La couche ONO des mémoires Flash

1.2.1 Rôle et problématique de la couche ONO

Comme expliqué précédemment, une fois la grille flottante des mémoires Flash chargée, il est impératif de pouvoir garder les électrons injectés en son sein le plus longtemps possible. La grille flottante se doit donc d'être isolée du reste du circuit et ce de manière optimale. La couche ONO est placée entre la grille flottante et la grille de contrôle à cet effet. A titre indicatif, lors de la charge de la grille de contrôle, environ 2000 électrons sont piégés dans la grille flottante. Les constructeurs, tels que STMicroelectronics, s'engagent à fournir un produit capable d'assurer l'intégrité des données durant dix ans à partir de la programmation d'une cellule. Cette durée implique que le courant de fuite (i.e. le nombre d'électrons perdus sur ce laps de temps) soit extrêmement faible, de l'ordre de cinq électrons par an tout au plus. Passé cette limite, le décalage ΔV_{th} entre la grille chargée et déchargée pourrait varier de plus d'un volt, rendant impossible la lecture pour une tension de lecture $V_{GC-Lecture}$ donnée. Toutefois, on ne peut pas simplement déposer une épaisse couche isolante car le mode d'écriture de la Flash nécessite un couplage entre les deux grilles. La couche ONO doit donc répondre à un double besoin :

- Une isolation parfaite
- Permettre le meilleur couplage capacitif possible

L'avantage d'un couplage fort est la possibilité de réduire les tensions nécessaires à la programmation de la cellule. L'utilité réelle d'une telle tension prend tout son sens dans la description d'une des applications possibles des mémoires flash : les applications embarquées. Les puces électroniques présentes dans les cartes de paiement *sans contact*, en sont un bon exemple. En effet, la carte en question ne possède pas de pile ou d'alimentation interne et est obligée de stocker un maximum de courant dans des condensateurs lors du temps court que dure le contact. L'énergie disponible aux opérations de la puce et des mémoires est donc très limitée et on comprend aisément que toute réduction des courants de fonctionnement est la bienvenue.

1.2.2 Structure de la couche ONO

a) Structure globale et choix des matériaux

La couche ONO mesure 12 nm d'épaisseur et tient son nom des trois matériaux qui la composent (voir Figure 5) :

- Une couche supérieure de SiO_2
- Une couche centrale de Si_3N_4
- Une couche inférieure de SiO_2

Le choix de ces matériaux et l'épaisseur de la couche est un problème complexe. L'impossibilité d'une simple mise à l'échelle de l'épaisseur à chaque diminution de nœud technologique en est un bon exemple. L'explication tient dans le double rôle que doit assurer cette couche et peut être comprise par la démonstration suivante.

Définissons C_{ONO} , la capacité entre la grille de contrôle et la grille flottante et $C_{CIRCUIT}$, la capacité entre la grille flottante et le reste du circuit, égale à :

$$C_{CIRCUIT} = C_{OXYDE} + C_{SOURCE} + C_{DRAIN} + C_{SUBSTRAT}$$

Que l'on peut approximer par :

$$C_{CIRCUIT} \approx C_{OXYDE}$$

dans le cas où la source et le substrat sont à la masse et où la tension du drain est faible.

On peut donc dès lors exprimer C_{TOTAL} , la capacité totale du transistor comme :

$$C_{TOTAL} = C_{ONO} + C_{OXYDE}$$

On peut alors faire ici apparaître le coefficient de couplage entre la grille de contrôle et la grille flottante, α , comme étant :

$$\alpha = \frac{C_{ONO}}{C_{TOTAL}} = \frac{C_{ONO}}{C_{ONO} + C_{OXYDE}} \quad (1.10)$$

Ainsi, pour avoir le meilleur coefficient de couplage possible, soit $\alpha \approx 1$ (en pratique on approche plutôt de $\alpha \approx 0,6 - 0,7$), il faut que C_{ONO} soit le plus élevé possible par rapport à C_{OXYDE} . Or on sait que la capacité C d'un diélectrique s'exprime comme étant :

$$C = \varepsilon \frac{S}{e} \quad (1.11)$$

Où ε est la permittivité du diélectrique, S la surface des armatures en regard et e la distance entre les deux armatures (soit ici l'épaisseur de la couche). La seule caractéristique intervenant ici dans le choix des matériaux isolants est donc la permittivité (ou constante diélectrique), qui peut être notée ε ou K , et qui représente la capacité d'un matériau à permettre un couplage capacitif. Au vu de l'expression précédente, il apparait clairement que pour pouvoir garder une épaisseur e suffisamment importante (afin d'éviter la fuite des électrons), cette dernière doit être compensée par une permittivité élevée. Ainsi, le fait que le nitrure de silicium (Si_3N_4) possède une permittivité plus élevée que celle du dioxyde de silicium (SiO_2) explique son utilisation (voir Figure 12). En effet, une simple couche de SiO_2 ne permettrait pas à C_{ONO} d'être supérieur à C_{OXYDE} et le coefficient de couplage α stagnerait aux alentours de 0.5 (pour une couche ONO et un oxyde d'épaisseur comparable).

Material	Dielectric constant
SiO_2 (silicon di oxide)	3.5–4.5, 3.9
Al_2O_3 (aluminium oxide)	8.5–9
Si_3N_4 (silicon nitride)	6.2
HfO_2 (hafnium oxide)	22, 25
MgO (magnesium oxide)	9.8
ZrO_2 (zirconium dioxide)	25, 17.5
TiO_2 (titanium dioxide)	80–100
Ta_2O_3 (tantalum pentoxide)	26

Figure 12-Table des constantes diélectriques, ou permittivité, en fonction des matériaux [Kumar 2014]

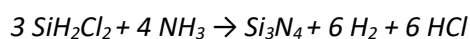
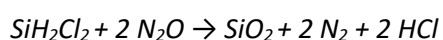
Les autres avantages des deux matériaux choisis sont les suivants :

SiO_2	Si_3N_4
<ul style="list-style-type: none"> • Excellent isolant. • Faible densité de défauts à l'interface avec le silicium (soit la grille flottante et le substrat). • Excellente résistance au stress électrique lors de l'utilisation du transistor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Matériau plus dense et sans micro-canaux, empêchant donc la diffusion de l'oxygène [Baklanov 2007]. • Permet d'empêcher les courants de fuite grâce au piégeage des charges [Baklanov 2007]

Il existe bien sur des matériaux possédant des constantes diélectriques encore plus élevées que celle du nitrure de silicium, appelés matériaux « high-k » et présentés en partie dans la Figure 12. Ces derniers sont actuellement en cours d'étude mais possèdent d'autres limites (uniformité, défauts locaux, effet de charge et intégration) [Lucovsky 2001] rendant, à l'heure actuelle, Si₃N₄ le matériau le plus intéressant.

b) Propriétés des sous-couches

Les trois couches composant la couche ONO sont déposées par LPCVD (Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) selon les réactions suivantes :



Le tableau suivant récapitule les conditions de dépôt des différentes couches chez STMicroelectronics :

Couche	SiO ₂ inférieur	Si ₃ N ₄	SiO ₂ supérieur
Temperature (°C)	775	715	775
Temp (min)	16	6	32
Pression (mTorr)	300	200	300
SiH ₂ Cl ₂ (sccm)	150	120	150
N ₂ O (sccm)	450	-	450
NH ₃ (sccm)	-	480	-

Le tableau suivant récapitule quant à lui les propriétés des couches obtenues, ces dernières étant toutes amorphes :

Couche	SiO ₂ inférieur	Si ₃ N ₄	SiO ₂ supérieur
Epaisseur (Å)	44	42	38.5
Densité massique (kg.m ⁻³)	2200	3100	2200
Résistivité (Ω.cm)	> 10 ¹⁸	10 ¹⁵ - 10 ¹⁷	> 10 ¹⁸
Constante diélectrique	3.9 – 4.5	6.0 – 7.0	3.9 – 4.5
Hydrogène (%)	-	4 - 8	-

La présence d'hydrogène dans la couche de Si_3N_4 est à la nature de l'atome d'azote et aux gaz utilisés lors de la déposition par LPCVD. En effet, en comparaison avec l'atome d'oxygène bi-coordiné de SiO_2 , l'atome d'azote tri-coordiné trouve plus difficilement des atomes de silicium lors de la formation de la couche [Baklanov 2007] alors même que la probabilité de formation d'une liaison avec un atome d'hydrogène est elle aussi plus élevée du fait d'une présence bien plus importante de ce dernier (voir équations bilan ci-dessus). Les propriétés de cette couche de Si_3N_4 variant avec le pourcentage d'hydrogène, une des étapes clés de dans la formation de cette dernière est notamment celle de la désorption de H et d' H_2 lors de la croissance [Lieberman 2005]. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'il existe une différence importante entre la théorie qui définit trois couches distinctes et l'expérience qui nous montre des interfaces diffuses entre les différentes sous-couches, comme le présente la Figure 13

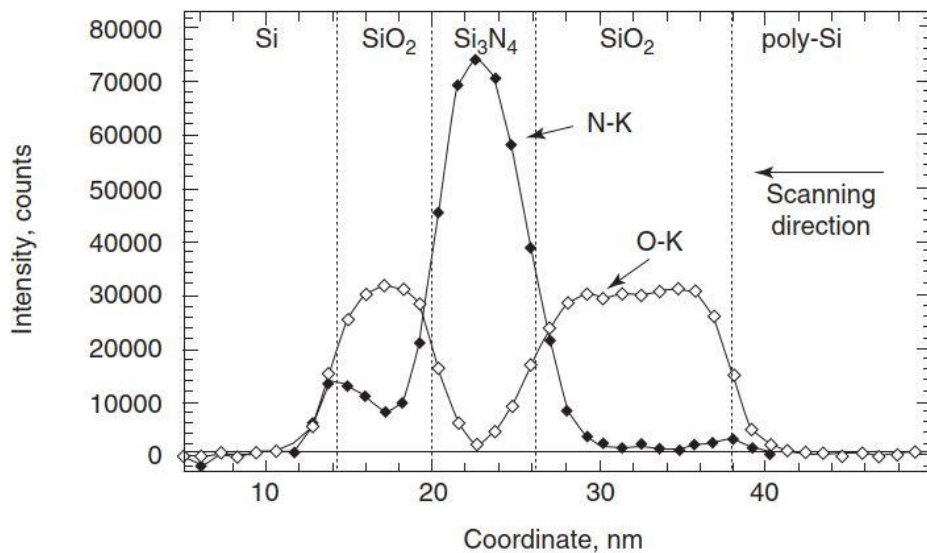


Figure 13- « Spectroscopie de perte d'énergie des électrons » sur un échantillon d'ONO [Baklanov 2007]

1.3 La gravure plasma pour la Microélectronique

1.3.1 Les plasmas radiofréquence basse pression

a) Généralités sur le plasma

Le plasma doit son nom à Irving Langmuir, chimiste et physicien américain, prix Nobel de chimie en 1932. C'est par analogie entre la manière dont le plasma sanguin transporte les globules rouges et blancs et celle dont les gaz ionisés transportent les ions et électrons que Langmuir décide en 1928 de nommer ces derniers. Le plasma, souvent appelé 4^{ème} état de la matière et représentant 99% de la matière visible de l'univers, est le mélange complexe d'électrons, d'ions, d'atomes et de molécules résultant du chauffage d'un gaz ou de l'excitation de ses électrons par un champ électrique.

Quelle que soit sa nature, le plasma est régi par sa neutralité globale ou « quasi-neutralité », impliquant une densité des ions positifs (n_{i+}) égale à celle des espèces négatives, soit la somme de la densité électronique n_e et de la densité d'ions négatifs n_{i-} :

$$n_{i+} = n_e + n_{i-} \quad (1.12)$$

Un grand nombre des propriétés exploitées dans les procédés de gravure plasma dépendent de cette relation et notamment des réponses apportées par le plasma pour compenser d'éventuels déséquilibres entre son cœur et ses surfaces.

Les plasmas peuvent être classifiés selon leur densité électronique n_e et la température de leurs électrons T_e (eV). Une autre caractéristique importante des plasmas est le taux d'ionisation :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_g + n_i} \quad (1.13)$$

où n_i est la densité d'ions dans le plasma et n_g la densité de neutres.

On distingue les plasmas naturels des plasmas artificiels, qui sont créés par l'homme et utilisés dans de nombreux domaines industriels. Lorsqu'un gaz est suffisamment chaud, on assiste à un changement d'état, au même titre que la fusion ou la vaporisation. Celui-ci est induit par une énergie suffisamment importante pour arracher des électrons aux atomes et donc ioniser le gaz. Les plasmas qualifiés de chauds sont caractérisés par des températures électroniques très élevées allant jusqu'au milliard de Kelvins. Ils sont présents naturellement dans les étoiles ou générés artificiellement dans les tokamaks pour la fusion nucléaire par exemple (voir Figure 14). Le taux d'ionisation associé à ce type de plasma tend vers 1 car l'énergie mise en jeu est suffisante pour ioniser tous les atomes. Parmi les plasmas artificiels, on distingue enfin les plasmas dits thermiques (torches plasma, lampes à arcs) utilisés pour la métallurgie ou l'éclairage, des plasmas froids qualifiés de « hors-équilibre », utilisés pour le traitement de surfaces notamment en microélectronique.

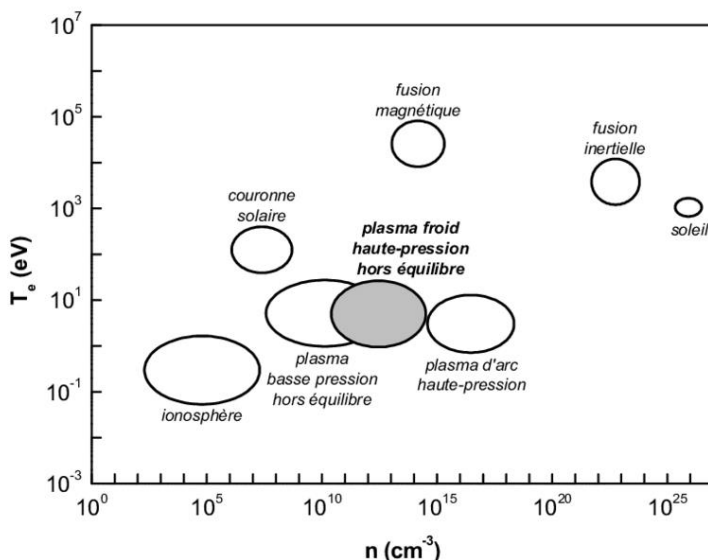


Figure 14- Ordre de grandeur de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e pour différents types de plasmas [Naudé 2005]

b) Les plasmas froids basse pression

La gravure de matériaux impliquée dans la microélectronique s'appuie sur des plasmas à l'opposé du spectre de température que les plasmas chauds présentés précédemment. Les plasmas froids basse pression sont créés et entretenus électriquement dans des réacteurs industriels ou de laboratoire. Ils sont caractérisés par une température des ions et des neutres de l'ordre de 300 K à 1000 K et par un taux d'ionisation $\alpha \ll 1$ (typiquement autour de 10^{-3}). La température des électrons T_e est nettement plus élevée (de l'ordre de quelques eV). Ces propriétés thermodynamiques s'expliquent par le mécanisme à l'origine de la génération des plasmas froids, lui-même basé sur le rapport de masse existant entre un atome et un électron. Pour créer un tel plasma, on confine un gaz dans un réacteur basse pression (1-100 mTorr) dans lequel on génère un champ électrique, afin que les électrons soient accélérés et puissent ioniser les atomes et molécules du gaz par collisions. Le plasma est maintenu si l'ionisation du gaz permet de compenser la perte des paires électron/ion sur les parois du réacteur. Outre la géométrie et le mode de couplage du champ au gaz, les plasmas basse pression diffèrent par la fréquence d'excitation. Dans le cas d'un atome léger tel que l'hydrogène, la masse de l'atome est déjà 1836 fois supérieure à celle d'un électron. Le rapport de l'accélération des électrons γ_e sur celle des ions γ_{H^+} montre que les électrons ont une bien meilleure mobilité que celle des ions :

$$\frac{\gamma_e}{\gamma_{H^+}} = \frac{|-eE|}{m_e} \times \frac{M_{H^+}}{eE} = \frac{M_{H^+}}{m_e} \approx 1836 \quad (1.14)$$

Ainsi, si on applique un champ électrique de fréquence comprise entre la fréquence propre des électrons et celle des ions, typiquement 13,56 MHz dans le domaine radiofréquence (voir Figure 15), ces derniers, freinés par leur grande inertie (i.e. leur faible accélération), seront incapables de suivre les variations rapides de ce champ et n'en verront qu'une moyenne. A l'opposé, les électrons répondront instantanément aux variations du champ et seront fortement accélérés jusqu'à atteindre des températures électroniques de l'ordre de 1 à 5 eV. Ils pourront alors exciter, ioniser et dissocier les molécules de gaz en radicaux neutres. Les ions et neutres présents n'étant que peu énergétiques en comparaison des électrons, on parle donc de plasmas hors-équilibre thermodynamique inter-espèces.

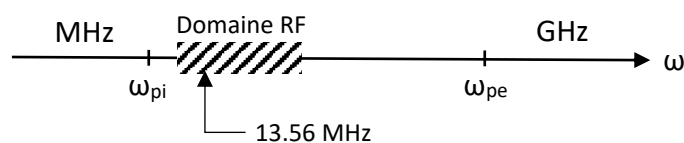


Figure 15- Valeur standard utilisée dans l'industrie et fréquence propre des ions ω_{pi} et des électrons ω_{pe} sur l'axe des fréquences.

Inventés dans les années 70, les réacteurs permettant de générer ces plasmas s'articulent aujourd'hui autour de deux grandes architectures qui diffèrent dans la manière dont le plasma est excité/amorcé. La première grande famille est celle des *Capacitive Coupled Plasma* (CCP), présentée en Figure 16, dans laquelle la tension est couplée de manière capacitive avec le plasma par le biais d'un condensateur. Ce type de réacteur ne permet pas un contrôle indépendant de l'énergie ionique et du courant ionique à une pression et une fréquence fixées. Ainsi, il est nécessaire d'augmenter l'énergie des ions jusqu'à plusieurs centaines d'eV si l'on veut atteindre des taux de gravure conséquents. Les réacteurs CCP sont donc caractérisés par un flux ionique faible et une énergie ionique élevée, ce qui n'est pas idéal dans le cas de l'implantation d'une couche aussi fine que la couche ONO – Pour rappel, la dernière couche de SiO₂ de la triple-couche ONO mesure environ 4 nm.

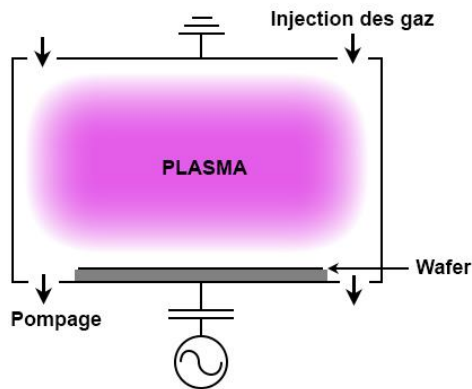


Figure 16- Schéma global d'un réacteur CCP

Les *Inductively Coupled Plasma* (ICP) constituent la seconde grande famille de réacteurs plasma et celle qui nous intéressera particulièrement dans cette étude. Dans ces derniers, un courant radiofréquence (à la fréquence d'excitation propre au plasma), circule dans une bobine et génère un champ électromagnétique qui induit à son tour un champ électrique azimuthal dans le plasma. Des plasmas haute-densité peuvent donc être obtenus sans avoir à appliquer directement une tension importante au plasma. Le potentiel plasma dans ce type de réacteur est d'ailleurs constant et d'environ 15V et l'on peut moduler le flux ionique indépendamment de ce dernier en faisant varier la puissance du courant circulant dans la bobine.

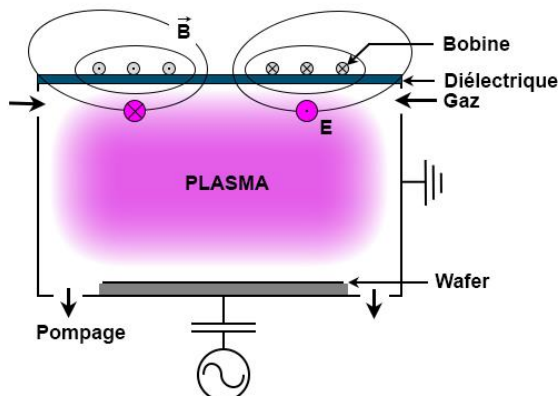
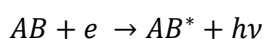


Figure 17- Schéma global d'un réacteur ICP avec ajout d'une électrode couplée de manière capacitive. B représente le champ électromagnétique généré par la bobine. E représente le champ électrique azimuthal induit.

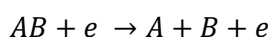
Il est possible de rajouter un second générateur au réacteur ICP, comme présenté dans la Figure 17, qui va venir créer un couplage capacitif et donc permettre de moduler l'énergie ionique. Ainsi, une gamme entière d'énergie ionique est désormais accessible, depuis 15 eV, correspondant à l'absence de couplage capacitif, jusqu'à la centaine d'eV, qui constituaient la valeur minimum d'énergie ionique dans les réacteurs CCP.

c) Collisions et réactions possibles à l'intérieur d'un plasma

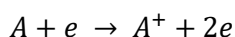
A l'état initial, le gaz composant le futur plasma ne comporte que très peu de paires électrons-ions (< 1%) et est donc quasiment exclusivement composé de neutres. Lors de l'accélération des rares électrons présents, des collisions vont avoir lieu entre ces derniers et les espèces neutres composant le gaz. Ces collisions inélastiques vont donner lieu à un transfert d'énergie pouvant mener à diverses réactions plus ou moins prépondérantes :



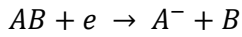
Excitation électronique : Cette réaction est la réaction majoritaire au sein du plasma car elle est celle qui demande le moins d'énergie d'activation. L'énergie gagnée par la molécule lors de la collision avec l'électron entraîne la migration d'un de ses électrons vers un état de plus haute énergie. La molécule peut ensuite quitter cet état excité par le biais de l'émission d'un photon d'énergie caractéristique. Cette réaction explique le phénomène de luminescence du plasma et les différentes couleurs observables en fonction du type de gaz présent.



Dissociation : La collision inélastique entre l'électron et la molécule voit une partie de l'énergie cinétique être convertie en énergie interne qui amène à la rupture, ici homolytique, d'une liaison. Cette réaction est très fréquente et les plasmas utilisés dans les applications de gravure sont généralement fortement dissociés. Ce processus permet notamment la formation de précurseurs réactifs (F, Cl, Br, O, H) utilisés pour graver les matériaux.



Ionisation : Cette réaction permet d'assurer la quasi-neutralité du plasma en compensant les pertes électroniques sur les parois des réacteurs. Dans les plasmas froids, cette réaction cruciale pour entretenir le plasma n'est pas prépondérante. Pour exemple, l'énergie minimum nécessaire à un électron pour provoquer l'ionisation d'une molécule de Cl₂ est de 11 eV lorsque la réaction de dissociation ne nécessite que 6 eV, ce qui mène à des taux d'ionisation très faibles, de l'ordre de 10⁻³.



Attachement électronique : Cette réaction mène à la création d'ions négatifs suite à une dissociation. Ces ions négatifs peuvent changer les caractéristiques du plasma et sont souvent considérés comme parasites, toutefois leur incidence est grandement réduite par le fait qu'ils soient confinés dans le cœur du plasma (voir section suivante).

Bien sûr, l'apparition de nouvelles espèces à l'intérieur du plasma augmente sensiblement le nombre de réactions possibles. Des collisions ioniques, impliquant des transferts de charges, ou inter espèces neutres, amenant à des recombinaisons, sont donc possibles.

d) Structure d'une décharge RF : Le phénomène de gaine et le bombardement ionique directionnel

Lors du craquage du plasma, un nombre important de réactions vont avoir lieu, notamment à cause de la forte mobilité des électrons. Dans un même temps, l'écart entre les températures des électrons, T_e , et des ions, T_i , ainsi que leur différence de masse (respectivement m_e et M_i), va entrainer un flux d'électrons (γ_e) perdus aux parois du réacteur bien plus important que celui des ions (γ_i) :

$$\gamma = \frac{1}{4} n v_{th} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.15)$$

$$T_e \gg T_i \text{ Et } m_e \ll M_i \Rightarrow \gamma_e \gg \gamma_i$$

Dès lors, la neutralité du plasma est mise en péril et le système doit évoluer de manière à compenser ce déséquilibre entre le cœur du plasma, chargé positivement, et les parois du réacteur chargées négativement. La réponse du plasma à cette augmentation de potentiel est l'apparition d'une zone de charge d'espace appelée gaine (ou *sheath* en anglais) à l'interface plasma/parois, chargée positivement (voir *Figure 18*). Siège d'un champ électrique dirigé vers les parois, la gaine a pour effet d'accélérer orthogonalement aux surfaces les ions positifs présents à son voisinage, tout en confinant les électrons et les ions négatifs au cœur du plasma.

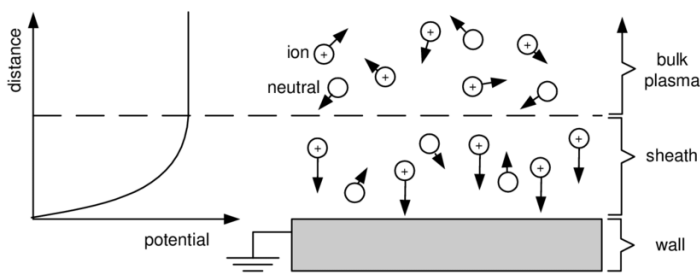


Figure 18 –Schéma de la gaine plasmique [Humbird 2004].

Par conservation, on trouve que l'énergie des ions E_i impactant les parois est alors égale à :

$$E_i = \frac{1}{2} M_i u_i^2 = e \bar{V}_s \quad (1.16)$$

$$\text{Où } \bar{V}_s = V_{plasma} - V_{parois}$$

Où V_{plasma} représente le potentiel plasma et V_{parois} le potentiel au niveau des parois de la chambre (soit 0 dans la majorité des cas où ces dernières ont sont à la masse).

En 1949, David Bohm [Lieberman 2005] démontre que la formation de la gaine est conditionnée par une vitesse minimum v_B des ions au moment de leur pénétration dans cette dernière.

$$v_B = \sqrt{\frac{T_e}{M_i}} \quad (1.17)$$

Pour v_B en $m.s^{-1}$ et où T_e est la température électronique en eV et M_i la masse d'un ion en kg.

La vitesse de Bohm permet d'intuiter l'existence d'une zone tampon entre la gaine et le cœur du plasma qui, tout en respectant la quasi-neutralité, accélérera suffisamment les ions. Cette pré-gaine voit l'établissement d'un champ électrique proportionnel à $\frac{T_e}{2}$. En faisant l'hypothèse que le chemin des ions à travers la gaine est exempt de collisions (i.e. à pression suffisamment basse), on peut dire que le flux d'ions impactant les parois du réacteur est égal à celui à l'entrée de la gaine. Afin de respecter l'égalité du flux d'ions perdus aux parois avec celui des électrons, la chute de potentiel ΔV dans la gaine doit évoluer jusqu'à une valeur d'équilibre. On a alors :

$$\gamma_e = \gamma_i = n_i v_B \quad (1.18)$$

Où n_i est la densité ionique à la frontière entre la pré-gaine et la gaine. Ainsi, à partir du flux d'électrons perdus aux parois, on trouve :

$$\Delta V = V_{plasma} - V_{parois} = \bar{V}_s = \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right) \quad (1.19)$$

A titre d'exemple, pour un plasma d'argon ($M_{Ar^+} \cong 40 \text{ uma}$) dans un réacteur aux parois à la masse avec $T_e = 3 \text{ eV}$, on trouve alors :

$$\Delta V = V_{plasma} = 5,2 T_e = 15 \text{ eV} \quad (1.20)$$

Dans ce cas, les ions positifs Ar^+ sont accélérés vers les surfaces par la gaine avec une énergie de 15 eV minimum (potentiel plasma). La gaine est ainsi capable de convertir l'énergie électrique

fournie au système par un opérateur en énergie cinétique transmise aux ions jusqu'à des valeurs d'énergie assez hautes. Cette propriété des gaines est très importante dans les applications de gravure plasma car le substrat constitue l'une des surfaces qui attirera les ions accélérés, entraînant une pulvérisation des couches exposées et donc un phénomène de gravure dite physique.

En microélectronique, l'énergie de bombardement ionique peut donc être contrôlée en ajustant le potentiel de gaine. Dans le réacteur à couplage inductif (ICP), qui permet de contrôler indépendamment le flux ionique et l'énergie des ions, on peut ainsi appliquer une tension V_{RF} directement sur le substrat de manière à influencer ce dernier paramètre. Ce phénomène, appelé auto-polarisation, est rendu possible grâce la présence d'une capacité de blocage située entre le générateur RF et le substrat. Cette dernière va se charger négativement lors des premiers instants d'application de la tension RF, ce qui va fortement augmenter l'énergie (jusqu'à plusieurs centaines d'eV) des ions positifs bombardant la surface. Une tension d'auto-polarisation apparaît, appelée V_{BIAS} :

$$V_{BIAS} = V_{RF} + \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) - \ln \left(\frac{2\pi V_{RF}}{T_e} \right) \right) \quad (1.21)$$

Ainsi, pour une valeur de $V_{RF} \gg \frac{T_e}{2}$, on approxime $V_{BIAS} \approx 0,8 V_{RF}$. Pour une tension V_{RF} respectant cette condition, on a donc :

$$E_i = e(V_{BIAS} - V_{Plasma}) \approx eV_{BIAS} \approx e 0,8 V_{RF} \quad (1.22)$$

L'énergie des ions impactant les surfaces peut donc être directement contrôlée en jouant sur la tension appliquée.

1.3.2 La gravure plasma en microélectronique

a) Principe du transfert de motifs

La création de transistors, de type CMOS, Flash ou autres, nécessite la formation de structures à l'échelle micro voir nanométrique. Le principe général de la création de ces motifs repose sur un procédé en plusieurs étapes ; approche dite « top-down » (voir Figure 19). Dans un premier temps, on procède au dépôt d'une couche du matériau (ou d'un empilement de matériaux) qui composera le futur motif. Puis une étape appelée lithographie vise à créer des ouvertures sur le substrat et à protéger à l'aide d'un masque en résine les autres parties selon un schéma défini. La gravure plasma permet par la suite de transférer le motif de manière anisotrope en gravant une certaine profondeur de la couche originelle non-protégée. On retire enfin le masque en résine.

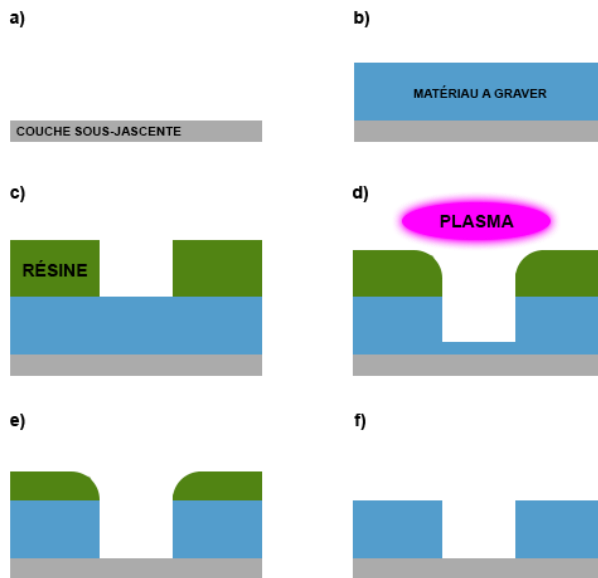


Figure 19- Les différentes étapes d'une gravure anisotrope. a) Couche sous-jacente seule b) Dépôt du futur matériau à graver c) Dépôt de la résine – étape de lithographie – selon un motif spécifique d) Gravure plasma (cas ici d'une gravure idéale parfaitement anisotrope) e) Fin de la gravure, la résine a été en partie consommée mais a rempli son rôle de protection f) Suppression de la résine et obtention du motif final.

Les deux défis auxquels est confrontée la gravure consistent donc à trouver des procédés permettant un transfert fidèle du motif mais permettant aussi de choisir avec précision les couches à retirer. Bien évidemment, le temps d'exécution et le coût des méthodes utilisées sont des critères primordiaux dans cette recherche. La gravure s'appuie donc sur deux composantes principales : la gravure physique, faisant intervenir les ions, et la gravure chimique, qui tire profit des espèces neutres très réactives.

b) Influence des ions : la pulvérisation

Les phénomènes décrits précédemment (gainés et auto-polarisation) ont pour effet d'accélérer les ions perpendiculairement aux surfaces. L'impact énergétique de ces ions entraîne un phénomène de pulvérisation lorsque l'énergie est suffisamment importante, c'est-à-dire lorsque l'ion possède suffisamment de force pour venir briser les liaisons atomiques en surface du matériau. Cette pulvérisation s'effectue selon un angle théorique droit par rapport à la surface, qui qualifie donc la gravure physique d'anisotrope (voir Figure 20), car elle s'effectue dans une seule direction de l'espace. En vérité, il existe un petit delta lié à l'agitation thermique des ions (rares collisions dans la gaine) qui peut amener une légère déviation par rapport à la normale. Une caractéristique importante de la gravure physique, qui l'empêche notamment d'être utilisée seule, est son manque de distinction entre les couches de matériaux à graver et celles à conserver intactes. On dit qu'elle possède une mauvaise sélectivité. En effet, du fait des énergies importantes impliquées dans le processus de pulvérisation, il est difficile de s'arrêter sur le fond d'une couche à graver sans endommager la couche sous-jacente.

La mauvaise sélectivité de la gravure physique entraîne aussi des phénomènes indésirables tels que la consommation du masque, incapable de résister à l'impact, ou le facetage des parois de ce dernier. Toutefois cette énergie élevée comporte aussi des avantages, la gravure physique étant efficace pour graver les produits non volatils, notamment les métaux [Simon 2018].

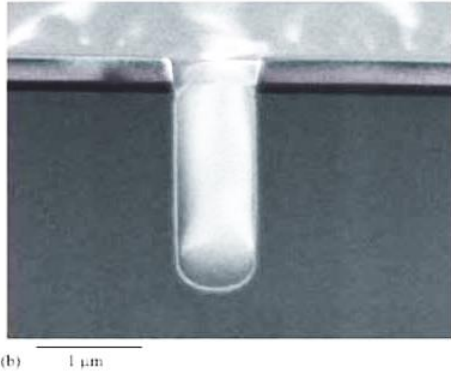


Figure 20- Profil général de la gravure anisotrope.

c) Influence des radicaux : la gravure chimique

Les procédés de gravure plasma ne se basent pas uniquement sur la composante physique amenée par le bombardement ionique et la pulvérisation qui lui est associée. Comme expliqué précédemment, le taux d'ionisation des plasmas froids utilisés dans la gravure est généralement faible ($\alpha \sim 10^{-3}$). On peut en revanche les considérer comme fortement dissociés et donc composés d'un nombre très important d'espèces neutres (appelées radicaux) désireuses de réagir avec les matériaux. Ces espèces, issues des réactions de dissociation, ne sont pas chargées et ne sont donc pas soumises au champ électrique régnant dans la gaine. Contrairement aux ions, les neutres se retrouvent donc au contact des surfaces à graver au gré de leur seule agitation thermique ($E_{\text{neutres}} \sim 300 \text{ K}$) et des éventuelles collisions pouvant impacter leur trajectoire. La composante chimique de la gravure, s'appuyant sur les réactions chimiques entre ces espèces neutres et les atomes de la surface, est donc isotrope dans le sens où elle s'effectue dans toutes les directions de l'espace et ce de manière non préférentielle. Contrairement à la gravure physique, la gravure chimique est capable d'une excellente sélectivité lorsque les radicaux utilisés ont été choisis en fonction de leurs affinités avec les couches à graver. Ce choix est bien sûr régi par celui des gaz, qui sont à l'origine des espèces produites par leur dissociation. Ainsi, la gravure du silicium privilégie historiquement l'utilisation de gaz menant à la formation de radicaux halogénés (Cl, F, Br), connus pour être très réactifs avec ce dernier. Dès lors, des réactions successives, entrecoupées de phénomènes de chimisorption ou physisorption, ont lieu à la surface du matériau à graver, jusqu'à la désorption des produits de gravure s'étant formés, choisis volontairement volatils afin de les évacuer par pompage. La gravure chimique est donc à l'opposé de la gravure physique et elle pourrait être utilisée seule, pour son excellente sélectivité, si elle n'était pas isotrope.

Dans les procédés de gravure, des techniques dites de passivation, basées sur le dépôt de produits inhibiteurs (non réactifs avec les neutres du plasma) sur les flancs des structures, ont donc été développées. Permettant de protéger les parois latérales des tranchées gravées, tout en tirant profit de la grande sélectivité de la gravure chimique, elles augmentent fortement l'anisotropie de la gravure chimique et donc son intérêt.

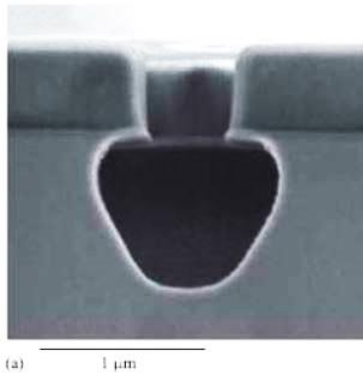


Figure 21- Profil général de la gravure isotrope.

1.3.3 Les alternatives à la gravure plasma classique

a) Principe de la synergie ion-neutre

Utilisées seules, la pulvérisation et la gravure chimique atteignent des vitesses de gravure assez limitées. Dans le cas de la gravure chimique, malgré la forte réactivité des radicaux, la formation d'une couche saturée en surface rend difficile l'accès aux atomes de la couche ciblée. Pour la gravure physique, c'est le faible taux d'ions impactant la surface, ainsi que le mauvais rendement de la pulvérisation, qui limite la vitesse. Le grand intérêt de la gravure plasma, parfois appelée gravure ionique réactive, réside dans l'effet de synergie existant entre ces deux techniques, qui se traduit par une forte augmentation de la vitesse de gravure lorsqu'elles sont couplées. Cette synergie est liée d'une part à l'apport ponctuel d'énergie par les impacts ioniques, permettant à des réactions chimiques de passer leur barrière d'énergie d'activation et donc d'avoir lieu. Par ailleurs, les impacts ioniques endommagent la surface du matériau à graver (rupture et réarrangement des liaisons chimiques, implantation), créant des cavités dans lesquelles les radicaux peuvent s'insérer profitant alors d'une plus grande surface de contact. Un bon exemple de ce phénomène est l'expérience de Coburn & Winters [Winters 1979]. Cette dernière se compose de trois phases : l'exposition d'une plaque de silicium à des radicaux F issus d'un gaz XeF_2 dans un premier temps, l'ajout d'un flux d'ions Ar^+ afin de mettre en exergue la synergie ion/neutre dans un deuxième temps, et enfin la coupure du flux de radicaux F, laissant la plaque uniquement exposée au bombardement ionique Ar^+ . Le résultat de cette expérience, qui compare donc les vitesses de gravure en fonction de la méthode utilisée, est

tout à fait probant et permet d'observer la multiplication effective de la vitesse de gravure par un facteur dix lors du couplage des deux composantes (voir Figure 22).

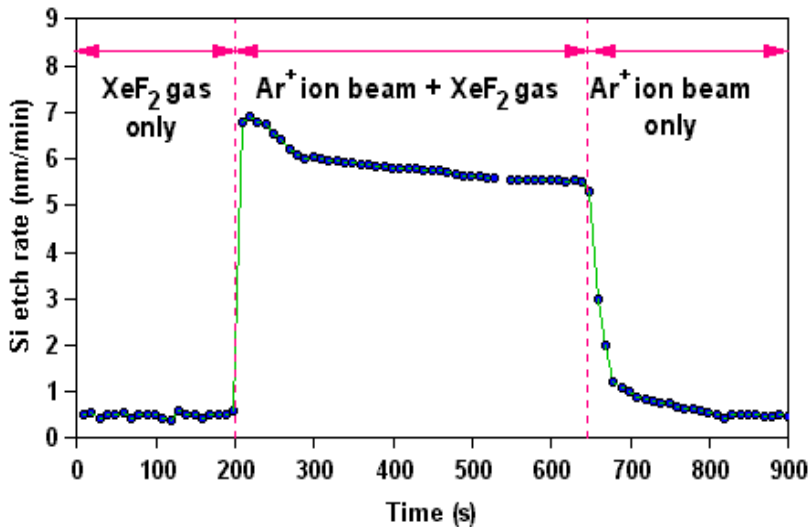


Figure 22- Mise en évidence de la synergie ion neutre par l'expérience de Coburn & Winters [Winters 1979]

b) Limites de la gravure plasma classique : la couche mixte réactive

La synergie ion-neutre, pierre angulaire de la gravure plasma classique, apporte son lot de complications lorsque la dimension des couches mises en jeu s'approche du nanomètre. La création de couches mixtes réactives est l'un de ces phénomènes. Lors de la gravure, les ions accélérés par la gaine vers la surface à graver viennent pulvériser et amorphiser la couche exposée, en y creusant des sillons. Les espèces réactives sont alors capables de s'insérer dans ces chemins de diffusion, ce qui favorise les réactions chimiques grâce à l'augmentation de la surface de contact. Cette couche mixte, formée du matériau endommagé voire totalement amorphisé [Wei 1984, Fukysawa 2011] et des espèces réactives insérées, garde une épaisseur constante à mesure que la gravure progresse. Elle est donc transférée dans les couches sous-jacentes de l'empilement et toujours présente à la fin de la gravure. Cette couche résiduelle nuit alors aux propriétés électriques des transistors, comme c'est le cas avec le phénomène de silicium recess dans la gravure des espaceurs FDSOI [Blanc 2014], et lors de la gravure de l'oxyde de grille [Petit-Etienne 2010]. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas où la couche mixte représenterait une part importante de l'épaisseur restante de la couche. Or, l'épaisseur de cette couche réactive est typiquement de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui rentre bien évidemment en conflit avec des couches ultrafines de l'ONO. Pour mieux visualiser le phénomène, des simulations de dynamique moléculaire ont montré qu'une couche de silicium cristallin, soumise à un bombardement de 2000 ions Cl^+ à 25 eV (énergie ionique envisageable dans un réacteur ICP ou CCP), entraîne l'apparition d'une couche mixte réactive d'environ 2 nm d'épaisseur à l'état stationnaire (Figure 23). Ces simulations montrent bien le phénomène associé à la formation de cette couche mixte de SiCl_x et

notamment la rupture des liaisons Si-Si par les ions Cl^+ permettant par la suite la diffusion des atomes de Cl dans le substrat [Brichon 2015]. L'épaisseur de cette couche étant directement liée à l'énergie des ions, on comprend donc que les sources plasma standards (réacteurs ICP ou CCP fonctionnant en mode continu), dans lesquelles les énergies ioniques sont de 15 eV au minimum (valeur du potentiel plasma), sont problématiques pour la gravure de couches ultra-minces comme celles de l'ONO.

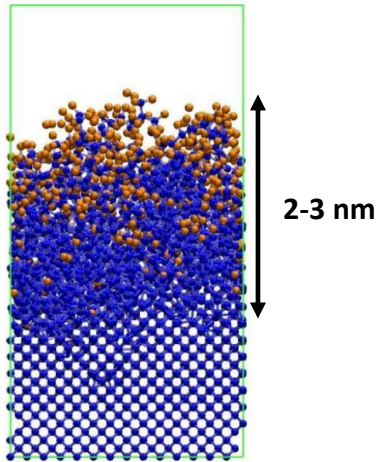


Figure 23- illustration du phénomène de couche mixte réactive lors du bombardement de silicium cristallin par des ions Cl^+ par simulation de dynamique moléculaire [Brichon 2015].

c) Les technologies de gravure alternatives

- *Avant-propos*

Heureusement, des alternatives à la gravure classique existent pour limiter les effets négatifs liés à la couche mixte réactive lorsqu'on doit graver des couches ultrafines de manière précise. Une première solution est de trouver un moyen de diminuer au maximum l'énergie des ions incidents, de manière à diminuer l'épaisseur de la couche réactive. Pour ce faire, on rappelle que l'énergie des ions, en l'absence de tension de bias, est directement liée à la température des électrons, comme démontré précédemment :

$$E_i = e\bar{V}_s = e \frac{T_e}{2} \left(1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right) \quad (1.23)$$

Une diminution de l'énergie des ions incidents peut donc être atteinte en diminuant la température électronique du plasma. Cette première approche a d'ailleurs été envisagée et mise en œuvre avec les technologies des plasmas pulsés et des plasmas dits « low T_e ». Une autre possibilité consiste à s'affranchir de la couche réactive elle-même en découplant l'action des ions et des neutres. C'est le cas dans les technologies ALE (pour Atomic Layer Etching en anglais) ou dans celles utilisant des plasmas déportés. Cette section est consacrée à l'exposition de ces différentes techniques.

- Plasmas pulsés

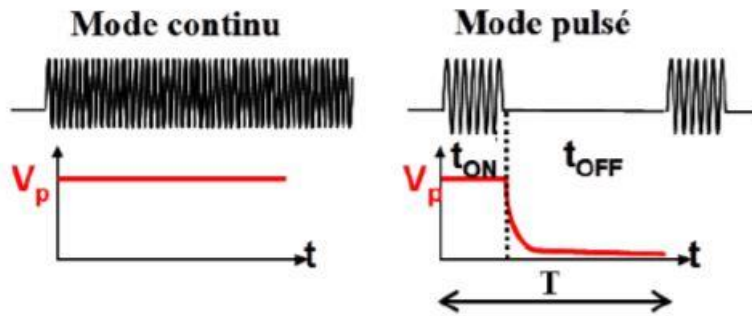


Figure 24- Schéma de principe de la modulation du plasma pulsé et du potentiel plasma V_p correspondant [Blanc 2014]

Développé dans les années 90, ce procédé s'appuie sur l'utilisation d'une source ICP standard qui verrait sa puissance source RF (utilisée pour exciter les électrons) être alternativement allumée puis éteinte. Moduler le plasma permet d'accéder à deux paramètres opératoires supplémentaires sans modification majeure du réacteur. La fréquence f , typiquement de l'ordre du kilohertz, associée à cette modulation peut être définie comme :

$$f = \frac{1}{t_{ON} + t_{OFF}} \quad (1.24)$$

Où t_{ON} et t_{OFF} représentent respectivement la durée de l'état ON et celui de l'état OFF du générateur (voir Figure 24). Par ailleurs, un autre paramètre, le rapport cyclique DC (Duty Cycle), mettant en importance le rapport entre les deux phases du cycle, peut-être défini comme :

$$DC = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} \quad (1.25)$$

L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que pendant la période OFF, malgré l'arrêt net du générateur RF, la température électronique T_e et la densité ionique du plasma n_i^+ ne tombent pas à zéro instantanément mais tendent vers cette valeur sur une certaine plage de temps leur étant propre. En effet, T_e évolue sur une échelle de temps d'environ $10 \mu s$ et n_i^+ sur une échelle de 50 à $500 \mu s$, ce qui est beaucoup plus rapide que la durée du pulse qui est typiquement de l'ordre de $1 ms$ à $1 kHz$ [Blanc 2014]. Cette différence implique que le temps OFF est le théâtre d'un bombardement d'ions de faibles à très faibles énergies à mesure que le potentiel plasma baisse (cf. Figure 24). Ce bombardement « doux », n'endommageant que peu la surface des matériaux à graver, vient contrebalancer les phases ON durant lesquelles le bombardement ionique est celui d'un réacteur ICP classique. Contrairement aux plasmas continus, dans lesquels l'énergie minimum des ions incidents est de l'ordre de $15 eV$, la moyenne des énergies obtenue dans les plasmas pulsés peut donc être inférieure .

Il est par ailleurs intéressant de noter que la densité des radicaux du plasma n'évolue quant à elle qu'à l'échelle de la milliseconde. Ainsi, choisir une fréquence supérieure à 1 kHz permet de garder une densité en radicaux quasi-constante, même lors de la phase OFF du cycle [Blanc 2014]. Toutefois, il ne faut pas oublier que la production des radicaux est directement dépendante des collisions inélastiques ayant lieu entre les molécules de gaz et les électrons du plasma ; elle est donc limitée à la seule période ON du cycle. Ainsi, la densité en radicaux peut être contrôlée via le rapport cyclique dans le cas d'une fréquence supérieur à 1 kHz. Toutefois, cette technique, bien que très intéressante pour certaines applications, ne règle pas le problème de la couche réactive, toujours présente bien que très largement réduite.

- *Plasmas à faible température électronique (Low-Te)*

Etudiés dans les années 2000 puis commercialisés en 2010 par la société Tokyo Electron Limited (TEL), les sources plasma à basse température électronique (Low-Te) sont un autre moyen d'atteindre des énergies ioniques plus faibles que celles des CCP et ICP continus. Contrairement aux plasmas pulsés qui font varier l'état de la puissance source dans le temps, ces réacteurs s'appuient sur une variation spatiale de la température électronique en créant deux zones : une région standard à haute température électronique, servant à générer le plasma, et une seconde, accessible à ce dernier par diffusion, où la température électronique inférieure à l'eV limite l'énergie des ions et permet de graver le wafer sans trop de dommages [Hippler 2008]. Différentes sortes de sources « low-Te » existent. L'une d'entre elles consiste à ajouter à une architecture ICP classique une grille chargée négativement qui assure la séparation des zones [Bai 2007] (Figure 25).

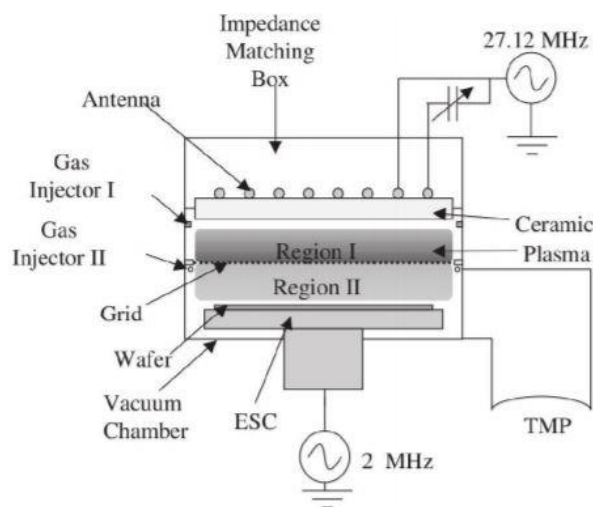


Figure 25- Schéma d'un réacteur à plasma Low Te [Bai 2007]

En effet, lorsque les électrons pénètrent dans la région II, ils obtiennent une énergie imposée par la différence de potentiel entre la grille et le potentiel plasma de la région II. La fonction de distribution énergétique des électrons fait alors apparaître deux groupes : une majorité d'électrons qui perdent leur énergie par collisions inélastiques dans le cœur du plasma, et un groupe d'électrons de haute énergie rapidement perdus aux parois. La température électronique est donc plus basse dans la région II et peut même être modulée par la polarisation de la grille. En pratique, la température électronique obtenue dans la région II est de l'ordre de 0,1 à 0,5 eV [Bai 2001, Ikada 2004], ce qui permet d'obtenir des ions de seulement quelques eV et donc de faire baisser l'épaisseur de la couche réactive.

- *Atomic Layer Etching*

La gravure par couche atomique, ou Atomic Layer Etching en anglais (ALE), consiste en une suite d'étapes auto-limitées ne retirant que la couche atomique supérieure du matériau à graver. Ce procédé est ensuite répété jusqu'à ce que la somme des épaisseurs des couches monoatomiques retirées corresponde à la profondeur de gravure souhaitée. Le détail des étapes, présentées en Figure 26, est le suivant :

- 1) Le cycle associé à la suppression d'une monocouche commence par une étape d'adsorption de molécules à la surface du matériau à graver. Dans le cas du procédé principalement étudié ces dernières décennies pour le silicium [Athavale 1996], le gaz utilisé est le dichlore, menant à la création de radicaux chlore et à la passivation de la surface par ces derniers. Alors que la probabilité d'une réaction de chimisorption est très élevée entre les atomes de chlore et ceux de silicium, celle d'une réaction aboutissant à la création de produits volatiles chlorés (SiCl_x) est très faible sans apport d'énergie [Szabó 1994]. Ainsi, seule la réaction de chimisorption intervient dans cette première étape, qui peut donc ainsi durer le temps nécessaire à la saturation parfaite de la couche exposée du silicium.
- 2) La deuxième étape consiste au pompage de tout atome de chlore non lié à la surface, et de toute molécule de gaz, de manière à avoir un réacteur le plus proche de la situation idéale d'une monocouche de chlore liée à la première couche d'atome de silicium de la surface.
- 3) L'énergie minimale nécessaire au retrait de la première couche de silicium et des atomes de chlore liés est apportée par un bombardement ionique pur, généralement réalisé avec des ions Ar^+ .
- 4) Un pompage est effectué afin d'évacuer tout produit volatil et de revenir à l'état initial de la chambre, avec une monocouche de silicium en moins.

Malgré un principe très prometteur, la gravure par couche monoatomique n'est pas exempte de défauts. En effet, il est expérimentalement très difficile de ne supprimer qu'une monocouche mais le problème majeur de cette technique réside surtout dans la lenteur du procédé. En effet, un cycle

complet pouvant prendre plusieurs minutes, et devant être effectué jusqu'à des centaines de fois dans les applications envisagées, il est aujourd'hui difficile d'envisager une large utilisation de la gravure par couche atomique dans l'industrie.

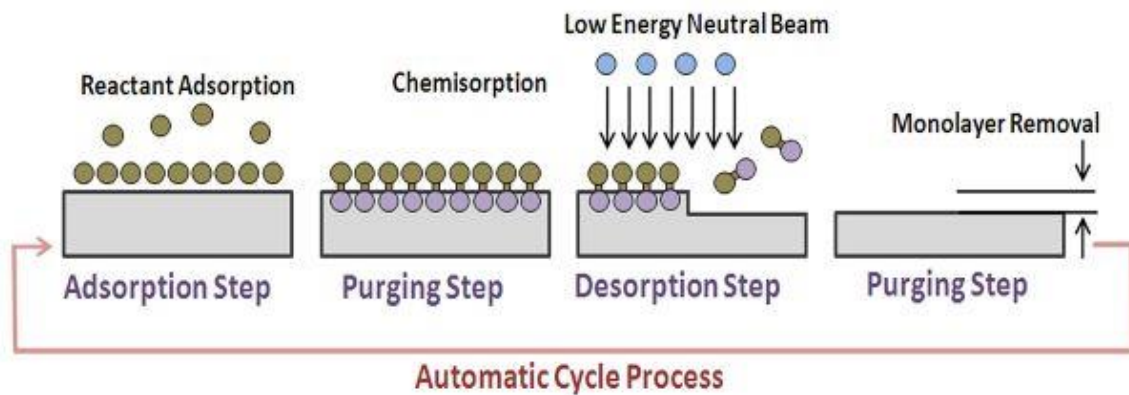


Figure 26- Exemple d'un cycle du procédé de gravure par couche monoatomique [Kim 2013].

- Plasmas déportés (ou « downstream »)

Le plasma *downstream* est une autre méthode visant à se débarrasser totalement de la couche mixte réactive. Cette technique inventé en 1976 [Shibagaki 1976] est basée sur une séparation physique entre le réacteur plasma et la zone de réaction. Les avantages de cette méthode sont nombreux : meilleur contrôle de la température de la chambre de gravure, suppression total du bombardement ionique, gravure très sélective. En pratique, la séparation est assurée par une grille spéciale qui force les ions à se recombiner afin de ne garder au final que les neutres et les radicaux.

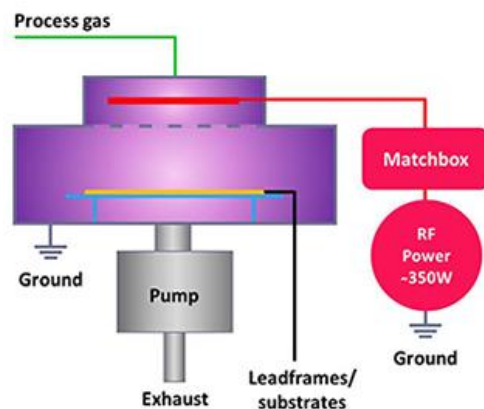


Figure 27- Principe du plasma déporté [Samco 2018]

Depuis les années 80, la gravure du Si_3N_4 par rapport au SiO_2 à d'ailleurs été généreusement étudié grâce à cette technique [Prevost 2019] et pourrait donc être envisagée notamment pour supprimer la couche intermédiaire de l'ONO. Toutefois, cette gravure à elle aussi ses défauts : elle est isotrope et demande par ailleurs une fenêtre de paramètres plasma précise afin d'obtenir des sélectivités intéressantes entre les divers matériaux. De plus, dans notre cas, le fait de vouloir s'arrêter

non pas une interface entre deux matériaux lors de la gravure de la couche inférieure de SiO_2 mais plutôt à une profondeur donnée à l'intérieur d'une même couche est problématique car on ne peut dès lors plus jouer sur la sélectivité.

- Le procédé « Smart-Etch »

Un dernier procédé, développé en 2014 pour la gravure des espaceurs nitrure [Posseme 2014], est peut-être la solution pour réaliser une gravure anisotrope de précision nanométrique. Appelé « Smart-Etch », ce dernier sera développé dans une section suivante, après avoir expliqué en quoi les autres procédés cités précédemment atteignent leurs limites dans le cas de la gravure de l'ONO.

1.3.4 Gravure de la couche ONO

a) Procédé actuel

La section suivante vise à présenter les étapes de gravure de l'ONO d'un point de vue « large » afin de mieux se rendre compte de la structure globale du transistor Flash. Les informations données ici le seront à titre qualitatif et non-quantitatif, les mémoires Flash étant un produit commercialisé chez STMicroelectronics.

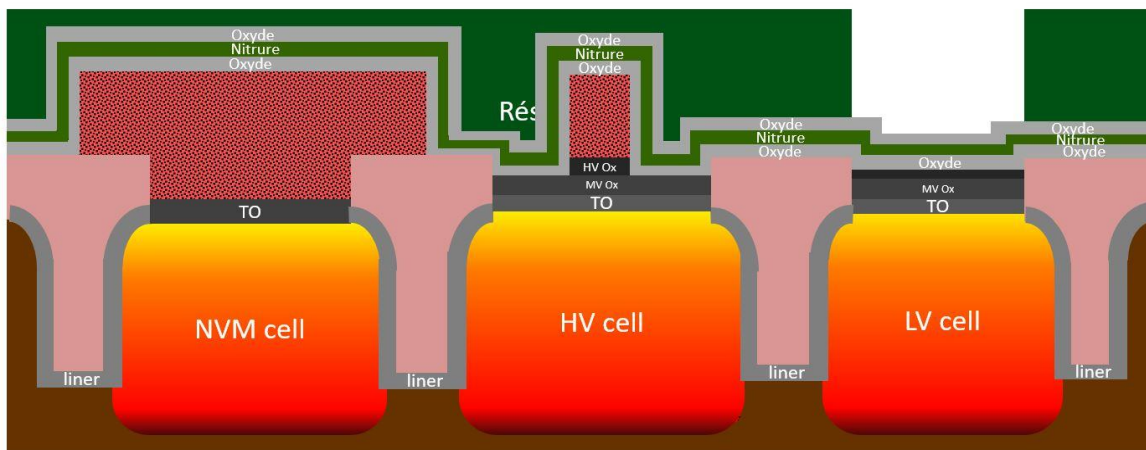


Figure 28- Schéma de coupe du wafer après dépôt de la couche ONO, de la résine, et de l'insolation de cette dernière

Comme présenté dans la Figure 28, la couche ONO est déposée couche par couche sur l'ensemble de la plaque puis masquée à l'aide de résine. Cette dernière est retirée selon un motif précis par l'atelier de lithographie afin de laisser l'ONO accessible sur les futurs transistors volatils, ici représentés par le substrat de silicium estampillé « LV Cell » pour *Low Voltage Cell*. Les deux autres substrats présents sur le schéma correspondent à la futur mémoire Flash « NVM Cell », pour *Non Volatile Memory Cell*, et à un transistor volatil spécifique devant supporter une tension importante

nécessitant donc un oxyde plus résistant, « HV Cell », pour *High Voltage Cell*. L'étape suivante consiste à graver l'ONO grâce à un procédé plasma classique, qui sera développé plus en détail dans la section suivante. On peut toutefois dire que cette gravure s'effectue en trois sous-étapes, une pour chaque sous-couche. Comme représenté dans la Figure 29, on retire la couche d'oxyde supérieure puis la couche de nitrure puis on attaque la couche d'oxyde inférieure. On peut remarquer que cette dernière couche d'oxyde repose elle-même sur une suite d'oxydes de compositions différentes. Cette multicouche d'oxyde sera ensuite retirée par gravure chimique humide, comme représenté sur la Figure 30.

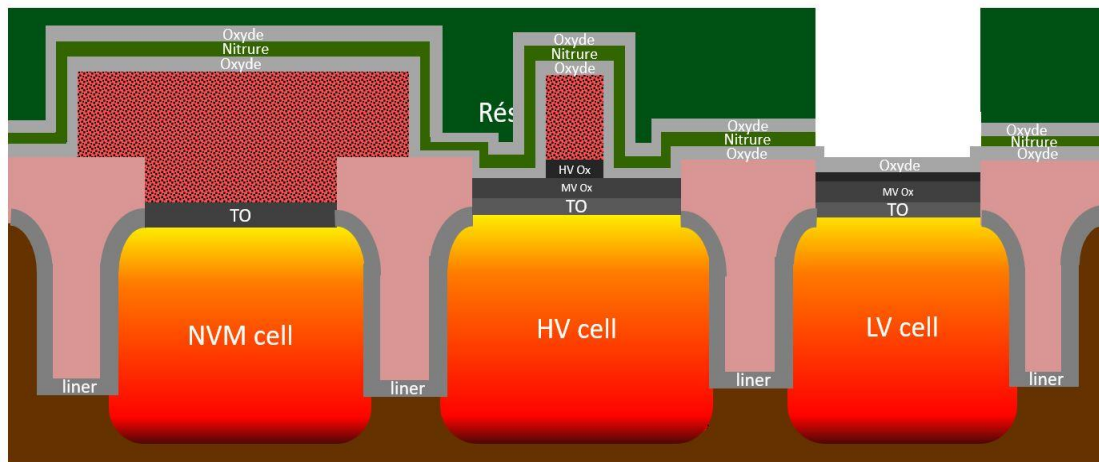


Figure 29- Schéma de coupe du wafer après la gravure de la couche ONO

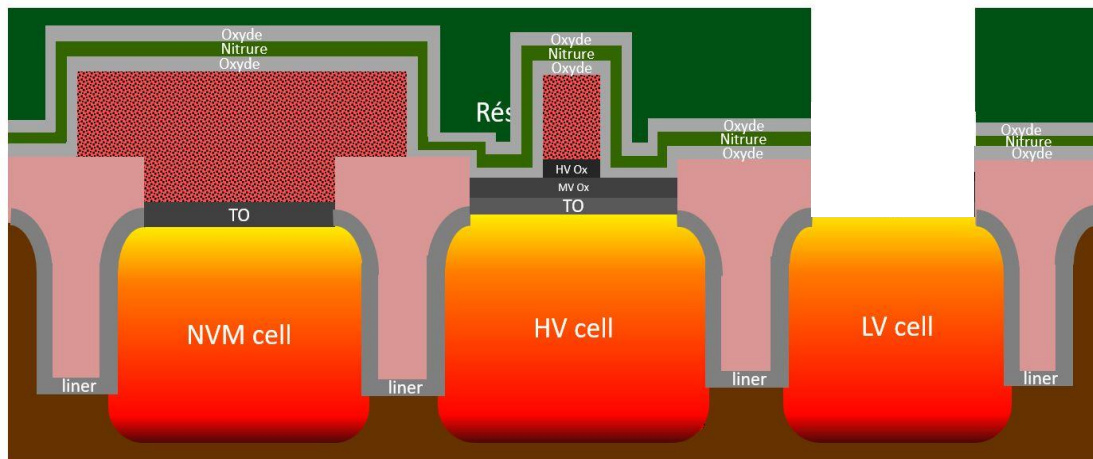


Figure 30- Schéma de coupe du wafer après suppression de la multicouche d'oxyde par chimie liquide

Comme cette succession de couches est retirée de manière chimique, on peut se demander l'intérêt de venir graver de manière fine la couche d'oxyde de l'ONO qui la précède. L'explication tient au fait qu'une gravure trop longue en chimie humide viendrait attaquer l'oxyde de l'ONO sur le bord du motif. Le risque est de graver l'oxyde sous la résine au point de pouvoir causer le décollement de celle-ci. On ne peut pas non plus graver l'intégralité de l'oxyde par plasma, s'affranchissant donc de

chimie humide, car le silicium sous-jacent ne doit pas être endommagé par la couche mixte réactive. Ainsi, la seule solution consiste à graver précisément l'ONO, puis à effectuer le retrait en chimie humide.

b) Recette de gravure actuelle et problématique liée

Actuellement, la couche ONO se grave une sous-couche après l'autre. La difficulté de la gravure de l'ONO réside donc dans le fait d'arriver à s'arrêter de manière précise lors de la gravure de son oxyde inférieur. Cette section développe donc plus en détails la recette (voir Figure 27) afin de mieux comprendre ce qui peut pousser aujourd'hui STMicroelectronics à s'intéresser à d'autres techniques, telles que le Smart-Etch.

Recipe: BONO-F040-A0-R

Step	Press (mTorr)	TCP (w)	Bias Volt (v)	Bias Control	Bias Learnd (w)	Step Type	Time (s)	GasInjRatio	CH3F (sccm)	CH2F2 (sccm)	O2 20 (sccm)	O2 (sccm)	CHF3 (sccm)	CF4 (sccm)	HeBP (torr)	iESC (c)	oESC (c)	BiasHous (c)	Chamber (c)	Chiller (C)	UpperCh (c)	
TOPOX-EPD	5	250	200	Volt	55.5	EndPT	20	Ctr			10			20	8	47	46	60	60	30	60	
SiN-ME	70	650			0.2	Time	20	Ctr	30	90		120	60		8	47	46					
SiN-OE	70	650			0.1	Time	6	Ctr	30	90		120	60		8	47	46					
OX_OE	5	250	100	Volt	26.4	Time	9	Equ			10			20	8	47	46					
pin-up					0.2	Time	3	Equ								47	46					

Figure 31- Tableau récapitulatif de la recette de gravure de la couche ONO, effectuée dans une chambre plasma ICP. La gravure de la couche d'oxyde inférieure correspond ici à l'étape OX_OE.

Plusieurs informations sont ici essentielles :

1. Le fait que la gravure ait lieu dans une chambre ICP s'explique par les faibles valeurs d'énergie ioniques atteignables dans ces dernières par rapport aux chambres CCP. En effet, la très faible épaisseur de la couche d'oxyde inférieur, pour rappel environ 4 nm, demande un contrôle fin de l'énergie ionique.
2. La valeur de la puissance bias utilisée ici n'est toutefois pas mise à zéro, ce qui permettrait pourtant de descendre jusqu'à une énergie ionique encore plus faible (le minimum d'une chambre ICP est de 15 eV) et qui apporterait donc une précision supérieure. Cela s'explique par le fait que le SiO₂ est matériau dur qui ne peut être gravé en pratique en dessous d'une certaine énergie ionique. La puissance bias appliquée est donc la puissance minimum , déterminée empiriquement, à appliquer dans ces conditions afin de pouvoir graver du SiO₂ : ici 26.4 W.

3. Même à cette très faible énergie, le temps nécessaire pour graver la couche se doit d'être extrêmement faible, seulement 9 s, sous peine d'endommager la couche inférieure. Cette durée est le paramètre vraiment problématique de cette recette. En effet, le craquage du plasma est un phénomène fluctuant sur environ 3 s. Avec un temps d'exposition de seulement 9 s, la moindre instabilité lors du craquage pourrait entraîner une modification de l'épaisseur gravée.

Le problème de la gravure de la couche ONO peut donc se ramener à celui de la gravure des couches ultrafines en général. Ainsi, le travail effectué lors de cette thèse ne profitera pas exclusivement aux mémoires Flash mais à toute tentative d'arrêt précis sur une fine couche de SiO₂. L'exposition des précédentes techniques disponibles pour réduire ou s'affranchir de la couche mixte réactive pourrait laisser à penser que l'une d'elles pourrait être utilisée, ces dernières ayant été spécialement développées à cet effet. Toutefois, chacune de ces techniques possède ses défauts lorsqu'il s'agit de l'appliquer à la gravure du SiO₂ dans l'industrie. Toutes les solutions basées sur une baisse de l'énergie sont d'ores et déjà à exclure, le SiO₂ étant un matériau dur ne pouvant être gravé à trop faible énergie ionique. Concernant les techniques visant à s'affranchir purement et simplement de la couche mixte réactive, l'ALE est encore assez difficile à concilier avec l'industrie, du fait de la vitesse parfois faible de ces procédés. L'utilisation d'un plasma *downstream* quant à lui reviendrait à effectuer une gravure chimique et donc isotrope qui risquerait de rogner les bords de la couche supérieure de SiO₂ déjà gravée.

1.4 Le procédé Smart-Etch

Graver des couches ultrafines de SiO₂ avec une précision nanométrique est donc toujours un problème. Toutefois, un procédé alternatif développé en 2014 pour la gravure des espaceurs nitrure [Posseme 2014] est peut être la solution pour réaliser une gravure anisotrope de précision nanométrique. Ce dernier, que nous appellerons « Smart-Etch », se décompose en deux étapes successives :

- 1) Une implantation d'ions légers avec une précision nanométrique (Figure 28a) : En utilisant un plasma d'hydrogène (H₂) ou d'hélium (He) dans un réacteur ICP ou CCP conventionnel, le but de cette étape est de modifier le matériau sur une profondeur donnée très précise, sans le graver. L'avantage des plasmas cités précédemment réside dans le fait que les ions issus de ces derniers n'endommagent que peu le matériau. Du fait de leur masse très faible (mH = 1.008u et mHe = 4.003u), ils se contentent de le modifier en volume sans le pulvériser. Par ailleurs, des études ont montré que cette implantation d'ions légers finit

par aboutir sur un phénomène particulièrement intéressant pour le smart-etch, une implantation auto-limitée des ions qui vont donc saturer le matériau jusqu'à une certaine profondeur jusqu'à atteindre un état d'équilibre, appelé état stationnaire [Martirosyan 2017, Martirosyan 2018, Martirosyan 2018 b].

- 2) Un retrait sélectif de la couche modifiée : Le but de cette deuxième étape est de venir graver sélectivement la couche modifiée afin de conserver tous les bénéfices de l'implantation par les ions (anisotrope et de précision nanométrique). Cette étape peut se réaliser de plusieurs manières mais doit surtout veiller à ne pas endommager le matériau sous peine de perdre les avantages de l'implantation d'ions légers. Les plasmas conventionnels sont donc ici à exclure, leur utilisation menant à nouveau à une couche mixte réactive. On leur préfère l'utilisation d'un plasma *downstream* en chimie NF₃/NH₃, qui ne va utiliser que les radicaux réactifs pour graver la couche modifiée de manière sélective [Renaud 2019]. La deuxième solution, celle retenue pour les manipulations expérimentales de cette thèse, consiste à prendre une voie purement chimique, sans plasma, avec l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF). Le chapitre 3, consacré au dispositif expérimental, détaillera plus en détail cette deuxième partie du procédé.

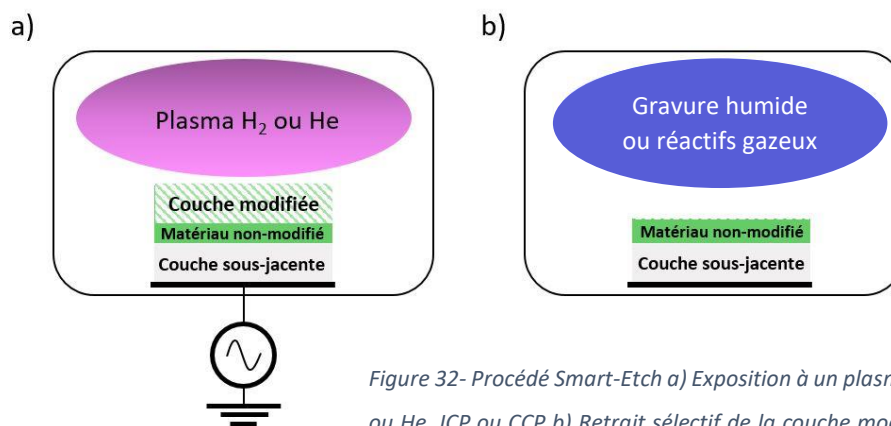


Figure 32- Procédé Smart-Etch a) Exposition à un plasma H₂ ou He, ICP ou CCP b) Retrait sélectif de la couche modifiée (sans plasma).

Le Smart-Etch n'a toutefois pas été développé pour la gravure du SiO₂ mais pour celle du Si₃N₄, et plus précisément pour la gravure des espaceurs nitrure dans les transistors FDSOI [Posseme 2014], jusqu'alors plutôt envisagée à l'aide de plasmas pulsés [Blanc 2014]. Une manière de caractériser l'efficacité du Smart-Etch est d'estimer le rapport entre la vitesse de gravure du matériau modifié et celle du matériau non-modifié. Ce rapport, représentant la sélectivité entre couche modifiée et couche non-modifiée, est en effet important lors de la deuxième étape afin de retirer uniquement la couche modifiée. Dans le cas du Si₃N₄, la sélectivité obtenue après implantation par plasma d'H₂ puis retrait

par bain HF 1% est d'environ 60 [Dubois 2016]. Le Smart-Etch donne donc de bons résultats pour la gravure du nitrure, à la fois en termes d'anisotropie et de sélectivité. Ces résultats ont été magnifiés par certains travaux récents cherchant à l'optimiser, en le couplant par exemple avec un mode fonctionnement cyclique et en s'affranchissant d'une deuxième étape effectuée en bain HF [Renaud 2019]. En effet, cette dernière n'est pas idéale, la gravure chimique humide impliquant de transférer la plaque implantée de la chambre plasma vers un poste capable d'effectuer ce genre de gravure. Ce transfert augmente les chances de phénomènes parasites en plus de ralentir le procédé. Ces nouveaux travaux cherchent donc à s'orienter vers une optimisation du retrait par plasma *downstream* en chimie NF₃/NH₃. Cette seconde étape pourrait notamment être effectuée dans un réacteur prototype capable de produire à la fois des plasmas CCP (étape 1) et des plasma déportés (étape 2).

1.5 Objectifs de la thèse et plan du manuscrit

1.5.1 La simulation numérique comme aide au développement ?

La question aujourd'hui, concernant la couche ONO, est donc la capacité du Smart-Etch à être applicable au SiO₂ et potentiellement à une superposition de couches SiO₂/Si₃N₄/SiO₂. Dans ce contexte, la compréhension des phénomènes et des mécanismes mis en jeu lors de l'implantation ne pourrait-elle pas aider à développer cette méthode de manière plus efficace ?

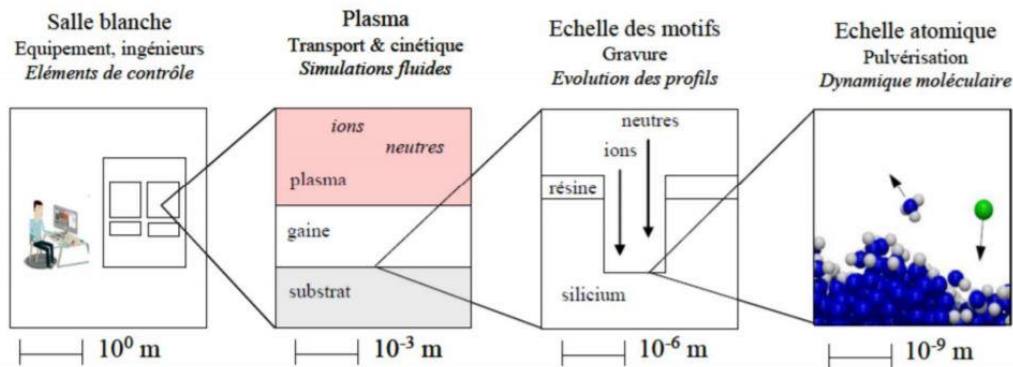


Figure 33- Echelle de résolution de la Dynamique Moléculaire [Humbird 2004]

Afin de répondre à ces questions, la simulation numérique semble des plus adaptés. En effet, la Dynamique Moléculaire permet d'observer l'évolution d'une structure au niveau atomique (voir Figure 33). La diminution des échelles mises en jeu dans la microélectronique au cours des dernières années, rapprochant les couches impliquées toujours plus près de la taille de quelques atomes, fait en effet de la Dynamique Moléculaire un outil de choix. De plus, quand bien même ces couches contiendraient des atomes difficiles à cerner avec les outils de mesures classiques – l'hydrogène par

exemple – la Dynamique Moléculaire est toujours capable d'étudier ces dernières. Enfin peut aussi aider à mieux comprendre des mécanismes impossibles à observer expérimentalement. La simulation numérique en générale est d'autant plus intéressante que la puissance de calcul des processeurs et des cartes graphiques ne fait que croître, rendant cette technique toujours plus accessible en termes de temps de calcul réel. La question de son intégration à l'industrie se pose donc de plus en plus ; La Dynamique Moléculaire est-elle capable de passer du statut d'outil de recherche souvent académique, à celui d'outil directement intégré au développement de procédé ? Sans parler ici de vitesse de calcul, il est intéressant de noter que, concernant l'aide de la Dynamique Moléculaire vis-à-vis du développement d'un procédé autour de l'ONO, les interactions plasma-surface en général (plasma à base d'Ar, Cl, F, H sur divers matériaux autour de Si, C, O) ont été étudiées de nombreuses fois au cours de ces dernières années grâce à la simulation numérique [Stillinger 1985, Tersoff 1988, Abrams 1999, Graves 2009], ce qui pose donc les études menées à partir de cette dernière sur des bases solides. Aux études précédentes citées sur le Smart-Etch, peut d'ailleurs s'en ajouter une autre, ayant eu pour sujet l'implantation du Si_3N_4 par plasma d' H_2 et d' He , par simulations de Dynamique Moléculaire [Martirosyan 2017]. Ce travail a permis, en outre, d'observer en détail le phénomène d'implantation autolimitée, la formation de la couche modifiée de même que sa structure avec par exemple l'apparition de bulles dans le cas d'une implantation par plasma d' He sur Si_3N_4 . Le développement d'un procédé pour l'ONO se place donc directement dans la suite de cette thèse, nous permettant par ailleurs de prendre avantage de nombreux points : potentiel interatomique déjà existant, procédures de Dynamique Moléculaire pour l'implantation d'ions H_x^+ et He^+ déjà éprouvées et validées par l'expérience et enfin, un code de Dynamique Moléculaire récemment parallélisé. Situé dans le prolongement direct de la thèse citée précédemment, et traitant du Si_3N_4 , notre objectif sera donc d'étudier la première étape du procédé Smart-Etch, à savoir l'implantation d'ions légers (H_x^+ et He^+) dans un matériau dans le but de le modifier, appliqué au SiO_2 et à terme à la couche ONO complète ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) des mémoires Flash. Notre étude s'intéressera tout particulièrement à cet état appelé état stationnaire rendu possible par l'implantation autolimitée dont nous avons précédemment parlé ; Une fois ce dernier atteint, nous comparerons la profondeur d'implantation des ions et la structure du matériau en fonction de divers paramètres tels que l'énergie ionique et la nature ionique. Ces paramètres de sortie nous permettront, nous l'espérons, de déterminer l'énergie idéale à déployer pour implanter précisément une couche de SiO_2 et aussi répondre à de nombreuses questions telle que la faisabilité d'un procédé d'implantation de la couche ONO en une seule étape. Plus que de déterminer, par simulation seule, des fenêtres de paramètres plasma qui servirait à implanter la couche ONO à une profondeur donnée précise, notre but sera par ailleurs de comparer les résultats des simulations citées précédemment avec ceux obtenus par l'expérience afin de déterminer dans

quelle mesure la simulation numérique peut-elle être un outil adapté à une entreprise telle que STMicroelectronics, en termes de précision des prévisions rapporté au temps de calcul nécessaire.

1.5.2 Plan du manuscrit

Nous commencerons dans le chapitre suivant par détailler la méthode de simulation utilisée afin d'exposer au mieux le fonctionnement de la Dynamique Moléculaire, d'en comprendre la force mais aussi les contraintes, notamment temporelles, inhérentes à la simulation en générale et a fortiori lors de la simulation d'interaction plasma-surface faisant intervenir un ion aussi léger que l'hydrogène. Nous détaillerons ensuite brièvement le dispositif expérimental mis en place pour cette thèse et notamment les divers instruments de mesure employés. Les chapitres suivant seront consacrés aux résultats des études menées aussi bien par dynamique moléculaire que par des manipulations expérimentales. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'implantation des ions He^+ dans le SiO_2 puis un chapitre sera consacré à l'implantation des ions issu d'un plasma d'hydrogène (H_x^+ avec $x=1-3$) toujours dans le SiO_2 . Enfin, un chapitre dédié à la simulation de l'implantation des ions H_x^+ et He^+ dans l'empilement ONO complet ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) viendra clore ce manuscrit avant un conclusion récapitulative.

RÉFÉRENCES

- [Abrams 1999] Ambrams C.F., Graves D.B., « Molecular dynamics simulations of Si etching by energetic CF₃ », *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 86, no 11, p. 5938-5948
- [AlphaStreet 2019] « Global semiconductor revenues to fall this year on supply glut, China weakness », AlphaStreet, 2019, consulté le 21 janvier 2020
- [Audi 2013] Audi, « Immense Significance for Innovations : Semiconductors », 2013, consulté le 21 janvier 2020
- [Athavale 1996] Athavale S. D., Economou, D. J., « Realization of atomic layer etching of silicon », *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1996, vol. 14, no 6, p. 3702-3705
- [Bai 2007] Bai K.H., Chang H.Y., Kwon G.C., Kim H.S., Kim J.S., « Highly selective SiO₂ etching in low-electron-temperature inductively coupled plasma », *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 46, no 6R, p. 3602
- [Bai 2001] Bai K.H., Hong J.I., You S.J., Chang H.Y., « Effect of substrate bias voltage on plasma parameters in temperature control using a grid system », *Physics of Plasma*, 2001, vol. 8, no 9, p. 4246-4250
- [Baklanov 2007] Baklanov M., Maex K., Green M., « ONO Structures and Oxynitrides in Modern Microelectronics: Material Science, Characterization and Application », *Dielectric films for advanced microelectronics*, Vol. 12, 2007, p. 251-295
- [Balland 1985] Balland B. et al, « Conséquences d'une injection tunnel Fowler-Nordheim dans des structures MOS à oxyde mince », *Revue de physique appliquée*, 1985, vol. 20, no 4, p. 225-234
- [Blanc 2014] Blanc R., « Développement et caractérisation de procédés de gravure des espaceurs Si₃N₄ pour les technologies FDSOI », 2014
- [Born 1926] Born M., « Quantum mechanics of collision processes », *Zeit fur Phys*, 1926, vol. 38, p. 803
- [Brichon 2015] Brichon P., « Vers une gravure plasma de precision nanometrique: Simulations de dynamique moleculaire en chimie Si-Cl », 2015
- [Broekhuijsen 2019] Broekhuijsen N., « AMD's 64 Core EPYC and Ryzen CPUs Stripped: A Detailed Inside Look », 2019, consulté le 21 janvier 2020
- [Dubois 2016] Dubois J., « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », 2016.
- [Fukusawa 2011] Fukusawa M., Nakakubo Y., Mastuda A., Takao Y., Eriguchi K., Ono K., Minami M., Uesawa F., Tatsumi T., « Structural and electrical characterization of HBr/O₂ plasma damage to Si substrate », *Journal of Vacuum Science & Technologie A*, 2011, vol. 29, no 4, 041301
- [Graves 2009] Graves D.B., Brault P., « Molecular dynamics for low temperature plasma-surface interaction studies », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, vol. 42, no 19, 194011
- [Hippler 2008] Hippler R., Kersten H., Schmidt M., Schoenbach K.H., « Low Temperature Plasmas », Vol 1, 2008, vol. 787
- [Humbird 2004] Humbird D. W., « Computational studies of plasma-surface interactions », 2004

- [Ikada 2004] Ikada R., Nishimura G., Kata K., Lisukawa S., « Production of high density and low electron-temperature plasma by a modified grid-biasing method using inductively coupled RF discharge », *Thin solid films*, 2004, vol. 457, no 1, p. 55-58
- [Intel 1971] Intel, « Intel MCS-4 datasheet », chipdb, consulté le 21 janvier 2020
- [Kato 1990] Kato M., Nishioka Y. and T. Okabe, « Parasitic mosfet degradation induced by fowler-nordheim injection », *IEEE electron device letters*, 1990, vol. 11, no 12, p. 590-592
- [Kim 2013] Kim J. K., Cho S. I., Lee S. H., Kim C. K., Min K. S., Kang S. H., Yeom, G. Y., « Damaged silicon contact layer removal using atomic layer etching for deep-nanoscale semiconductor devices ». *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2013, vol. 31, no 6, 061310.
- [Kumar 2014] Kumar B., Kaushik B.K., Negi Y.S., « Perspectives and challenges for organic thin film transistors: materials, devices, processes and applications », *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol. 25, no 1, p. 1-30
- [Laurent 1999] Laurent C., « Diélectriques solides et charge d'espace », p.2, Ed. Techniques Ingénieur, 1999
- [Laws 2018] Laws D., « 13 Sextillion & Counting: The Long & Winding Road to the Most Frequently Manufactured Human Artifact in History », *Computer History Museum*, 2018, consulté le 21 janvier 2020
- [Lieberman 2005] Lieberman M. A., Lichtenberg A. J., « Principles of plasma discharges and materials processing », John Wiley & Sons, 2005,
- [Lipkin 1999] Lipkin L.A., Palmour J.W., « Insulator investigation on SiC for improved reliability », *IEEE transactions on Electron Devices*, 1999, vol. 46, no 3, p. 525-532
- [Loukil 2019] Loukil R., « Le marché des semi-conducteurs dépassé les 500 milliards de dollars en 2018 selon IC Insights », *L'Usine Nouvelle*, 2019, consulté le 21 Janvier 2020
- [Lucovsky 2001] Lucovsky G., Rayner G.B, Johnson R.S. « Chemical and physical limits on the performance of metal silicate high-k gate dielectrics », *Microelectronics Reliability*, 2001, vol. 41, no 7, p. 937-945
- [Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017
- [Martirosyan 2018] Martirosyan V., Despiau-Pujo E., Dubois J., Cunge G., Joubert, O. « Helium plasma modification of Si and Si₃N₄ thin films for advanced etch processes », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2018, vol. 36, no 4, 041301.
- [Martirosyan 2018 b] Martirosyan V., Joubert O., Despiau-Pujo, E. « Modification mechanisms of silicon thin films in low-temperature hydrogen plasmas », *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, vol. 52, no 5, 055204
- [Melzani 2017] Melzani M., « Une courte introduction à la physique des plasmas dilués », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 2017, vol. 992,
- [Naudé 2005] Naudé N., « Electrical study of the atmospheric pressure Townsend discharge physics and its interaction with a power supply: Model and Experiment », *Journal of physics D: applied physics*, 2005, vol. 38, no 4, p. 530

[Petit-Etienne 2010] Petit-Etienne C., Darnon M., Vallier L., Pargon E., Cunge G., Boulard F., Banna S., Lill T., Joubert O., « Reducing damage to Si substrates during gate etching processes by synchronous plasma pulsing », *J. Vac. Sci. Technol*, 2010, vol. 28, no 5, p. 926-934

[Posseme 2014] Posseme N., Pollet O., Barnola S., « Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium », *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, no 5, 051605

[Prevost 2019] Prevost E., « Study of selective chemical downstream plasma etching of silicon nitride and silicon oxide for advanced patterning applications », 2019

[Renaud 2019] Renaud V., Petit-Etienne C., Barnes J., Bissierier J., Joubert O., Pargon E., « Two-step cycling process alternating implantation and remote plasma etching for topographically selective etching: Application to Si₃N₄ spacer etching », *Journal of Applied Physics*, 2019, vol. 126, no 24, 243301

[Roser 2020] Roser M., Ritchie H., « Technological Progress », 2020, *OurWorldInData*, consulté le 22 Janvier 2020

[Shibagaki 1976] Shibagaki M., Horiike Y., « A New Chemical Dry Etching », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1976, vol. 15, no S1, p. 13.

[SIA 2019] Semiconductor Industry Association, « Semiconductor Demand Drivers Increase Across the Board in 2018 », 2019, consulté le 21 janvier 2020

[Simon 2018] Simon A. H., « Sputter processing », *Handbook of Thin Film Deposition*, 2018

[Stillinger 1985] Stillinger F.H., Weber T.A., « Computer simulation of local order in a condensed phases of silicon », *Physical Review B.*, 1985, vol. 31, no 8, p. 5262

[Szabó 1994] Szabó A., Farrall P.D., Engel T., « Thermal and direct etching mechanisms of Si (100) with a hyperthermal chlorine beam », *Journal of applied physics*, 1994, vol. 75, no 7, p. 3623-3626

[Tersoff 1988] Tersoff J., « Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties », *Physical Review B.*, 1988, vol. 38, no 14, p. 9902

[Wei 1984] Wei C.C, Ma T.P., « Reduction of apparent dopant concentration in the surface space charge layer of oxidized silicon by ionizing radiation », *Applied Physics Letters*, 1984, vol. 45, no 8, p. 900-902

[Winters 1979] Winters H. F., Coburn J. W., « The etching of silicon with XeF₂ vapor », *Applied Physics Letters*, 1979, vol. 34, no 1, p. 70-73

Chapitre 2

Dynamique Moléculaire

Sommaire

2.1 Principes de base de la dynamique moléculaire	45
2.1.1 Description du mouvement atomique	45
2.1.2 Interaction et potentiel interatomique	46
2.1.3 De Lennard Jones aux potentiels à n-corps	48
2.1.4 L'intégration numérique	50
2.1.5 La physique statistique	51
2.2 Application de la MD aux interactions plasma-surface	51
2.2.1 Modélisation des impacts ioniques	51
2.2.2 Cellule et conditions périodiques aux limites	53
2.2.3 Échelles de temps mis en jeu	54
2.2.4 Thermalisation	56
2.2.5 Gestion des produits de gravure	57
2.3 Modélisation des interactions Si-O-N-H et Si-O-N-He	58
2.3.1 Description du potentiel ZRL	58
2.3.2 Modélisation des substrats de SiO ₂ , Si ₃ N ₄ et ONO	58
2.3.3 Spécificités liées à la simulation d'impacts d'ions légers	61
2.3.4 Paramètres d'entrée : nature, énergie et dose ioniques	62
2.3.5 Paramètres de sortie : modification structurale/chimique des substrats et pulvérisation	65
2.4 Conclusion	68

Avant de rentrer dans le détail des interactions régissant la dynamique moléculaire, il peut être utile d'en rappeler les principes de base et le but. Si d'une manière générale la dynamique, à l'aide des interactions adaptées, permet d'étudier des systèmes de toutes tailles (des grains de solides jusqu'aux galaxies), la dynamique moléculaire (MD) se focalise quant à elle, comme son nom l'indique, sur l'étude d'objets d'une taille inférieure : son but est de venir éclairer le chercheur sur des phénomènes pouvant avoir lieu à l'échelle moléculaire. Les simulations MD sont particulièrement utilisées en sciences des matériaux et pour l'étude des molécules organiques, des protéines, de la matière molle ou des macromolécules. Pouvant offrir un aperçu des mécanismes réactionnels à l'interface plasma-matériau, elles semblent donc un outil particulièrement intéressant dans le cadre de notre étude de l'implantation de la couche ONO des mémoires Flash. Dans ce chapitre, nous commencerons par poser

les bases de la dynamique moléculaire avant de développer ses aspects techniques lorsque cette dernière est appliquée aux interactions plasma-surface. Nous nous intéresserons enfin en détail à la modélisation des interactions entre des ions légers (hydrogène, hélium) et les matériaux Si_3N_4 et SiO_2 .

2.1 Principes de base de la dynamique moléculaire

2.1.1 Description du mouvement atomique

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation numérique permettant de modéliser l'évolution temporelle d'un système de particules en interaction. Malgré l'échelle à laquelle intervient la dynamique moléculaire, qui pourrait laisser présager une approche quantique de l'atome, ce dernier obéit ici à la mécanique classique et est représenté comme un point matériel possédant une masse, une position, une vitesse et évoluant dans un champ de forces. Sans entrer dans les détails, on peut justifier cette approximation d'un « atome unifié » par la faible incertitude sur l'énergie de ce dernier et le fait que la longueur de De Broglie soit petite devant les distances interatomiques [Tolman 1938, Helmer1998].

Le système étudié étant fini et isolé (ensemble NVE), l'énergie totale de ce dernier est conservée et peut être exprimée comme la somme de son énergie cinétique plus une énergie potentielle, U , dépendant de la position atomique r_i de chaque atome :

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

L'application de la seconde loi de Newton donne alors pour chaque atome i :

$$-\frac{\partial U}{\partial r_i} = m_i r_i'' \quad (2.2.1) \quad \text{soit} \quad f_i = m_i a_i \quad (2.2.2)$$

Où f_i représente la force exercée sur l'atome i par le reste des atomes du système, a_i sont l'accélération et m_i sa masse. La dynamique moléculaire est donc basée sur la résolution de ces équations différentielles, dites équations de mouvement, pour un système à N atomes en interaction, afin de déterminer à chaque instant t les futures positions et vitesses de chaque atome à l'instant $t + \delta t$. Contrairement aux méthodes Monte-Carlo, la MD est une technique déterministe : pour une configuration initiale de vitesses et de positions, l'évolution temporelle du système est complètement déterminée.

2.1.2 Interaction et potentiel interatomique

a) Les interactions interatomiques

La dynamique moléculaire est basée sur la notion d'interaction entre les atomes. Du fait de l'échelle à laquelle intervient la dynamique moléculaire, un seul des quatre grands types de forces existantes (gravitation, électrostatique, nucléaire forte et nucléaire faible) nous intéresse ici, la force électrostatique. Les forces interatomiques sont de nature électrostatique et induisent une attraction ou une répulsion entre atomes. A l'intérieur même de cette famille, on distingue différents types d'interactions :

- Les liaisons chimiques fortes, à courte portée, qui voient s'établir un partage d'électrons entre atomes (liaisons covalentes, liaisons métalliques)
- Les liaisons physiques plus faibles ou à plus longue portée (liaisons ioniques, Van Der Waals, liaisons H).

Ces interactions ne possèdent pas toutes la même intensité ; On peut même observer plusieurs ordres de grandeur entre une liaison covalente et une liaison de type Van Der Waals :

- Liaison covalente Si-Si dans α -Si : $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Nicholas 1989]
- Liaison hydrogène (OH - - O) : $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Élie 2004]
- Van Der Waals dans H_2 solide : $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [Eduscol 2012]

Dans le cas du matériau SiO_2 , sujet de cette thèse, l'interaction existante entre un atome de silicium et un atome d'oxygène appartient encore à un autre type de liaisons : les liaisons ionique-covalentes. En effet, la nature covalente ou ionique d'une liaison entre deux atomes tient à la différence d'électronégativité entre ces deux atomes. Pour rappel, on définit l'électronégativité comme la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons lors de la formation d'une liaison. Dans la liaison ionique, il y a transfert complet d'électron(s) de valence entre 2 atomes à l'électronégativité très différente (un donneur et un accepteur d'électrons) alors que dans la liaison covalente, il y a partage d'électron(s) de valence entre 2 atomes ayant une électronégativité similaire (aucun des deux n'attire ou ne repulse de préférence les électrons qu'il partage). Dans le cas de Si-O :

$$\chi_{\text{O}^-} - \chi_{\text{Si}} = 3.5 - 1.8 = 1.7$$

Une liaison étant considérée comme ionique à partir d'une différence d'électronégativité de 2, la liaison Si-O ne peut donc pas être considérée comme telle. On parle donc ici de liaison ionique-covalente, la liaison Si-O en étant une parfaite représentante du fait de sa nature à 52% ionique et à 48% covalente [Pauling 1980]. La nature ionique-covalente de la liaison Si-O aura une influence sur le potentiel interatomique – voir section suivante - devant être utilisé lors de cette thèse.

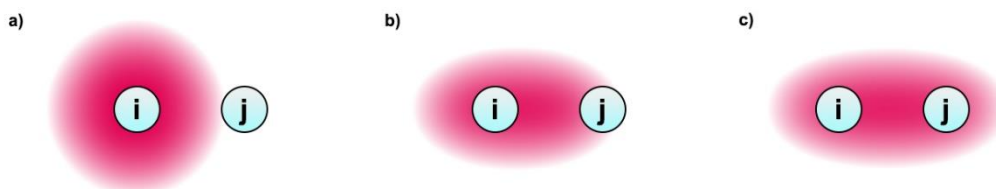


Figure 1- Représentation de trois types de liaisons : a) Liaison ionique b) Liaison ionique covalente c) Liaison covalente pure. Les cercles gris représentent les noyaux des atomes et leurs électrons de cœur ; Les nuages roses la densité de probabilité de présence des électrons de valence impliqués dans la liaison.

b) Le potentiel interatomique

Le but de la dynamique moléculaire étant de pouvoir calculer les trajectoires des atomes et des molécules, un modèle d'énergie potentielle permettant de décrire les interactions présentées précédemment est nécessaire. Ce modèle, aussi appelé « champ de force », est le potentiel interatomique. Ce dernier ne prend pas en compte les électrons, comme sont amenés à le faire les calculs basés sur la « Théorie de la Fonctionnelle de la Densité » (DFT), et se focalise sur les énergies potentielles intra et intermoléculaire, en considérant l'atome comme un « tout unifié ». En pratique, le potentiel interatomique U est une fonction mathématique permettant de calculer l'énergie potentielle du système étudié en fonction des paramètres propres à chaque atome du système et de leur position. Le calcul des forces agissant sur chaque atome du système dépendant du potentiel interatomique U , déjà exprimé dans la formule 2.1. La forme et les paramètres du potentiel choisi sont déterminants pour la simulation.

D'une manière générale, et même s'il existe des potentiels ne prenant pas en compte l'attraction [Alder 1957], on peut considérer qu'un potentiel représentant l'interaction entre deux atomes est constitué de deux composantes additionnées, une attractive et une répulsive, visibles sur la Figure 2 :

- Attractive : Liée aux interactions électrostatiques classiques d'un dipôle (ex. les forces de Van Der Waals).
- Répulsives : Quand la distance interatomique est telle que l'inter-pénétrabilité des nuages électroniques n'est plus négligeable, provoquant ainsi une forte répulsion.

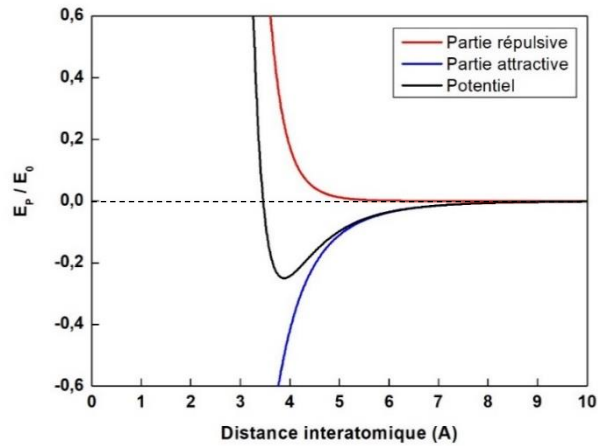


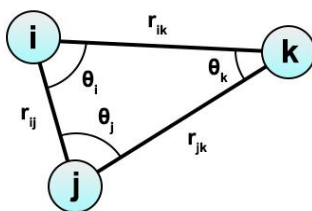
Figure 2- Exemple de potentiel interatomique entre deux atomes (ici, Lennard Jones pour un couple O-O) en fonction de la distance interatomique, et ses deux composantes, attractive et répulsive.

2.1.3 De Lennard-Jones aux potentiels à n-corps

Le potentiel de Lennard-Jones [Lennard-Jones 1924], présenté en Figure 2, est un exemple de potentiel à 2 corps qui permet de bien comprendre ce qu'est un potentiel interatomique. D'ailleurs, malgré le fait que des potentiels plus complexes existent, il est toujours régulièrement utilisé pour son atout non négligeable, sa simplicité :

$$U(r) = 4 U_0 \left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right] \quad (2.3)$$

Où r représente la distance interatomique, U_0 est la profondeur du puits de potentiel, et d la distance à laquelle le potentiel atteint son minimum. On reconnaît ici facilement la partie attractive, sous couvert du terme à la puissance 6 et la partie répulsive, dans le terme à la puissance 12.



$$U_{ijk} = U_0 \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right] \quad (2.4)$$

Figure 3- Principe de l'Interaction à trois corps.

Si le potentiel de Lennard-Jones permet de calculer l'énergie potentielle d'un système afin de calculer l'évolution de ce dernier, il ne se base pour autant que sur des interactions de paires : chaque duo d'atomes apporte sa contribution au calcul de l'énergie potentielle totale, en fonction de la distance interatomique le caractérisant, mais de façon indépendante des autres atomes du système. Ainsi, le

potentiel de Lennard-Jones décrit bien les interactions entre deux atomes dans les gaz monoatomiques, ou les interactions intermoléculaires dans les liquides et dans les gaz. En revanche, lorsqu'il s'agit de décrire la matière condensée (systèmes fortement covalents), le potentiel à 2 corps de type Lennard-Jones n'est pas un potentiel réaliste du fait du caractère directionnel des liaisons. En effet, comme représenté sur la Figure 3 Figure 3- Principe de l'Interaction à trois corps., le potentiel de Lennard-Jones ne permet pas, par exemple, de prendre en compte l'influence de la présence d'un troisième atome, noté ici k , sur l'interaction existant entre les atomes i et j . Dans la réalité, la présence de k , sa position par rapport à i et j , va venir jouer sur l'interaction et donc impacter l'évolution du système. Un exemple de potentiel à trois-corps est le potentiel d'Axilrod-Teller [Axilrod 1943], qui, en reprenant les notations de la Figure 3, peut s'écrire sous la forme de l'équation 2.4. En fixant un paramètre tel que la distance r_{ij} , on peut tracer le potentiel d'Axilrod-Teller pour se rendre compte de l'influence de la position du troisième atome (voir Figure 4)

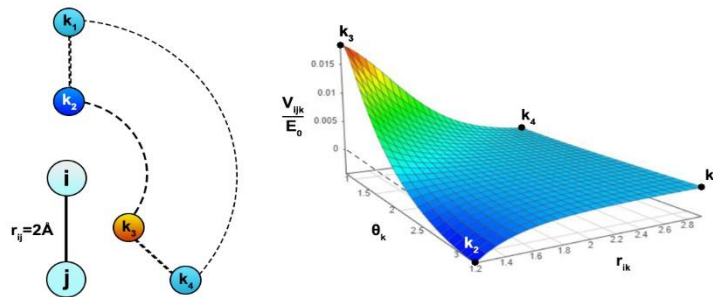


Figure 4- A droite, représentation 3D du potentiel d'Axilrod-Teller (valeurs réduites) en fonction de r_{ik} et θ_k pour une distance r_{ij} fixée à 2\AA . La zone délimitée en pointillée à gauche représente l'ensemble des positions pouvant être occupées par l'atome k sur l'intervalle choisi à droite ($\theta_k = [\pi/4 ; \pi]$ et $r_{ik} = [1.2 ; 3]$). Les points annotés k représentent différentes positions pouvant être occupées par l'atome k , décrites ci-après : k_1 et k_4) l'influence de l'atome k est négligeable du fait de sa distance. k_2) l'atome k subit une attraction. k_3) l'atome k subit une forte répulsion, du fait de la présence trop proche des deux autres atomes.

De la même manière que les potentiels à trois corps surpassent ceux à deux corps en termes de réalisme, l'apparition de nouveaux potentiels prenant en compte de plus en plus d'influences simultanées a rendu la dynamique moléculaire appliquée aux matériaux et aux interactions à la surface des solides (gravure, croissance, irradiation par particules ou laser) de plus en plus performante. Dans la suite logique des potentiels à trois-corps, sont apparus des potentiels à 4 corps encore plus complexes qui prennent par exemple en compte l'influence des angles dièdres aux seins des molécules (voir Figure 5).

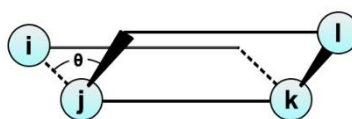


Figure 5- Représentation d'un angle dièdre.

Afin de prendre en compte la présence de tous les autres atomes du système (dans un rayon donné volontairement restreint afin de limiter le temps de calcul) sur une interaction entre deux atomes, une des grandes familles de potentiels à n-corps, et celle qui nous intéressera tout particulièrement ici, est celle des potentiels de type REBO (Reactive Empirical Bond-Order) ou Tersoff [Tersoff 1989]. Ces derniers sont capables de mieux rendre compte des liaisons covalentes et plus généralement tétraédriques (Si, C, SiC, SiH_x). Dans le cas de l'interaction plasma-surface, ils permettent de simuler la création ou la rupture de liaisons chimiques à la fois en phase condensée (dans le matériau cible) et en phase gazeuse (produits de gravure volatils). Le potentiel original de Tersoff s'exprime sous la forme :

$$U = \sum_i U_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (2.5)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (2.6)$$

Où f_C représente une fonction de coupure strictement décroissante, f_R et f_A les parties respectivement répulsive et attractive d'un potentiel de type Morse [Morse 1929] et enfin b_{ij} la modification de la partie attractive en fonction de l'angle θ_{ijk} . Une fois la forme analytique déterminée, les paramètres de ces potentiels sont ajustés afin de reproduire les propriétés des systèmes réels (constantes élastiques, paramètres de maille, énergies de surface et cohésion, etc.).

2.1.4 L'intégration numérique

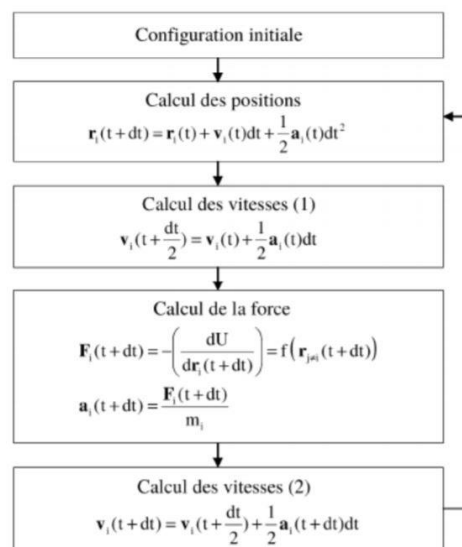


Figure 6- Algorithme de Verlet

Comme expliqué dans l'introduction de ce chapitre, la dynamique moléculaire est basée sur la résolution d'un système de N équations différentielles afin de déterminer à chaque instant t les futures

positions et vitesses de chaque atome à l'instant $t + \delta t$. S'il existe plusieurs types d'algorithmes permettant d'effectuer cette tâche, nous nous intéresserons uniquement à celui utilisé dans cette thèse, l'algorithme de Verlet [Verlet 1967] (voir Figure 6). Ce dernier, bien qu'un des premiers à avoir été inventé, est toujours d'actualité, du fait de ses qualités : sa simplicité et sa stabilité, qui n'entraînent qu'une faible dérive énergétique sur les temps longs [Despiau-Pujo 2009].

2.1.5 La physique statistique

Appliquée à l'étude des matériaux, la dynamique moléculaire permet la mesure des propriétés d'un échantillon dans le temps. En effet, connaissant les coordonnées et les vitesses de chaque atome à chaque pas de temps, la physique statistique est capable de convertir ces données en grandeurs thermodynamiques et en informations générales (composition, structure) sur le système. Les grandeurs fournies par la dynamique moléculaire sont issues de moyennes sur un ensemble de configurations instantanées du système à un temps donné. Par exemple, l'énergie cinétique des atomes (qui donne la température du système) et l'énergie potentielle sont calculées à tout instant, ce qui permet de connaître l'énergie interne du système en temps réel et de suivre son évolution vers un état d'équilibre.

2.2 Application de la MD aux interactions plasma-surface

Au-delà des interactions atomiques, du potentiel et de l'intégration numérique, la dynamique moléculaire s'est vue devoir adopter un certain nombre de méthodes/formalismes afin de pouvoir représenter les interactions à la surface des solides de façon réaliste. La section suivante est dédiée à la description de ces différentes méthodes en partant de la plus spécifique à nos simulations, la modélisation d'impacts ioniques énergétiques.

2.2.1 Modélisation des impacts ioniques

Pour rappel, notre étude s'intéresse aux mécanismes d'implantation d'espèces énergétiques dans le matériau SiO_2 puis dans un empilement de couches de type $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$. Les espèces en question sont les ions pouvant être générés dans un plasma d'hélium ou d'hydrogène, à savoir : He^+ , H^+ , H_2^+ , H_3^+ . Malgré le fait que des radicaux et des espèces neutres (H , H_2) soient aussi générés dans les plasmas d'hydrogène, ces derniers n'ont pas été inclus dans nos simulations et ce pour deux raisons. Tout d'abord, il a été montré que le SiO_2 ne subit expérimentalement aucune gravure lors de son exposition à un plasma d'hydrogène dans la gamme d'énergies ioniques étudiée dans cette thèse.

Ainsi, le rôle des radicaux et des neutres étant négligeable dans la phase d'implantation du Smart-Etch (pas de phénomène de gravure basé sur la synergie ions/neutres), il était logique de modéliser et simuler en priorité le bombardement ionique. Par ailleurs, bien que les potentiels interatomiques de type Tersoff soient aptes à simuler des interactions entre radicaux et surfaces [Magaud 2014, Brichon15], leur capacité à capturer des processus purement chimiques à l'extrême surface du matériau peut parfois s'avérer problématique et nécessiter un travail d'amélioration du potentiel [Humbird04, Martirosyan17]. Ce risque étant d'autant plus marqué dans les potentiels devant modéliser des systèmes chimiques complexes (dans le système Si-N-O-H, 4 éléments chimiques à modéliser simultanément en phases condensée et gazeuse), il a été décidé de se concentrer uniquement sur la simulation d'impacts ioniques. Dans un plasma basse pression, les ions chargés positivement sont accélérés dans la gaine perpendiculairement à la surface du substrat. Dans la simulation, leur position de départ est donc choisie aléatoirement au-dessus de la surface du matériau, au-delà de la distance de coupure du potentiel. Ces derniers possèdent deux composantes de vitesses : thermique et liée à l'accélération dans la gaine. La première, v_{TH} , est définie aléatoirement selon une distribution de type Maxwellienne centrée autour de 300 K. La deuxième, v_{GAIN} , est perpendiculaire à la surface du matériau et est définie directement par l'énergie ionique, soit le V_{BIAS} en pratique. L'addition de ces deux vitesses permet l'obtention d'une vitesse déviant légèrement de la trajectoire perpendiculaire ($v_{TH} \ll v_{GAIN}$), ce qui permet entre autres de rendre compte d'éventuelles collisions ayant lieu dans la gaine. Un reproche pourrait être ici fait de ne pas prendre en compte le fait que la distribution en vitesses des ions n'est pas assimilable à un unique pic mais à une fonction plus complexe. Un bombardement effectué à une puissance bias donnée devrait donc voir l'apparition d'ions aux vitesses plus variées. Toutefois, on peut argumenter en précisant que les fonctions permettant de calculer cette distribution ne sont pas toujours totalement concordantes avec l'expérience (voir Figure 7) [Dubois 2016], mais surtout que la Dynamique Moléculaire vise avant tout à exprimer des tendances et des ordres de grandeur (profondeur, taux de gravure...) rendant donc un peu superflu le détail exact de la distribution en énergie ionique.

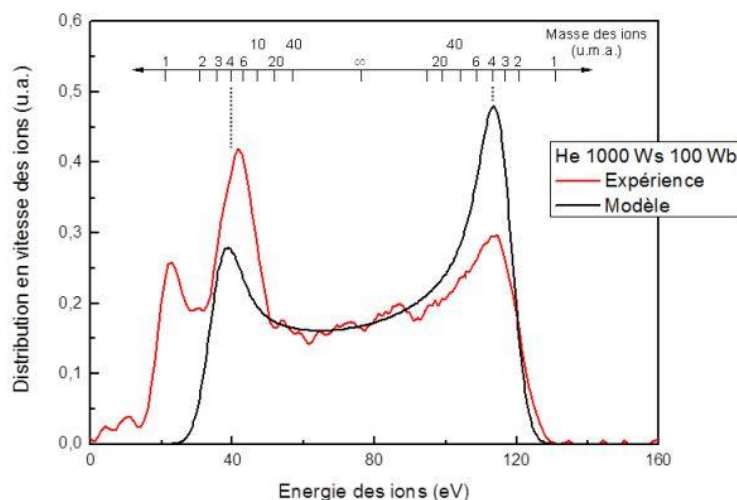


Figure 7- Distributions en vitesse des ions expérimentale et modélisée en plasma d'He. Conditions : He 100 sccm / 10 mT / 1000 Ws / 100 Wb [Dubois 16].

Concernant la modélisation des ions en elle-même, ces derniers possèdent deux composantes de vitesse : l'une thermique ($\overline{v_{TH}}$) et l'autre due à l'accélération ressentie par les ions traversant la gaine ($\overline{v_{GAINE}}$). La vitesse thermique est définie selon une distribution de Maxwell-Boltzmann centrée autour de 300K et selon une orientation aléatoire. La composante de vitesse liée à la gaine est quant à elle dirigée vers la surface selon une incidence normale (voir section 1.3.1.d). Ainsi, on peut exprimer la vitesse totale des ions comme :

$$\overline{v_{ION}} = \overline{v_{TH}} + \overline{v_{GAINE}} \quad (2.7)$$

A chaque impact simulé, le nouvel l'ion est initialement placé au-dessus de la surface à la distance minimale permettant de ne pas interagir avec cette dernière ; On applique à l'ion sa vitesse, déterminée ci-dessus. Les ions sont, par la suite, traités comme des neutres rapides. Cette approximation découle du fait que le potentiel interatomique ne prend pas en compte les charges et est justifiée par le phénomène de neutralisation d'Auger [Hagstrum 1961], qui montre que les ions positifs sont généralement rapidement neutralisés par les électrons de surface lors de l'approche d'une surface conductrice. Chaque impact est ensuite simulé durant un temps, le runtime, qui se doit d'être suffisamment long pour capturer la cascade de collision complète (la dissipation de l'énergie cinétique apportée par l'impact ionique). Une fois cette étape terminée, la cellule est analysée et des données statistiques sont collectées. La même procédure est ensuite répétée sur la cellule résultante, ce qui permet d'obtenir l'évolution dynamique du substrat.

2.2.2 Cellule et conditions périodiques aux limites

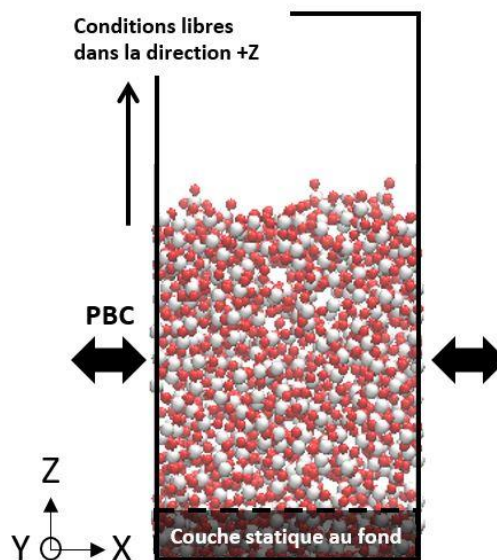


Figure 8- Cellule de dynamique moléculaire représentant une surface. Les conditions périodiques aux limites ou PBC s'appliquent selon le plan (O, \hat{y}, \hat{z}) et (O, \hat{x}, \hat{z}) .

La dynamique moléculaire est indissociable de la notion de cellule, un espace fini en trois dimensions qui va contenir les atomes (dans notre cas l'ion projectile et un petit volume du matériau cible) et constituer à proprement parler le système étudié. La cellule est volontairement choisie la plus petite possible (le nombre d'atomes à simuler augmentant fortement le temps de calcul dans le cas de l'utilisation de potentiels à n-corps) mais suffisamment grande pour ne pas altérer les résultats physiques. Toutefois, cela ne veut pas dire que la dynamique moléculaire reste cantonnée à la représentation de systèmes restreints clos. En effet, en appliquant des conditions périodiques aux limites (*Periodic Bondary Conditions* ou PBC en anglais), la dynamique moléculaire est capable de simuler des systèmes infinis. Pour ce faire, la cellule est répliquée périodiquement selon ses faces. Durant la simulation, seules les propriétés de la cellule unitaire seront traitées et propagées en appliquant la *convention d'image minimale* : chaque atome individuel de la simulation interagit avec l'image la plus proche des atomes réels du système. Enfin, chaque atome sortant de la cellule unitaire est réintroduit avec la même vitesse par la face opposée. En appliquant des conditions périodiques aux limites dans les trois directions de l'espace, on peut ainsi simuler un système infini, utile lors de la simulation de phases gazeuses par exemple. Dans notre cas, les conditions périodiques aux limites ne seront appliquées que latéralement, permettant ainsi la représentation d'un plan infini. Cela est possible grâce à une étude préalable qui permet de déterminer la largeur de cellule minimum à employer pour éviter des effets indésirables. Selon l'axe z, le haut de notre cellule sera laissé libre pour permettre sa croissance ou sa gravure, tandis qu'une fine couche d'atomes sera fixée en son fond afin de veiller à ce que l'ensemble du matériau ne se déplace pas en réaction aux impacts ioniques ayant lieu à sa surface. La profondeur à laquelle est située cette couche fixe est importante. Elle doit être dimensionnée de telle manière à éviter une profondeur trop importante – qui risquerait d'augmenter inutilement le temps de calcul – et une profondeur trop faible, qui pourrait voir un ion, issu d'un impact puissant, interagir de manière non réaliste avec les atomes fixés.

2.2.3 Échelles de temps mis en jeux

La dynamique moléculaire est basée sur une discrétisation du temps dont la plus petite unité est appelée *pas*. Le temps de calcul effectif d'une simulation est grandement dépendant de ce *pas* pour une même durée simulée. Toutefois, on ne peut pas choisir un pas de temps trop grand sous peine de voir par exemple un atome rapide se retrouver soudainement beaucoup trop près d'un autre atome – ce qui n'aurait pas pu arriver en temps continu – et donc faire l'objet d'une répulsion démesurée (voir Figure 2) mettant en péril la stabilité du système. Dans le cas de nos simulations, le pas variera donc en fonction de l'espèce ionique étudiée (plus faible pour un ion hydrogène que pour

un ion hélium, du fait de sa plus faible masse) et de son énergie cinétique. Les détails des pas choisis seront donnés dans les chapitres de résultats.

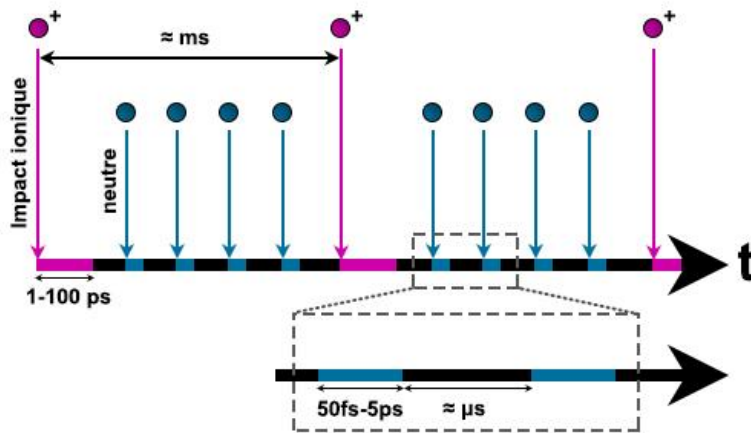


Figure 9- Echelle de temps des évènements ayant lieu à l'interface plasma-surface. Les intervalles mauves représentent le temps de suivi d'une espèce ionique. Ceux en bleu, le temps de suivi classique d'un neutre. Dans nos simulations de bombardement ionique, nous ne nous simulerons que les zones représentées en mauve.

Un autre paramètre important est le temps de suivi des atomes du système, correspondant à la durée existant dans notre simulation entre l'ajout d'un nouvel ion à notre cellule et le retour du système complet à un état de nouveau stable. Dans le cas d'impacts énergétiques, cela se traduit par le fait que l'ion incident ne dispose plus d'énergie, dissipée au fur et à mesure de sa trajectoire dans le matériau par des collisions, et que les cascades collisionnelles engendrées se soient elles aussi suffisamment atténuées. En pratique, une fois ce temps dépassé, un nouvel ion est introduit dans la cellule sans simuler l'intervalle de temps réel entre 2 impacts ioniques successifs, ce qui permet de gagner énormément de temps de calcul. En effet, le flux ionique dans un réacteur plasma ICP/CCP variant entre 0.1 et 10 mA.cm⁻², et la surface de notre cellule mesurant environ 9 nm², on arrive à environ un impact ionique tous les 10⁻⁴ à 10⁻² s sur la cellule MD. Ainsi, le temps de latence entre deux impacts ioniques dans un plasma réel est de l'ordre de la milliseconde tandis que le temps de suivi d'un ion et de sa cascade collisionnelle est de l'ordre de 1 à 100 ps dans la simulation (voir Figure 9). En enchainant directement les impacts ioniques et en ignorant les intervalles inter-impacts, on gagne donc beaucoup de temps de calcul, ce qui permet de simuler plusieurs milliers d'impacts consécutifs sur une même surface. Toutefois, cette procédure numérique a plusieurs conséquences. Tout d'abord, on comprend bien l'importance du temps de suivi, qui doit être suffisamment important pour que l'énergie de l'impact se soit bien répartie dans la cellule avant l'ajout d'un nouvel ion, et pour capturer les phénomènes physiques associés (rupture ou création de liaisons chimiques, pulvérisation, formation de produits de gravure). De même que le pas, le temps de suivi est dépendant de l'espèce ionique incidente et de son énergie (détails donnés dans les chapitres de résultats). Par ailleurs, ne pouvant simuler les intervalles de temps longs entre impacts ioniques successifs, on suppose que rien ne se passe dans ces périodes exceptée la dissipation du surplus d'énergie cinétique emmagasinée dans le matériau (cf. section 2.2.1) ou l'éventuelle désorption de produits faiblement liés à la surface. Cette

approche reste valide à condition qu'aucun phénomène majeur (relaxation, diffusion surfacique et ré-attachement) ne se produise sur les temps longs inter-impact. Cette décision de ne prendre en compte qu'une partie du temps d'exposition plasma nous permet finalement de pouvoir simuler des temps réels d'exposition suffisamment élevés pour être comparés avec l'expérience. Nos simulations étant capables d'effectuer des dizaines de milliers d'impacts ioniques dans un temps raisonnable (deux jours pour des ions hélium à 15 eV et au maximum deux mois pour des simulations d'ions H⁺ à 100 eV), cela correspond à des temps d'exposition plasma de l'ordre de plusieurs secondes à plusieurs minutes.

2.2.4 Thermalisation

La nécessité de thermaliser la cellule est directement liée aux deux points précédents : un atome ne pouvant quitter la cellule de simulation latéralement à cause des conditions périodiques (étant toujours réintroduit par la face opposée), il ne peut pas y avoir de diminution de l'énergie dans la cellule comme cela serait pourtant possible dans la réalité par dissipation de la chaleur. Dans notre cas, l'implantation du matériau se traduisant par des impacts ioniques et donc l'ajout de nouveaux atomes « chauds » à la cellule, l'énergie totale du système ne peut qu'augmenter, ce qui est irréaliste comparé à ce qui se passe dans un procédé réel. Ainsi, on comprend la nécessité de l'ajout d'une routine permettant à la cellule d'évacuer de manière artificielle son trop plein de chaleur/énergie après chaque impact ionique. Cette opération est basée sur un algorithme appelé thermostat de Berendsen [Berendsen 1984], qui a pour but de réduire la température/énergie du système entre les impacts ioniques. Lorsqu'il est enclenché, le thermostat réduit la vitesse de tous les atomes de la boîte en les multipliant par un facteur λ et ce à chaque pas de temps :

$$\lambda = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{set}}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Où T représente la température actuelle de la cellule, T_{set} la température vers laquelle devrait tendre le système et τ_T un paramètre représentant la force du thermostat. On a alors une diminution globale de la température dans la cellule, l'énergie cinétique d'un atome étant directement liée à sa vitesse par la formule simple :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2.8)$$

Toutefois, cette méthode a le défaut de ne pas permettre l'éradication de points chauds dans la cellule. Cette dernière étant refroidie de manière uniforme, l'algorithme ne fera pas de distinction entre les zones plus chaudes - la surface en l'occurrence - et les zones moins impactées. Ainsi, un gradient existera toujours dans la cellule malgré le fait qu'elle soit globalement à la température visée.

Afin de remédier à ce problème, on discrétise simplement la thermalisation selon l'axe Z. Désormais, la température est régulée par tranches ce qui permet un contrôle plus fin avec un faible refroidissement en fond de cellule et un facteur λ bien plus important en haut de cellule.

2.2.5 Gestion des produits de gravure

L'étude des interactions plasma-surface amène forcément à la question des produits de gravure. En effet, même si le SiO_2 n'est pas connu pour être gravé dans la gamme d'énergies étudiée, le bombardement ionique est susceptible de mener à la pulvérisation ou à la formation de produits de gravure. Ainsi, il convient d'anticiper la formation de tels produits en surface, et de déterminer une routine pour les traiter. En pratique, on recherche la présence de produits de gravure (atomes ou molécules sans interaction avec la surface) dans la cellule MD après chaque impact ionique, afin de les retirer du système avant l'impact suivant. On distingue ici trois cas différents, même si en pratique seulement deux algorithmes sont nécessaires :

- Les atomes simples (Si, O) éjectés de la cellule avec une vitesse dirigée dans la direction +Z et ne rencontrant aucun obstacle à leur départ, sont assimilés aux produits issus de la pulvérisation physique. Ces derniers sont supprimés de la cellule si la présence d'aucun autre atome sur leur trajectoire n'est avérée.
- Les groupements d'atomes ou molécules (SiH_x , NH_x) éjectés de la cellule avec une vitesse dirigée dans la direction +Z, sont traités de la même manière que les atomes simples : supprimés de la cellule si la présence d'aucun autre atome sur leur trajectoire n'est avérée. Ces produits sont gravés par des mécanismes de pulvérisation et de gravure chimique, certains étant saturés et d'autres non.
- Les molécules volatiles saturées simples de formule connue, listées dans le code afin d'être automatiquement repérées. Dans notre étude, la liste de ces dernières est la suivante : SiH_4 , Si_2H_6 , NH_3 , H_2O , $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ces dernières sont traitées comme n'importe quel autre produit mais disposent d'un traitement spécial dans le cas où leur vitesse ne serait pas dirigée dans la direction +Z. Du fait de leur stabilité importante, ces molécules auraient en effet de grandes chances de quitter la cellule durant l'intervalle de temps réel (de l'ordre de la ms) existant entre chaque impact ionique. On vérifie donc si des atomes se trouveraient sur leur trajectoire si cette dernière était purement verticale. Dans le cas où aucun obstacle n'est trouvé, on élimine la molécule.

2.3 Modélisation des interactions Si-O-N-H et Si-O-N-He

2.3.1 Description du potentiel ZRL

Le potentiel interatomique choisi pour effectuer cette thèse est le potentiel ZRL [Billeter 2006, Billeter 2009], mis au point par IBM. Le choix de ce potentiel est directement déterminé par le fait qu'il est le seul potentiel disponible dans la littérature, à pouvoir modéliser simultanément les interactions entre atomes de silicium, d'oxygène, d'azote et d'hydrogène, à la fois en phase condensée et en phase gazeuse. Dans le cas de l'étude de l'implantation d'ions He^+ et H_x^+ dans l'ONO, multicouche structurée sous la forme $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, cette propriété était évidemment indispensable. Le potentiel ZRL a d'ailleurs été paramétré sur des substrats de SiO_2 , de Si_3N_4 mais aussi de couches mixtes mélangeant Si-O-N, ce qui est crucial pour nos simulations faisant intervenir l'interface entre les couches de l'ONO. Le potentiel ZRL fait partie de la famille des potentiels dits « Tersoff augmentés », en cela qu'il possède un terme correctif supplémentaire qui doit permettre d'éviter la sur-coordination atomique pouvant parfois donner naissance à des molécules de type SiH_5 par exemple. Par ailleurs, on utilisera ici une version légèrement modifiée du potentiel ZRL original, le rayon de coupure pour un couple H-H ayant été légèrement modifié (1.5 Å à la place de 0.89 Å) dans la thèse de V. Martirosyan, afin de corriger des incohérences en termes de produits de gravure apparus lors de l'étude menée sur le Si_3N_4 avec le même potentiel [Martirosyan 2017]. L'adoption de cette modification nous permettra entre autres de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de cette étude. Enfin, concernant les interactions entre les atomes nobles He et le reste des atomes, l'utilisation du potentiel ZRL a été délaissée au profit d'un potentiel classique et plus simple de type Molière, recommandé pour ce genre d'interactions.

2.3.2 Modélisation des substrats de SiO_2 , Si_3N_4 et ONO

La couche ONO des mémoires Flash est composée de trois couches ($\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$), toutes trois amorphes. La génération numérique de couches amorphes n'étant pas aussi simple qu'il n'y paraît, nous avons opté pour une procédure de fusion, puis de refroidissement, appliquée sur un système cristallin [Ippolito 2011], procédure déjà employée avec succès lors de l'étude de V. Martirosyan sur le Si_3N_4 [Martirosyan 2017].

a) Amorphisation du SiO_2

Concernant le cristal d'origine, notre choix s'est porté sur l' α -quartz dans la mesure où ce dernier est l'espèce cristalline correspondant aux conditions normales de température et de pression (voir Figure 11-a) [Provost 2011]. Les paramètres de maille utilisés pour la génération sont quant à eux

donnés en Figure 11-b [De Graef 2012]. Concernant la procédure de fusion/refroidissement en elle-même, le principe est simple et schématisé en Figure 10.

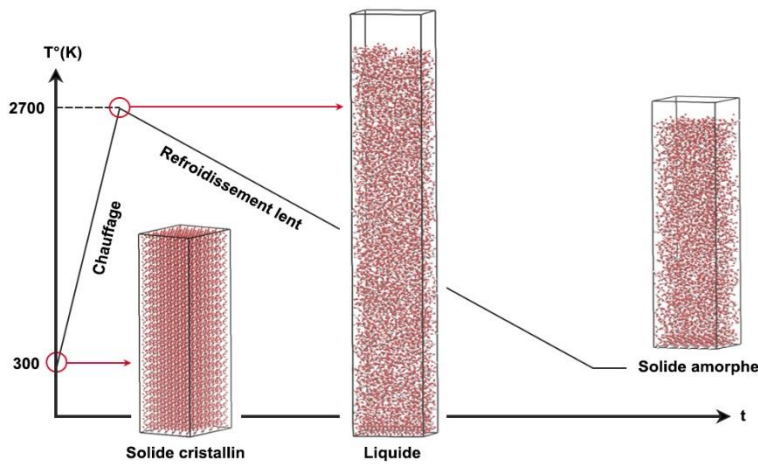


Figure 10- Principe de la procédure d'Ippolito afin d'amorphiser une cellule.

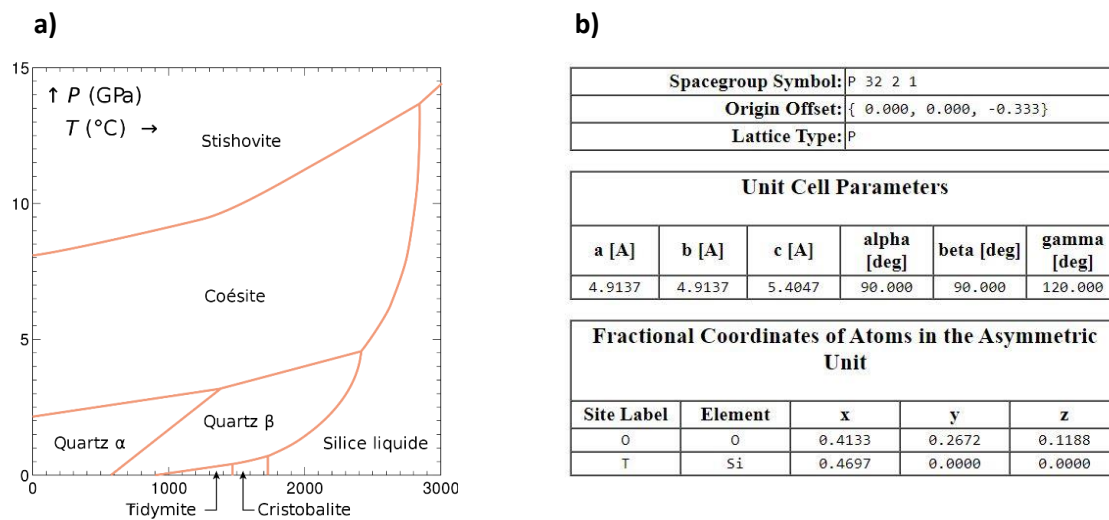


Figure 11- a) Diagramme de phases du dioxyde de silicium. b) Paramètres de maille de l' α -quartz.

Partant de la configuration cristalline relaxée à 300 K, on chauffe rapidement (pendant 300 ps) le système jusqu'à une température de 2700 K. La cellule obtenue est ensuite lentement ramenée à une température de 300 K par paliers de 50 K et de 10 ps. Après suppression des atomes sublimés/vaporisés, on laisse le système relaxer durant 2 ns supplémentaires. Le degré d'amorphisation d'un matériau étant très difficile à déterminer, on se contentera ici d'une observation qualitative : des liaisons Si-Si ont pu être repérées dans le matériau dit amorphe, liaisons inexistantes dans le SiO_2 cristallin et dénotant donc d'un désordre évident. Par ailleurs, le fait que la fonction de distribution en vitesse du matériau final corresponde bien à une Maxwellienne centrée à 300 K a bien été vérifié. Enfin, la densité de la couche obtenue a pu être comparée avec la densité connue de la

couche de SiO_2 inférieure de l'ONO produite par STMicroelectronics. La densité obtenue numériquement est inférieure de 16% à la densité du SiO_2 déposé par LPCVD chez STMicroelectronics (1.844 g.cm^{-3} pour 2.196 g.cm^{-3}). Malgré plusieurs tentatives visant à densifier cette couche, en jouant notamment sur la vitesse du refroidissement, aucun résultat significatif n'a pu être obtenu dans ce sens : la densité finale semble « fixée » par le potentiel ZRL. Ainsi, la cellule obtenue constituera la base de nos simulations sur SiO_2 malgré cette différence de densité.

b) Amorphisation de l'ONO

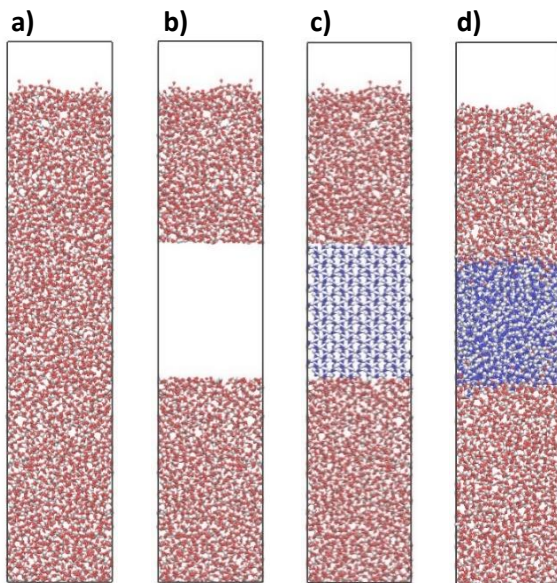


Figure 12- Principe de l'amorphisation de l'ONO. a) Cellule de SiO_2 préalablement amorphisée. b) Découpage d'un espace dédié à l'insertion du Si_3N_4 . c) Insertion du Si_3N_4 cristallin. d) Résultat final après relaxation.

La difficulté concernant l'amorphisation de l'ONO est liée à la température devant être employée pour la fusion de l'empilement de couche. Les potentiels de type Tersoff sont connus pour être mauvais en ce qui concerne les températures de fusion. En effet, la température de fusion théorique du SiO_2 étant de 1730°C passe ici à environ 2900°C . Pire encore, le Si_3N_4 qui nécessite une température de 1900°C dans la réalité demande ici une température d'environ 6300°C . Avec un ΔT de plus de 3000°C , il est impossible d'empiler trois phases cristallines et de simplement chauffer, les risques étant, dans le cas d'une température trop faible d'obtenir uniquement l'amorphisation du SiO_2 et dans le cas d'une température trop élevée, de voir le SiO_2 cristallin passer rapidement à l'état liquide puis gazeux (la forme de groupement épars d'atomes de Silicium et d'Oxygène s'envolant). La solution choisie pour résoudre ce problème est représentée en Figure 12. On a choisi ici de partir d'une base de SiO_2 précédemment amorphisée. Cette cellule de base est ensuite vidée en son milieu, là où la couche de Si_3N_4 est censée se trouver dans le schéma classique de l'ONO. Un cristal de Si_3N_4 de taille adaptée est ensuite inséré dans l'espace vacant. On applique ensuite la procédure d'Ippolito précédemment expliquée jusqu'à une température de 6000 K (nécessaire pour bien amorphiser le

Si_3N_4 [Martirosyan 2017]). Toutefois, on aura au préalable pris soin de figer les atomes appartenant aux couches de SiO_2 et situés à plus de 1 nm de la couche de Si_3N_4 . Ainsi, malgré le fait qu'on chauffe à une température extrêmement élevée pour du SiO_2 , ce dernier ne peut s'évaporer et on assiste simplement à l'amorphisation de la couche de Si_3N_4 prise en étau et à la formation d'une interface mixte qu'on pourrait qualifier d'oxynitride de silicium amorphe. Evidemment, après le retour à 300 K, on laisse la cellule relaxer durant un temps conséquent (50 ns) en ayant « dégelé » tous les atomes, afin qu'elle retrouve une distribution de vitesses maxwellienne après cette contrainte importante.

2.3.3 Spécificités liées à la simulation d'impacts d'ions légers

Après l'obtention d'une cellule de simulation apte à représenter le plus fidèlement possible le matériau étudié, la détermination des paramètres numériques permettant le suivi des trajectoires ioniques est nécessaire. Pour ce faire, on va commencer par faire tourner une série de simulations statistiques rapides ayant pour but d'optimiser ces paramètres numériques. Le principal paramètre étudié ici est le δt ou pas de temps, soit l'unité de temps minimum (lié à la discrétisation de ce dernier) du système. Comme expliqué dans la section 2.2.3, ce paramètre représente le temps existant entre deux « rafraichissements » du système. Il dépend directement de la nature de l'espèce la plus rapide du système, ici l'espèce ionique envoyée, soit les ions He^+ ou H_x^+ . Un pas de temps trop court aurait pour effet de rallonger le temps de calcul de manière inutile. Au contraire, un pas de temps trop long aurait pour conséquence de voir des atomes effectuer des déplacements saccadés qui pourraient résulter en distances interatomiques trop courtes (cf. interpénétrations de nuages électroniques) et entraîner des répulsions extrêmement importantes pouvant provoquer l'explosion du système. Ceci est particulièrement vrai pour les ions hydrogène. Du fait de sa masse extrêmement faible ($m_{\text{H}} = 1,00784 \text{ u}$), à énergie égale, un ion hydrogène se déplacera beaucoup plus vite qu'un ion hélium ($m_{\text{He}} = 4,002602 \text{ u}$) et a fortiori que tout autre atome pouvant intervenir dans les systèmes étudiés. A titre d'exemple, le δt nécessaire à une simulation impliquant des ions H^+ à 100 eV est de 0.02 fs, et de 0.1 fs pour son équivalent hélium, soit cinq fois plus. Ce nombre baisse toutefois heureusement avec l'énergie, le δt nécessaire pour une simulation H^+ à 15 eV n'étant plus lui aussi que de 0.1 fs. Le terme « heureusement » n'est pas ici utilisé à la légère, le pas de temps étant, avec le nombre d'atomes du système, le paramètre influençant le plus la vitesse de calcul réelle. Le deuxième paramètre à étudier est le *runtime* (temps de suivi de l'ensemble des espèces lors d'un impact), explicité en détail dans la section 2.2.3. A basse énergie (5-100 eV) et dans les chimies de gravure classiques (Ar^+ , Cl^+ , F^+), un impact ionique est généralement suivi pendant environ 0.5 ps, ce qui est suffisant pour capturer la cascade collisionnelle et la physique de l'interaction (réflexion, formation de liaison chimique, désorption d'un produit, etc.). Mais dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène, une telle approche peut

induire des résultats macroscopiques incorrects car ces deux gaz ont des comportements différents. Tout d'abord, les ions He^+ et H_x^+ étant très légers comparés aux atomes du substrat (Si, O, N), le transfert d'énergie collisionnelle est très peu efficace, c'est pourquoi des *runtime* plus longs sont souvent nécessaires pour capturer la dissipation d'énergie ionique (au moins 1 à 2 ps). Par ailleurs, d'autres erreurs peuvent survenir si la désorption des atomes He et des molécules H_2 formées dans le substrat n'est pas correctement traitée. Les simulations statistiques permettent de poser les bases nécessaires à la simulation de l'implantation cumulative, le temps de suivi d'une espèce prenant réellement son sens dès lors qu'on ne réinitialise plus la cellule entre chaque impact et qu'on enchaîne justement ces derniers. Lors de l'implantation cumulative, on prendra ainsi des décisions spécifiques concernant les atomes d'hydrogène présents dans le matériau et tout particulièrement le sort des molécules de H_2 stables formées à l'intérieur de ce dernier. En effet, l'association de deux atomes d'hydrogène afin de former une molécule de H_2 est un évènement ayant de grandes chances de se produire au sein de notre matériau [Martirosyan 2017]. Afin de gagner un temps de calcul précieux, nous avons précédemment détaillé en section 2.2.3 le processus visant à s'affranchir de la simulation de pans entiers d'évènements pouvant avoir lieu à l'interface plasma-surface entre chaque impact ionique. Malheureusement, omettre certains de ces évènements amènerait à une situation erronée du point de vue physique : c'est le cas du dégazage des molécules de H_2 . Des simulations préalables ont montré en effet que durant le temps s'écoulant entre deux impacts ioniques, les molécules de H_2 présentes dans le matériau ont largement le temps de dégazer [Martirosyan 2017]. Ne pas prendre en compte cet évènement saturerait artificiellement le matériau de molécules de H_2 . Ainsi, avant chaque nouvel impact ionique, on prendra soin d'éliminer toute molécule de H_2 stable du système. De même, contrairement aux ions H_x^+ qui sont capables de réagir avec le matériau en formant des liaisons chimiques, les ions He^+ , inertes chimiquement, sont capables de se déplacer dans le matériau pendant un temps beaucoup plus important, avant d'acquérir une position stable ou de désorber. Ainsi, il est nécessaire de les suivre durant 30 ps pour une implantation à 100 eV par exemple.

2.3.4 Paramètres d'entrée : nature, énergie et dose ioniques étudiées

La section suivante liste l'ensemble des cas testés lors de cette étude, ou paramètres d'entrée en langage de simulation. Ces choix sont bien sûr directement basés sur le contexte technologique entourant la couche ONO et sur la physique des plasmas.

a) Nature des espèces

Concernant la nature des espèces impactant le substrat, on se concentrera uniquement sur les espèces ioniques issues d'un plasma d'hydrogène ou d'hélium. La raison est bien sur liée au principe même du Smart-Etch qui ne peut fonctionner que si les ions impactant la surface sont suffisamment légers pour ne pas la pulvériser. Dans le cas du plasma d'hélium, la seule espèce est donc l'ion He^+ . Dans le cas des plasmas d'hydrogène, trois ions peuvent être formés : H^+ , H_2^+ , H_3^+ . Un parti pris durant cette thèse a été de simuler chaque espèce de manière distincte, de manière à pouvoir étudier de façon plus approfondie l'impact de ce paramètre. Bien qu'on ait décidé de simuler des cas correspondant à chacun des ions, il a été mesuré qu'entre 5 et 40 mTorr dans un ICP, l'espèce majoritairement formée lors du craquage d'un plasma d'hydrogène pur soit H_3^+ [Sode 2013]. Corroborant ces résultats pour une pression de 15 mTorr, des études expérimentales montrent toutefois qu'à une pression moindre (1.5 mTorr), ce soit au tour de H_2^+ de dominer la composition ionique du plasma [Ahmad 2013]. Les manipulations expérimentales effectuées dans notre étude, fixées à 50 mTorr pour des raisons explicitées dans le chapitre suivant, permettront éventuellement de vérifier si les ions H_3^+ sont bien majoritaires. On peut toutefois rappeler que la composition du plasma d'hydrogène comprend d'autres espèces, tels les radicaux H et les molécules de H_2 , qui ne seront pas simulés durant cette thèse pour les raisons expliquées en section 2.2.1.

b) Energies ioniques

Les énergies étudiées durant cette thèse sont directement reliées à la physique des plasmas. Le minimum énergétique étudié sera donc fixé à 15 eV, énergie minimum atteignable dans un réacteur ICP (sans user de techniques telles que les plasmas pulsés). Descendre plus bas que cette valeur n'aurait pas vraiment d'intérêt dans la mesure où ces simulations ne pourraient pas déboucher sur un cas pratiquement exécutable. Le cas d'énergie le plus haut étudié dans cette thèse est en partie fixé par le temps réel nécessaire à la simulation. Plus l'énergie est élevée, plus la profondeur d'implantation risque de l'être aussi et plus la profondeur de la cellule se doit d'être importante. Le nombre d'atomes étant déterminant dans le temps réel de simulation, on ne peut pas se permettre d'augmenter l'énergie de manière trop importante et on cherchera donc simplement à répondre au cahier des charges de la gravure ONO, à savoir, implanter une couche de SiO_2 d'une épaisseur d'environ 4 nm et si possible tenter l'implantation de la couche ONO complète, d'une épaisseur d'environ 12 nm. Un compromis raisonnable est de ne pas dépasser les 100 eV pour les ions issus d'un plasma d'hydrogène (le temps de calcul étant déjà important du fait du δt), ce qui devrait suffire à atteindre la couche de SiO_2 inférieure de l'ONO, compte tenu des résultats déjà obtenus sur le Si_3N_4 [Martirosyan 2017] (voir

Figure 13) et de la différence de densité entre le Si_3N_4 et le SiO_2 (en faveur d'une densité moindre et donc d'une profondeur d'implantation théorique plus importante dans le cas de ce dernier). Dans le cas des ions He^+ , on commencera par cette même énergie maximale (100 eV) et on se permettra d'augmenter légèrement l'énergie ionique si cette dernière n'était pas suffisante pour atteindre la couche de SiO_2 inférieure de l'ONO. Toutefois, on ne pourra pas augmenter au-delà d'une certaine limite, pour des raisons de temps de calcul.

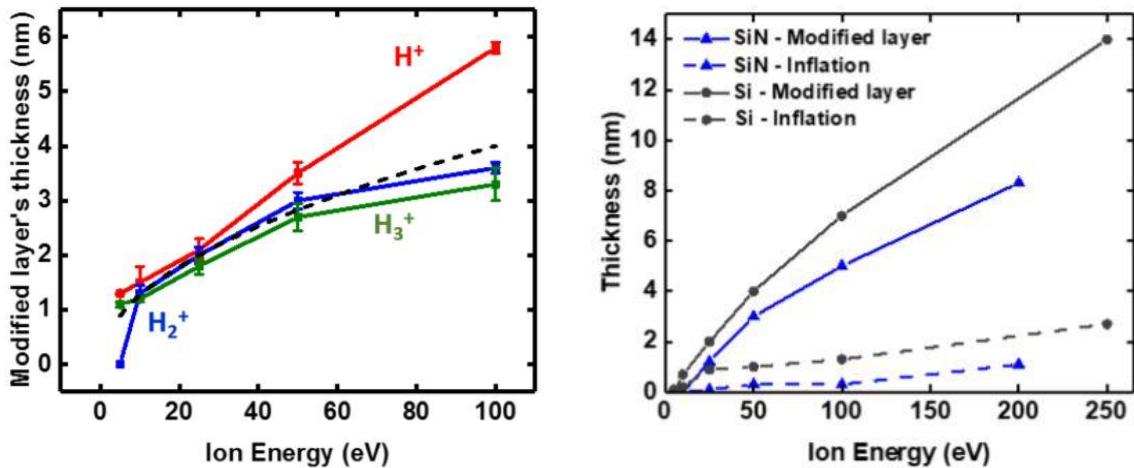


Figure 13- Profondeur modifiée en fonction de l'énergie ionique pour du Si_3N_4 . A gauche, pour les espèces ioniques du plasma d'hydrogène. A droite pour les ions He^+ . [Martirosyan 2017]

Le tableau précédent est un récapitulatif des énergies ioniques étudiées.

Espèce ionique	Energies étudiées
H_x^+ ($x=1,2,3$)	15, 25, 50, 100
He^+	25, 50, 100, 150

c) Dose ionique

La dose ionique étudiée ne sera pas fixée dans nos simulations. En effet, on sait désormais que le Smart-Etch repose sur un phénomène d'autolimitation de l'implantation et qu'il est nécessaire d'atteindre cet état stationnaire si l'on veut obtenir des résultats cohérents [Dubois 2016]. Ainsi, nos simulations seront laissées libres de tourner tant que cet état stationnaire n'aura pas été atteint de manière certaine. Toujours selon l'étude expérimentale menée dans la thèse de J. Dubois [Dubois 2016], il semble que le temps d'exposition nécessaire afin d'atteindre cet état stationnaire se situe aux alentours d'1 min en plasma Hydrogène et de 5 min en plasma Hélium (pour du Si_3N_4 dans les deux cas). L'étude du plasma (généré dans un réacteur Applied Materials DPS 300 mm en modes capacitif

et inductif) à l'aide d'une sonde de flux ionique a par ailleurs permis la caractérisation de ce dernier comme présenté en Figure 14 [Dubois 2016]. On peut voir que le flux d'ion ne varie que très peu avec les changements de puissance de polarisation. Pour une puissance source faible (200 Ws), on obtient par exemple une valeur aux alentours de 0.1 mA.cm^{-2} sur l'ensemble de la gamme étudiée ; rapporté aux temps nécessaires pour atteindre l'état stationnaire (1-5 min), on peut estimer les doses ioniques associées à environ 4×10^{16} et $2 \times 10^{17} \text{ ion.cm}^{-2}$ respectivement. Ces prévisions sont bien sur très approximatives mais elles donnent un ordre de grandeur des doses ioniques requises pour l'implantation du Si_3N_4 .

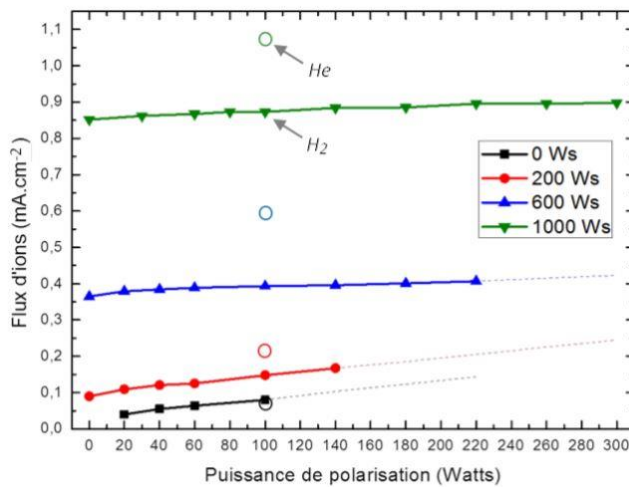


Figure 14- Flux d'ions mesuré au niveau des parois en plasma d'hydrogène (réacteur AMAT DPS 300 mm) en fonction de la puissance de polarisation et pour différentes puissances source. Les traits pointillés sont des extrapolations linéaires. Les cercles positionnés à l'abscisse $P = 100 \text{ W}$ correspondent aux flux mesurés en plasma d'hélium. Conditions: H_2 200 sccm / 10 mT. [Dubois 2016]

2.3.5 Paramètres de sortie : modification structurale/chimique des substrats et pulvérisation

Enfin, après les paramètres d'entrée de nos simulations, il est temps de lister les paramètres de sortie de ces dernières et notamment leur intérêt et la manière de les calculer, le paramètre de sortie brut de nos simulations avant post-traitement étant, on le rappelle, une liste de positions atomiques et les vitesses associées. D'un point de vue général, il est important de distinguer deux parties dans notre étude : premièrement, l'étude de l'évolution dynamique du système qui sert à déterminer l'atteinte de l'état stationnaire (utile notamment pour pouvoir comparer nos simulations entre elles), et dans un deuxième temps, l'étude des modifications structurales et chimiques apportées au matériau une fois cet état stationnaire atteint. La deuxième partie de cette étude est bien sur directement liée au procédé Smart-Etch et nous sert à déterminer les modifications induites par l'implantation ionique. Lors de la première étape (évolution dynamique), deux paramètres de sortie nous intéressent particulièrement : la profondeur de la couche modifiée et le taux d'implantation des ions dans le matériau. Ce dernier correspond au nombre d'atomes d'hydrogène ou d'hélium présents à l'intérieur du matériau divisé par le nombre total d'atomes. Il est très facile à

déterminer, nos simulations fournissant la position et la nature de chaque atome du système à la fin de chaque simulation d'impact. La profondeur de la couche modifiée est un paramètre clé dans le cadre de notre étude de l'ONO. Elle est particulièrement intéressante car elle peut être comparée aux manipulations expérimentales (voir chapitre suivant), mais est aussi malheureusement difficile à déterminer. En effet, toute la difficulté revient à trouver une définition de ce qu'est une couche modifiée. Faut-il raisonner en termes de déformation structurelle ? En termes de nombre d'atomes étrangers insérés dans le matériau ? Et si oui, à partir de quel taux peut-on considérer une couche comme modifiée ? Enfin, comment procéder si l'implantation n'est pas uniforme sur la profondeur ? La routine de détermination de la couche modifiée et de sa profondeur, choisie pour cette thèse, est la suivante : Une analyse de la cellule est effectuée en partant du bas de cette dernière et par tranche de 2Å d'épaisseur. On détermine le pourcentage d'atomes étrangers – comprendre H et He – dans cette tranche par rapport aux atomes d'origines (Si, O, N). Concernant le pourcentage nécessaire pour considérer une couche comme modifiée, différents essais ont été effectués avec un critère différent afin de vérifier la stabilité de la profondeur modifiée en fonction de ce dernier (voir Figure 15 pour l'implantation d'hélium).

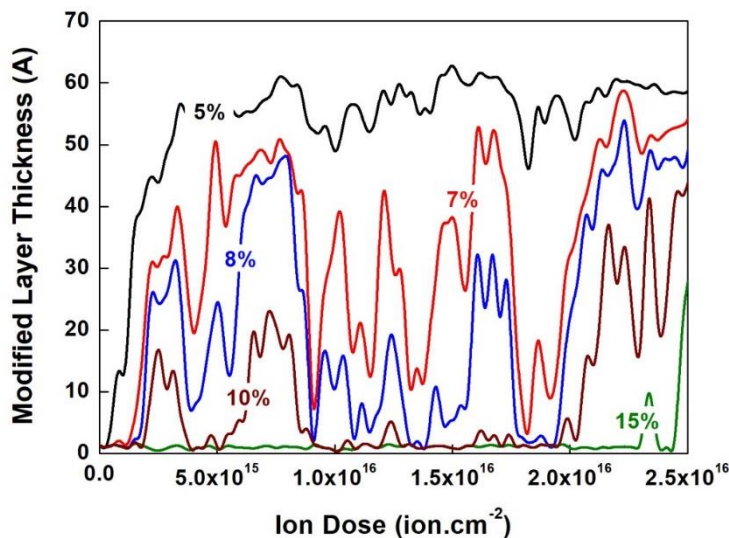


Figure 15- Implantation d'ions He⁺ à 100 eV dans le SiO₂ : Détermination de la profondeur modifiée en fonction de la dose ionique selon le pourcentage d'atomes étrangers dans le matériau (5, 7, 8 ou 10%) considéré.

Au final, on a déterminé que le pourcentage maximal d'atomes étrangers permettant une constance dans la profondeur modifiée est de 5% pour les ions He⁺ et de 20% pour les ions H_x⁺. Si la tranche étudiée est validée comme modifiée, alors on suppose que l'ensemble des strates au-dessus de cette dernière sont modifiées elles aussi et forment à elles toutes la couche modifiée en elle-même. Même s'il arrive parfois que des strates supérieures ne soit pas aussi chargées en atomes étrangers que la plus basse, cela ne pose pas de problème dans le sens où le Smart-Etch se base surtout sur une implantation marquée entre couche modifiée et couche non-modifiée. Dès lors que la dernière tranche – la plus profonde – montre une modification importante, on considère donc que la couche entière est

correctement implantée. Concernant la seconde étape, à savoir la détermination des modifications structurales et chimiques une fois l'état stationnaire atteint, les paramètres de sortie nous intéressant particulièrement sont les suivants : la nature des atomes en fonction de la profondeur, la nature des liaisons en fonction de la profondeur, le taux de gravure et enfin les produits de gravure eux-mêmes. Le profil de densité des atomes en fonction de la profondeur est une information facile à obtenir grâce au fichier des positions atomiques qui comprend évidemment aussi la nature de chaque atome. La nature des liaisons chimiques est une notion plus délicate à définir dans la mesure où, dans la réalité, une liaison, qu'elle soit covalente ou ionique-covalente, est basée sur la distance entre les atomes impliqués et est définie autour d'une distance d'équilibre (la liaison étant sans cesse en train de vibrer autour de cette dernière). Le fichier de sortie de nos simulations étant une configuration instantanée du système, il convient de choisir un paramètre de distance réfléchi afin de ne pas perdre d'information du fait de la vibration de la liaison. Pour rester constant dans notre traitement des données, nous avons choisi de nous appuyer sur le potentiel interatomique en lui-même et sur sa définition des liaisons. En effet, comme tout potentiel de type Tersoff, le potentiel ZRL est un potentiel justement basé sur la formation et la création de liaisons (*REBO*, pour Reactive Empirical Bond Order, en anglais). Ainsi, le potentiel contient une fonction f_{ij}^{IJ} dite « de coupure » qui sert à déterminer à partir de quelle distance interatomique R_{IJ} le potentiel considère une liaison comme covalente, ou non :

$$f_{ij}^{IJ} = \begin{cases} 1 & \text{if } r_{ij} \leq R_{IJ}, \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r_{ij} - R_{IJ}}{S_{IJ} - R_{IJ}} \right) \right] & \text{if } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ}, \\ 0 & \text{if } S_{IJ} < r_{ij}, \end{cases} \quad (2.9)$$

Cette fonction définit aussi la distance maximale d'interaction S_{IJ} entre deux atomes (aussi appelé rayon de coupure) au-delà de laquelle l'interaction est trop faible pour être considérée comme une liaison covalente, ce qui peut être assimilable à l'élongation maximale de la liaison. La notion de liaison « la plus large » s'étend donc entre 0 et cette distance interatomique S_{IJ} , qui sera donc prise pour référence lors du post-traitement de nos configurations atomiques instantanées. Les valeurs de S_{IJ} en fonction du couple atomique sont présentées dans le Tableau 1 ci-après.

Comme expliqué précédemment en section 2.3.1, rappelons que la distance interatomique de référence du couple H-H n'a pas été prise égale à celle du potentiel ZRL original mais à la valeur corrigée ($S_{HH} = 1.5 \text{ \AA}$) lors de l'étude menée sur Si_3N_4 par V. Martirosyan [Martirosyan 2017]. Autre paramètre de sortie, le taux de gravure (ou Etch Yield en anglais) du matériau est défini comme le nombre d'atomes du substrat (Si, O, N) gravés par impact ionique. Il est déterminé par la pente de la courbe montrant le nombre d'atomes gravés en fonction de la dose ionique. On précise tout de même que

cette pente est déterminée à partir du moment où le système atteint l'état stationnaire, la pente de ce graphique n'étant pas la même avant et après cet événement. Ce paramètre est important dans la mesure où le Smart-Etch repose sur le principe d'une gravure extrêmement faible voir absente lors de la phase d'implantation. Enfin, la nature des produits de gravure est déterminée à l'aide d'un fichier séparé recensant tous les atomes ou molécules éjectés et donc supprimés à la fin d'un impact ionique, selon les règles explicitées en section 2.2.5. Il convient ensuite juste de faire le tri entre atomes solitaires pulvérisés et les espèces de type moléculaires.

Nature de la liaison	S_{IJ} (Å)
Si-Si	3.08
Si-N	2.73
Si-O	3.20
O-N	2.83
N-N	1.46
O-O	3.31
Si-H	1.65
N-H	1.46
O-H	1.71

Tableau 1

2.4 Conclusion

La dynamique moléculaire est donc une méthode de simulation visant à reproduire le plus fidèlement possible la physique de la matière en résolvant de manière numérique les trajectoires des atomes la composant en fonction des différentes interactions pouvant exister entre ces derniers. La dynamique moléculaire appliquée à l'étude des interactions plasma-surface repose toutefois sur un certain nombre d'hypothèses et approximations, qui permettent notamment d'alléger les temps de calcul lorsque plusieurs milliers d'impacts doivent être simulés sur un matériau covalent. L'utilisation d'une telle technique de simulation vise à reproduire des conditions expérimentales réelles. La dynamique moléculaire est basée sur l'étude d'un échantillon suivant des conditions opératoires qu'on a présentées ici sous le nom de « paramètres d'entrées » (nature, énergie, dose ionique). Elle permet de suivre ses propriétés dans le temps à l'aide de « paramètres de sorties » (profondeur de modification, profil des densités atomiques, nature des liaisons chimiques, taux de gravure) eux aussi détaillées précédemment. Dans le chapitre suivant, nous nous emploierons à montrer comment ces propriétés seront mesurées expérimentalement au cours de cette thèse afin de réaliser un comparatif avec les simulations.

RÉFÉRENCES

- [Ahmad 2013] Ahmad A., Dubois J., Pasquet T., Carrère M., Layet J. M., Faure J. B., ... & Simonin A., « Negative-ion surface production in hydrogen plasmas: modeling of negative-ion energy distribution functions and comparison with experiments », *Plasma Sources Science and Technology*, 2013, vol. 22, no 2, 025006
- [Alder 1957] Alder B. J., Wainwright T. E., « Phase transition for a hard sphere system », *The Journal of chemical physics*, 1957, vol. 27, no 5, p. 1208-1209
- [Axilrod 1943] Axilrod B. M., Teller, E., « Interaction of the van der Waals type between three atoms », *The Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, no 6, p. 299-300
- [Berendsen 1984] Berendsen H. J., Postma J. V., van Gunsteren W. F., DiNola A. R. H. J., Haak J. R., « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *The Journal of chemical physics*, 1984, vol. 81, no 8, p. 3684-3690
- [Billeter 2006] Billeter S. R., Curioni A., Fischer D., Andreoni W., « Ab initio derived augmented Tersoff potential for silicon oxynitride compounds and their interfaces with silicon. », *Physical Review B*, 2006, vol. 73, no 15, 155329
- [Billeter 2009] Billeter S. R., Curioni A., Fischer D., Andreoni W., « Erratum: Ab initio derived augmented Tersoff potential for silicon oxynitride compounds and their interfaces with silicon », *Physical Review B*, 2009, vol. 79, no 16, 169904.
- [Brichon 2015] Brichon P., « Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl », 2015
- [De Graef 2012] De Graef M., McHenry M. E., « Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry », Cambridge University Press, 2012
- [Despiau-Pujo 2009] Despiau-Pujo E., « Gravure des semi-conducteurs III-V par plasmas inductifs chlorés », 2009
- [Dubois 2016] Dubois J., « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », 2016
- [Eduscol 2012] Eduscol, « Forces de Van der Waals », 2012, eduscol.education.fr, consulté le 10 mars 2020
- [Élie 2004] Élie F., « Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques », 2004, fred.elie.free.fr, consulté le 10 mars 2020
- [Hagstrum 1961] Hagstrum H., « Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor », *Physical Review*, 1961, vol. 122, no 1, p. 83
- [Helmer 1998] Helmer B., « Computer simulations of plasma-surface chemistry », 1998
- [Ippolito 2011] Ippolito M., Meloni S., « Atomistic structure of amorphous silicon nitride from classical molecular dynamics simulations », *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 16, 165209
- [Lennard-Jones 1924] Lennard-Jones J. E., « On the determination of molecular fields », *Proc. Roy. Soc. A*, 1924, vol. 106, p. 463-477

[Magaud 2014] Magaud L., Delfour L., Davydova A., Despiau-Pujo E., Cunge G., « Cleaning graphene: what can be learned from quantum/classical molecular dynamics simulations », European workshop on epitaxial graphene and 2D materials, 2014, p. 36

[Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017

[Morse 1929] Morse P. M., « Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels », Physical Review, 1929, vol. 34, no 1, p. 57

[Nicholas 1989] Nicholas M.G., « Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials », NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 173, 1989

[Pauling 1980] Pauling L., « The nature of silicon–oxygen bonds », American Mineralogist, 1980

[Provost 2011] Provost A., « États physiques, liaisons chimiques », Mini manuel de Géologie, Roches et géochimie, 2011

[Sode 2013] Sode M., Schwarz-Selinger T., Jacob W., « Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H₂-Ar inductively coupled radio frequency plasmas », Journal of Applied Physics, 2013, vol. 113, no 9, 093304

[Tersoff 1989] Tersoff J. J. P. R. B., « Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems », Physical Review B, 1989, vol. 39, no 8, p. 5566

[Tolman 1938] Tolman R., « The principles of statistical mechanics », Dover Pubns, 1938.

[Verlet 1967] Verlet, L. « Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules », Physical review, 1967, vol. 159, no 1, p. 98

Chapitre 3

Dispositif expérimental

Sommaire

3.1 Méthode de caractérisation des couches modifiées	73
3.1.1 Détermination de la profondeur modifiée	73
3.1.2 Détermination de la sélectivité	74
3.2 Implantation ionique en plasma hélium et hydrogène	75
3.2.1 Le réacteur ICP	75
3.2.2 Conditions opératoires	76
3.3 Retrait de la couche modifiée	78
3.3.1 Le bain HF : Raider 4B	78
3.3.2 Concentration adaptée	79
3.4 Mesure de l'épaisseur	80
3.4.1 L'ellipsomètre : Rudolph 300	80
3.4.2 Méthode ellispométrique	81
3.5 Conclusion	82

Ce chapitre vise à présenter les différentes techniques expérimentales et les équipements spécifiques associés ayant permis de vérifier et de valider nos simulations de dynamique moléculaire. En effet, la simulation numérique des interactions plasma-surface souffrant des limitations décrites dans le chapitre précédent, sa validation par le biais d'expériences est nécessaire lors d'un travail de mise en place, tel que celui réalisé ici. On précise par ailleurs que toutes les expériences décrites ci-après ont été réalisées au CEA sur des équipements appartenant soit au LTM (réacteur ICP) soit au Leti (ellipsomètre, bain HF), sous la supervision de C. Petit-Etienne, membre du LTM. Les plaques de SiO₂ utilisées ont quant à elles été fournies directement par STMicroelectronics, afin de coller au plus près aux caractéristiques physiques de l'ONO avec pour seule différence majeure, l'épaisseur de la couche d'oxyde qui est ici largement supérieure à celle impliquée dans l'ONO : 300 nm ici pour environ 4 nm dans la couche ONO. Les résultats des manipulations décrites ci-après seront développés dans les chapitres correspondants.

3.1 Méthode de caractérisation des couches modifiées

3.1.1 Détermination de la profondeur modifiée

Le principal but des caractérisations expérimentales effectuées lors de cette thèse est de vérifier la précision des simulations de dynamique moléculaire, afin de savoir si cette méthode peut être ou non considérée comme un outil de prédiction fiable. Pour ce faire, la méthode retenue a été de comparer la profondeur « réelle » d'implantation ionique avec celle annoncée par les simulations. Il a donc été choisi de comparer cette profondeur pour chaque type d'implantation simulée dans cette thèse : plasma He sur SiO₂, plasma H₂ sur SiO₂, plasma He sur couche ONO, plasma H₂ sur couche ONO. Concernant les paramètres plasma, il a été choisi d'étudier chacun des cas cités précédemment pour trois énergies ioniques : 15 eV, 50 eV, 100 eV. La suite de cette section sera consacrée au descriptif de la méthode générale utilisée pour déterminer expérimentalement cette profondeur modifiée. Le principe est simple :

1. La première étape consiste en l'implantation du SiO₂ (ou de la couche ONO) par un plasma d'hélium ou d'hydrogène de manière à reproduire la première étape du Smart-Etch. On utilise pour cela un réacteur ICP. Le réacteur de même que les paramètres précis d'implantation seront décrits en détail en section 1.2.
2. La seconde étape consiste à passer la plaque implantée dans un bain d'acide fluorhydrique (HF), de manière à venir graver chimiquement la couche modifiée. Le temps d'exposition à l'acide est contrôlé de manière à n'enlever qu'une faible épaisseur du matériau.
3. La troisième étape consiste à effectuer une mesure ellipsométrique afin de déterminer l'épaisseur de la plaque après l'exposition au bain HF et en déduire l'épaisseur de matériau gravée.
4. La suite du procédé consiste à répéter en boucle les étapes 2 et 3 de manière à effectuer un suivi ellipsométrique de l'épaisseur du matériau pré-implanté en fonction du temps d'exposition à l'acide.

Cette méthode permet d'obtenir l'évolution de l'épaisseur de matériau gravée en fonction du temps d'exposition au bain HF. La courbe associée à cette méthode présente alors deux parties distinctes, telles que présentées en Figure 1. Pour déterminer l'épaisseur de la couche modifiée, on trace sur le même graphe une droite étalon, obtenue en utilisant le procédé décrit précédemment mais sur une plaque de SiO₂ non implantée. En toute logique, la partie de la courbe associée à la couche non modifiée doit être parallèle à la droite étalon, le matériau étant le même. Ainsi, on peut déduire que la première partie de la courbe rouge, fortement pentue et traduisant une vitesse de gravure

importante, correspond à la gravure du matériau implanté. Cela est normal vu que le but du Smart-Etch est bien de faciliter le retrait de la couche modifiée. La seconde partie de la courbe rouge correspond à la gravure du matériau non implanté, reconnaissable par sa pente parallèle à celle de la droite étalon qui indique un matériau non modifié.

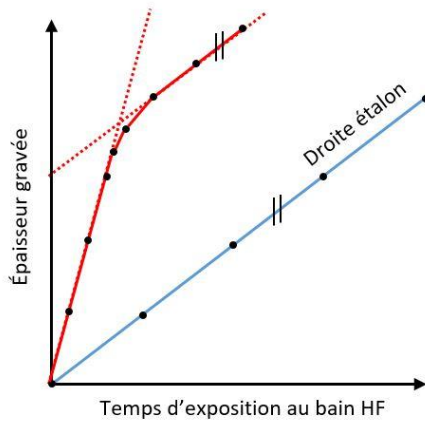


Figure 1- Rouge : Épaisseur gravée en fonction du temps d'exposition à un bain HF pour une plaque implantée. Rouge pointillé : Mise en évidence des deux zones correspondant à la partie modifiée et à la partie non-modifiée du matériau. Bleu : Droite étalon obtenue à partir d'une plaque non implantée.

Si la Figure 1 laisse à penser que l'intersection des droites pointillées, dont les pentes correspondent aux vitesses de gravure des parties implantée et non implantée, pourrait être un bon repère pour déterminer la profondeur d'implantation, il apparaît en pratique que la distinction entre ces deux zones n'est pas aussi marquée. Ainsi, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, c'est le premier point de la courbe ne permettant plus de tracer une droite parallèle avec la droite étalon, et qui doit en théorie correspondre à la limite ultime entre la couche implantée et la couche non implantée de notre matériau, qui a été choisi comme repère (voir Figure 2).

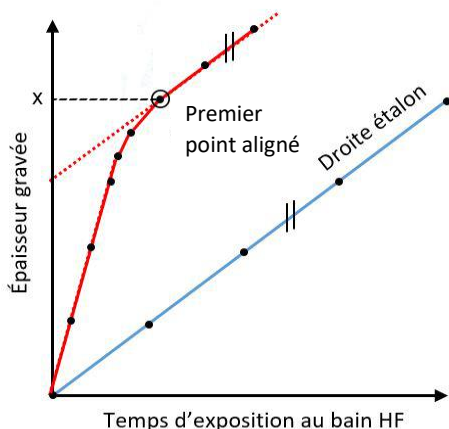


Figure 2- Détermination de la profondeur d'implantation à partir du premier point aligné avec la droite étalon.

3.1.2 Détermination de la sélectivité

Même si l'étape de retrait du Smart-etch n'a pas été étudiée par simulations de Dynamique Moléculaire dans cette thèse, les mesures expérimentales nous permettent, en plus d'étudier la

profondeur modifiée, de déterminer la sélectivité. Cette sélectivité de gravure entre la couche modifiée et la couche non modifiée est un paramètre clé du procédé Smart-etch. Elle va déterminer si les flancs du matériau risquent d'être attaqués durant le retrait en bain HF et si la couche modifiée peut être retirée sans toucher à la couche sous-jacente. En pratique, on cherche à s'approcher d'une sélectivité infinie qui permettrait le retrait de la couche modifiée de manière extrêmement précise. La mesure de la sélectivité se fait simplement en calculant le rapport des pentes des deux droites pointillées, qui correspondent aux vitesses de gravure des couches modifiée et non modifiée et qui sont obtenues lors de la détermination de la profondeur (voir section précédente). Bien sûr, cette sélectivité est dépendante de la méthode utilisée lors du retrait et la nôtre sera donc celle du SiO₂ modifié par rapport au SiO₂ non modifié, par gravure humide HF.

3.2 Implantation ionique en plasmas hélium et hydrogène

3.2.1 Le réacteur ICP

Le principe du réacteur ICP ayant déjà été expliqué en section 1.3.1.b, nous nous intéresserons ici aux caractéristiques spécifiques au réacteur ayant été utilisé durant cette thèse : une chambre Centura® Advantedge™ MESA™ commercialisée par la société *Applied Materials* (voir Figure 3). Cette dernière est adaptée aux substrats de 300 nm, et possède un diamètre de 50 cm pour une hauteur de 17.2 cm. La paroi interne est recouverte d'oxyde d'yttrium et sa régulation thermique est assurée par un mélange d'eau déionisée et de glycol. La température du porte-substrat (soit finalement la température de la plaque) peut quant à elle être fixée entre 20°C (théorique) et 90°C grâce à un flux d'hélium. En tant que réacteur ICP, la chambre possède deux générateurs RF de 13.56 MHz ; L'un fournissant la puissance de polarisation au porte-substrat dans la partie inférieure tandis que l'autre alimente deux bobines concentriques (l'alimentation peut être effectuée de manière indépendante afin d'améliorer l'uniformité du flux d'ions au niveau du substrat). Les bobines sont par ailleurs séparées du plasma par une fenêtre diélectrique composée d'oxyde d'yttrium.

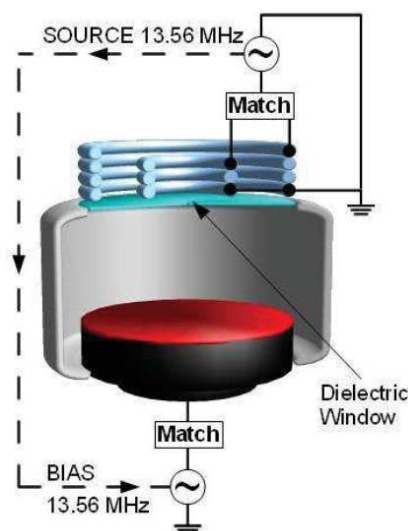


Figure 3-Schéma du réacteur ICP utilisé durant cette thèse. [Banna2009]

3.2.2 Conditions opératoires

Les paramètres machine choisis pour effectuer l'implantation sont déterminant pour pouvoir comparer par la suite les résultats de ces expériences avec nos simulations. En effet, il est toujours possible de comparer des résultats expérimentaux et des simulations mais cela ne garantit pas pour autant que cette comparaison ait une valeur scientifique. Il est donc essentiel de déterminer des paramètres machine qui permettront de se placer au plus près de nos conditions de simulation, même si d'une manière générale ce problème est plutôt effectué de la manière inverse :

Température du porte-substrat : Dans la chambre ICP utilisée, elle correspond à la température de la plaque et correspond donc à celle du matériau dans nos simulations. Cette dernière a été fixée à 300 K dans nos simulations, soit 26.85 °C, mais cette température n'est pas exactement atteignable dans le réacteur. En pratique, le minimum atteignable étant de 28 °C, c'est cette température qui a été choisie pour l'ensemble de nos expériences.

Temps d'exposition plasma : Il s'agit d'un autre paramètre clé de ce dispositif expérimental. En effet, lors d'une précédente étude sur l'implantation du Si_3N_4 par un plasma d'hydrogène, une incohérence avait été remarquée concernant la dépendance de la profondeur d'implantation vis-à-vis de la puissance source, qui contrôle notamment le flux ionique [Dubois 2016]. Ce résultat inattendu avait été expliqué par le trop faible temps d'implantation utilisé (1 min), qui, dans des conditions de faible puissance source (< 500 Ws) et donc de faible flux ionique déployé, ne permettait pas d'atteindre la saturation du matériau. Ce régime de saturation, mis en avant par la Dynamique Moléculaire [Martirosyan 2017] et appelé état stationnaire, est important pour le Smart-etch. Sachant que l'implantation du Si_3N_4 nécessite plus d'une minute d'exposition et que le matériau étudié ici n'est pas le même (SiO_2), nous avons opté pour « la sécurité » en réalisant des implantations de 5 min. En effet, les plasmas de H_2 et d'He n'étant pas connus pour graver le SiO_2 à des énergies ioniques basses (15, 50 et 100 eV), une exposition prolongée au plasma ne devrait pas être dommageable pour le matériau et devraient permettre d'atteindre l'état stationnaire.

Débit de gaz | Pression | Puissance source : Les paramètres choisis pour notre implantation sont similaires à ceux utilisés dans l'étude du Si_3N_4 citée précédemment [Dubois 2016] :

He: 100 sccm | 10 mTorr | 1000 Ws

H_2 : 200 sccm | 50 mTorr | 1000 Ws

Puissance bias : La puissance bias est le paramètre sur lequel jouer pour obtenir dans chaque cas les énergies ioniques visées (ici 15, 50 et 100 eV). Ceci est possible car la puissance bias influence directement de manière proportionnelle la tension d'auto-polarisation de l'électrode, V_{dc} , servant de support au wafer ; D'autres paramètres influencent par ailleurs cette tension, tels que le ratio entre la surface des électrodes et des parois, la pression et le type de gaz. La Figure 4 illustre par la suite la relation existante entre la tension d'auto-polarisation, le potentiel plasma V_{pp} (dépendant de la nature du plasma) et la tension de polarisation $DC Bias$ qui correspond à la tension de la gaine et donc in fine à moins l'énergie ionique. En effet, il existe une équation reliant ces trois grandeurs :

$$DC Bias = (-V_{dc} + V_{pp}) \quad (3.1)$$

Dans le cas de la chambre utilisée, le valeur de V_{dc} est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$V_{dc} \approx \frac{V_{cc}}{2} + V_{pp} \quad (3.2)$$

Où V_{cc} représente la tension crête-à-crête qui est déterminée à l'aide d'un détecteur embarqué à l'intérieur même de la cathode. On peut juste regretter alors l'absence d'un senseur de type *Retarding Field Energy Analyze* (RFEA) qui permettrait de connaître directement l'énergie ionique de manière très précise.

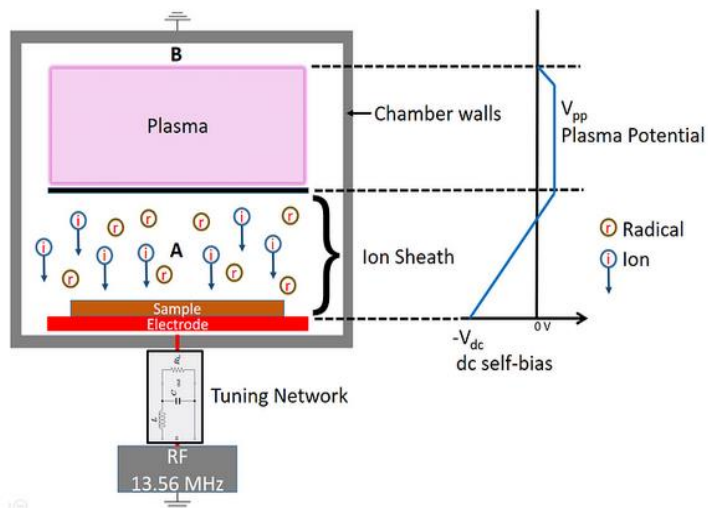


Figure 4- Schéma du réacteur ICP et relation entre le potentiel plasma V_{pp} , la tension d'auto-polarisation V_{dc} et la tension de polarisation $DC Bias$ [Powell 2016].

En faisant varier la puissance bias et en faisant la moyenne de la tension de polarisation calculée par l'équipement sur la durée de l'implantation, on obtient dans nos conditions le tableau de correspondance suivant :

H		He	
Puissance bias (Wb)	Energie ionique (eV)	Puissance bias (Wb)	Energie ionique (eV)
0	15	0	22
15	50	53	50
32	100	115	102

3.3 Retrait de la couche modifiée

3.3.1 Le bain HF : Raider 4B

Une fois l'implantation effectuée, le but de nos expériences est de déterminer la profondeur d'implantation et la sélectivité entre couche implantée et couche non implantée. Pour cela, et comme expliqué précédemment, il est nécessaire d'effectuer une succession de retraits de matière selon une méthode assimilée à la seconde étape du Smart-Etch. Dans notre cas, cette gravure sera effectuée par voie humide, à l'aide d'un bain d'acide fluorhydrique (HF). Le mécanisme de dissolution du SiO₂ dans une solution d'HF a été proposé dans la littérature [Knotter 2000]. Ce dernier commence par une série d'étapes amenant au remplacement d'un groupement SiOH par un groupement SiF (voir Figure 5).

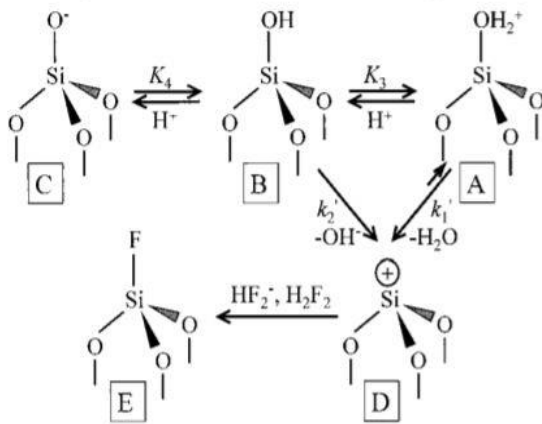


Figure 5- Mécanisme supposé de la première étape de dissolution du SiO₂ par HF [Knotter 2000].

Après cette étape limitante de la réaction, un cycle de substitutions nucléophiles rapides va venir transformer le groupement SiF en SiF₂ (voir Figure 6), et ainsi de suite jusqu'à former une molécule volatile de SiF₄. Le groupement SiOH restant nous ramène quant à lui au produit B de la Figure 5 et permet donc à la réaction de continuer :

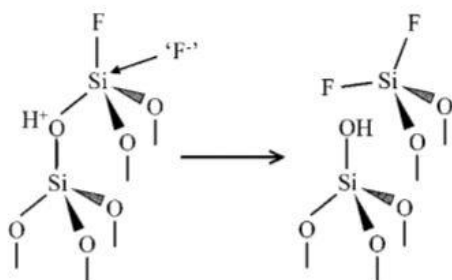


Figure 6- Première substitution nucléophile lors de la seconde étape de dissolution de SiO₂ par HF.

Ce mécanisme est bien sur celui de la dissolution d'un SiO₂ non implanté. Les effets de l'implantation d'ions He⁺ et H_x⁺ sur le mécanisme de gravure seront discutés dans les chapitres suivants. Concernant l'équipement utilisé dans cette thèse, la gravure en bain HF sera effectuée dans la Raider 4B de l'équipementier *Semitools*. Cette dernière permet la gravure d'une plaque entière (au maximum une de 200 nm et une de 300 mm en simultanément) par différents bains chimiques :

- Solutions aqueuses de HF de dilution 0.1 %, 1% voire 5%
- Solutions de BOE 7:1 ou 30:1

Dans notre cas, l'avantage de cette machine est de permettre une exposition parfaitement contrôlée et donc reproductible d'une plaque à une solution de HF, tant au niveau de la concentration (voir section suivante), de la surface exposée (pleine plaque par projection de gouttelettes d'HF), que du temps d'exposition (précis à la seconde près). Le fonctionnement de l'automate se décompose en plusieurs phases :

- Le remplissage de la cuve par la solution d'HF. Cette étape est aussi une étape de gravure, ce qui est une des limites de la Raider 4B dans la mesure où la durée de cette phase est fixe (10 s) et ne peut être omise. De plus, la gravure lors de cette étape est susceptible de varier de l'ordre de 10 %.
- La gravure. La durée de cette étape est fixée par l'utilisateur.
- Le rinçage
- Le séchage sous flux d'azote.

3.3.2 Concentration adaptée

Dans le but de déterminer quelle concentration est la plus adaptée à la gravure de nos plaques, deux tests ont été effectués afin de déterminer la vitesse de gravure du SiO₂ non implanté dans la Raider 4B (voir Figure 7).

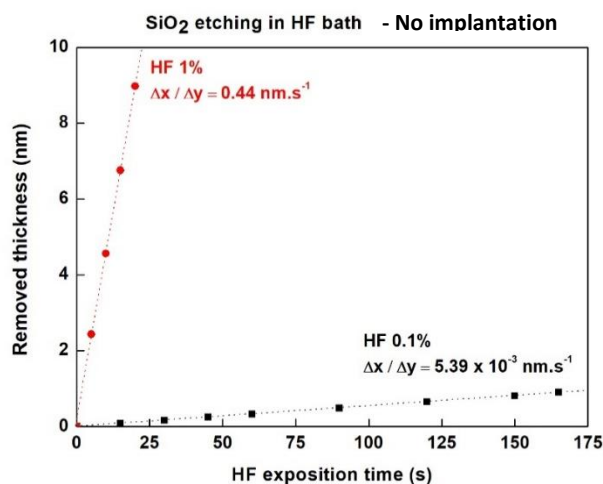


Figure 7- Comparaison de la vitesse de gravure du SiO₂ non implanté en bain HF en fonction de la concentration du bain.

Comme expliqué précédemment, la durée minimum d'exposition d'une plaque, quelle que soit la concentration du bain, est de 10 s. Avec une vitesse de gravure de 0.44 nm.s^{-1} pour une plaque non implantée (et donc, on l'espère, une vitesse supérieure pour une plaque implantée), un bain HF 1% retirerait en un seul passage une épaisseur minimum d'environ 4 nm. L'épaisseur de la couche de SiO_2 visée étant sensiblement équivalente à cette épaisseur, on ne peut décemment pas utiliser cette concentration car la rupture de pente serait atteinte en un seul point. Par la suite, nos mesures ont donc toujours été effectuées avec un bain HF à 0.1%.

3.4 Mesure de l'épaisseur

3.4.1 L'ellipsomètre : Rudolph 300

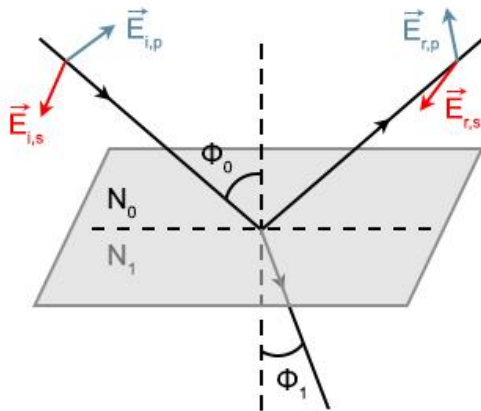


Figure 8- Principe de l'ellipsométrie spectroscopique.

Afin de suivre l'évolution de l'épaisseur du matériau implanté lors de sa gravure en bain HF, des mesures par ellipsométrie doivent être réalisées. 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'une lumière polarisée rectilignement après sa réflexion sur la surface d'un matériau et sa réfraction à travers ce dernier. D'une manière plus détaillée et représentée sur la Figure 8, on peut décomposer le champ électrique d'une onde arrivant sur une surface plane, ici grisée, en deux composantes : $E_{i,p}$, parallèle au plan d'incidence et $E_{i,s}$, perpendiculaire au plan d'incidence. La réflexion de l'onde s'accompagne d'une modification de son champ électrique que l'on peut représenter par deux coefficients de réflexion de type complexes :

- $$rp = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (3.1)$$

Le coefficient de réflexion du matériau sur la composante parallèle au plan d'incidence.

- $$rs = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (3.2)$$

Le coefficient de réflexion du matériau sur la composante perpendiculaire au plan d'incidence.

Où les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la modification apportée à l'amplitude des composantes associées, et les phases δ_p et δ_s le retard induit par la réflexion. En pratique, lors d'une mesure ellipsométrique, la grandeur mesurée est ρ , le rapport entre ces deux coefficients :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{j\Delta} \quad (3.3)$$

Où Δ représente la différence de phase induite par la réflexion et où $\tan \Psi$ est égale au rapport des modules. Par ailleurs, à la réflexion de l'onde s'ajoute un phénomène de réfraction, régi par la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1 \quad (3.4)$$

Où, comme représenté sur la Figure 8, N_0 est l'indice de réfraction du milieu optique extérieur, N_1 est l'indice de réfraction du matériau, Φ_0 l'angle d'incidence et Φ_1 l'angle de réfraction. ρ étant déterminé par la mesure, le SiO₂ étudié pouvant être considéré comme transparent sur un substrat opaque, et l'indice de ce dernier étant connu, on peut alors déterminer l'épaisseur de la couche par itérations successives à l'aide d'un modèle. Au niveau de l'équipement, deux possibilités s'offraient à nous : un ellipsomètre manuel, offrant une bonne résolution en termes d'épaisseur mais de faible précision sur l'emplacement du point mesuré sur le wafer, et un ellipsomètre automatique, de résolution inférieure mais d'une bien meilleure précision en termes de localisation du point mesuré. Notre étude étant basée sur un suivi ellipsométrique, la reproductibilité était essentielle et notre choix s'est donc porté sur l'ellipsomètre automatique Rudolph 300. Pour une épaisseur totale des couches à mesurer inférieure à 125 Å, la précision de ce dernier est de ± 1.5 Å. Elle est de ± 0.3 nm pour une épaisseur comprise entre 300 nm et 1 μ m. Dans notre cas, les plaques de SiO₂ mesurant 300 nm d'épaisseur, la mesure sera précise à ± 3 Å près. En lieu de source lumineuse, le Rudolph 300 utilise quatre lasers de différentes longueurs d'onde (458, 633, 800 et 905 nm) utilisés simultanément.

3.4.2 Méthode ellipsométrique

Plusieurs méthodes sont disponibles au niveau de l'équipement. Naturellement, notre choix s'est tourné vers un nombre de points important à la surface de la plaque afin d'obtenir une couverture la plus complète possible et donc une valeur moyenne de l'épaisseur la plus stable possible. On a donc effectué 25 points de mesure sur la plaque entre chaque bain HF. Notre étude ne s'intéressant pas aux cas particuliers que représentent les bords de plaque, une exclusion de la mesure à 6 mm du bord a été choisie. Enfin, nos plaques de SiO₂ mesurant 300 nm d'épaisseur, une méthode de mesure adaptée aux plaques d'une épaisseur inférieure au micromètre a été choisie.

3.5 Conclusion

En conclusion, les manipulations décrites ci-dessus sont en théorie assez simples et devrait donc donner de bons résultats, d'autant plus que la méthode utilisée à déjà montrée son efficacité [Dubois 2016]. Toutefois, on peut soulever deux ou trois points d'améliorations. Premièrement, l'ellipsomètre utilisé n'étant pas in-situ au bain HF, il est nécessaire de faire un nombre important d'aller-retour entre ces deux appareils afin de suivre l'évolution de l'épaisseur gravée en fonction du temps de bain HF. Ces voyages, bien que les plaques soient bien sur protégées, augmente potentiellement le risque de leur contamination par l'air. Par ailleurs, le tracer d'une seule courbe demandant environ une douzaine de mesures ellipsométriques et les bains correspondants, ce type de manipulation peut prendre jusqu'à une demi-journée ce qui augmente la possibilité de phénomènes parasites tel que la diffusion des espèces à l'intérieur même du matériau par exemple. Enfin, dans le cas spécifique de notre thèse, le fait que la Raider 4B ne soit pas un équipement appartenant au laboratoire et que cette machine possède plusieurs concentrations sur lesquelles nous n'avons pas la main à rendu la mise en œuvre des manipulations bien plus ardues que ce que prévoyait la théorie. Malgré tout cela, et notamment l'absence regrettable de temps pour étudier la couche ONO complète, nous avons réussi à obtenir de très bon résultats sur l'implantation de la couche de SiO₂ par plasma d'hydrogène et par plasma d'hélium, comme présentés dans le chapitre suivant.

RÉFÉRENCES

[Banna2009] Banna S., & al., « Inductively coupled pulsed plasmas in the presence of synchronous pulsed substrate bias for robust, reliable and Fine Conductor Etching », IEEE Transactions on Plasma Science, 2009, vol. 37, no 9, p. 1730-1746

[Dubois 2016] Dubois J., « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », 2016

[Knotter 2000] Knotter D. M., « Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions », Journal of the American Chemical Society, 2000, vol. 122, no 18, p. 4345-4351

[Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017

[Powell 2016] Powell J., « The Importance of DC Self-Bias Voltage in Plasma Applications », PTI Blog, 2016, consulté le 25 aout 2020.

Chapitre 4

Implantation d'ions He⁺ sur α -SiO₂

Sommaire

4.1	Motivations et objectifs de l'étude	84
4.2	Procédures et optimisation des paramètres numériques	86
4.3	Influence de la dose ionique sur l'implantation	88
4.4	Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire	90
4.5	Influence de l'énergie ionique sur la modification des substrats	92
4.5.1	Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation	92
4.5.2	Mesures expérimentales	93
4.5.3	Comparaison avec l'expérience et SRIM	95
4.6	Influence de l'angle d'incidence	97
4.6.1	Principe de l'étude	97
4.6.2	Méthodologie et paramètres de simulation	99
4.6.3	Impact de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion et d'éjection.	100
4.6.4	Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs	102
4.6.5	Dommages et modification des flancs	107
4.7	Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO.	109
4.7.1	Profondeur d'implantation	109
4.7.2	Taux de pulvérisation.	110
4.7.3	Structure à l'état stationnaire	111
4.8	Conclusion	114

4.1 Motivations et objectifs de l'étude

Ce chapitre constitue le point d'entrée dans notre étude de la faisabilité de l'application du procédé Smart-Etch à la couche ONO des mémoires Flash. Plutôt que d'étudier directement l'implantation de la couche complète, soit l'empilement d'une couche de SiO₂ supérieure, une couche de Si₃N₄ et une

couche de SiO₂ inférieure, nous nous intéresserons ici principalement à l'implantation du SiO₂ inférieur. Ce choix est logique dans la mesure où c'est réellement la gravure de cette dernière couche, avec arrêt précis, qui est problématique dans le procédé actuel, comme expliqué dans le Chapitre 1. Par ailleurs, on souhaite commencer par étudier le SiO₂ d'une manière générale avant de s'attaquer à la question plus délicate de l'interface entre les différentes couches. Concernant les espèces considérées, ce chapitre sera consacré exclusivement à l'implantation par des ions He⁺. Ce sujet a été de nombreuses fois étudié au cours des quarante dernières années : par la simulation numérique, depuis l'étude de la rétrodiffusion des espèces lors de l'implantation d'or [Eckstein 1980] jusqu'à la formation de bulles dans le silicium [Ji 2020] en passant par un nombre important d'études portant sur l'implantation du tungstène [Ou 2014], mais aussi expérimentalement. Pour cette deuxième catégorie, on peut notamment citer une étude très large réalisée sur un panel important de matériaux et visant à établir une vue d'ensemble des connaissances de l'époque concernant l'implantation d'hélium [Fink 1988]. Evidemment, des travaux plus récents existent sur le sujet, avec notamment l'étude de l'implantation de composites SiC_f/SiC_m [Ambat 2020] ou de l'oxyde d'yttrium [Nakamura 2020], deux matériaux ayant un rapport direct avec les projets de réacteur à fusion. Malheureusement, concernant l'implantation d'hélium, la littérature porte soit sur des matériaux autres que le SiO₂, soit sur des énergies ioniques élevées (de l'ordre de la centaine de keV) lorsque l'implantation est réalisée sur du SiO₂. C'est le cas des travaux de Mattern et al, qui portent sur l'implantation d'ion He⁺ à 150-300 keV sur de la silice (SiO₂ amorphe), encore une fois dans un contexte d'irradiations liées aux réacteurs à fusion [Mattern 1976]. Bien que cette étude soit réalisée à une énergie ionique bien supérieure à la nôtre, des informations intéressantes peuvent toutefois en être retirées : il semble que la silice ne soit pas concernée par les phénomènes d'effritement et de cloquage en surface (à l'inverse des métaux, des oxydes cristallins et des autres verres en général) mais aussi qu'un phénomène de saturation intervient à haute dose ionique concernant la compaction du matériau. Cette notion de saturation nous intéresse tout particulièrement car elle nous met sur la piste d'un éventuel phénomène d'auto-limitation comme celui impliqué et recherché dans le Smart-Etch. Enfin, malgré l'absence de travaux préalables couvrant exactement notre champ de recherche, on pourra s'appuyer ici sur deux études réalisées récemment, respectivement par l'expérience et la dynamique moléculaire [Dubois 2016, Martirosyan 2017], sur l'implantation d'ions He⁺ dans le Si₃N₄ à des énergies très basses. Les ions He⁺ de faible énergie (25 - 100 eV) seront donc étudiés en premier – avant les ions H_x⁺ dans le prochain chapitre – du fait de leur nature ionique. En effet, étant issus de l'ionisation d'un gaz noble, les ions He⁺ ne seront pas amenés à réagir chimiquement avec les autres atomes. Dès lors, des produits issus de la pulvérisation sont à attendre, mais a priori aucun produit issu de la gravure chimique impliquant directement l'hélium. Ce cas est donc plus simple que les suivants. Enfin, du fait de la masse supérieure de l'atome d'hélium par rapport à celle de l'atome d'hydrogène, les simulations impliquant l'hélium sont en pratique plus

rapides – dû à un pas de temps plus grand notamment – et constituaient donc une première approche logique afin de débiter notre étude. Le chapitre 4 sera composé selon le plan suivant : dans un premier temps nous nous intéresserons à une étude préalable basée sur des simulations statistiques visant à optimiser certains paramètres numériques (dimensions de la cellule MD, pas de temps, etc.). Nous nous intéresserons ensuite à des simulations cumulatives, en observant tout d'abord l'influence de la dose ionique sur l'implantation. Dans cette partie, nous nous attendons à observer un phénomène d'implantation autolimitée comme rapporté pour le Si₃N₄ [Martirosyan 2017]. Une fois l'état stationnaire atteint, nous détaillerons les changements structurels apportés au matériau modifié par l'implantation. Nous comparerons ensuite plusieurs simulations afin de déterminer l'influence de l'énergie ionique sur la modification, en nous intéressant plus particulièrement à la profondeur d'implantation et au phénomène de pulvérisation. Cette partie sera notamment l'occasion de comparer nos résultats numériques avec ceux obtenus expérimentalement selon la méthode décrite dans le chapitre 3. Une comparaison entre nos résultats et une autre technique de simulation, le logiciel libre de droit SRIM, sera aussi développée dans cette section. Viendra ensuite l'étude de l'impact de l'angle d'incidence ionique, ce dernier pouvant varier suite à des collisions dans la gaine, qui permettra d'aborder des cas lors desquels une implantation ionique serait amenée à modifier le flanc d'un motif de SiO₂. Enfin, nous nous attèlerons à effectuer une comparaison entre le SiO₂ et le Si₃N₄ puis à en tirer les conclusions quant au procédé ONO.

4.2 Procédure statistique et optimisation des paramètres numériques

Comme expliqué en détail dans le chapitre 2, la dynamique moléculaire nécessite premièrement une calibration de ses paramètres numériques. Cette étape est nécessaire afin d'éviter des non-sens physiques (un pas de temps trop grand pouvant amener à des déplacements atomiques entraînant des énergies de répulsion gigantesques) ou des temps de calcul trop longs (une cellule trop grande ou un pas de temps trop petit augmentant tous deux de manière drastique le temps de calcul). Des études statistiques ont donc été menées. Ces dernières ont été réalisées sur des cellules de SiO₂ vierges réinitialisées entre chaque impact ionique, à raison de 200 impacts/cellule, et ont permis de déterminer avec précision les paramètres idéaux pour nos simulations cumulatives ultérieures. On s'intéresse tout d'abord à la profondeur d'implantation pour chaque énergie ionique afin de déterminer la profondeur idéale de la cellule. La figure 1 montre la profondeur moyenne atteinte sur les 200 impacts en fonction de l'énergie. Cette valeur a été déterminée en prenant en compte la position de l'ion à la fin de son trajet dans le matériau et ne représente donc pas la profondeur maximale pouvant être atteinte par l'ion durant la cascade collisionnelle, qui peut être parfois

supérieure. Sur la gamme d'énergie étudiée et compte tenu de l'incertitude, il semble que cette profondeur varie de manière linéaire.

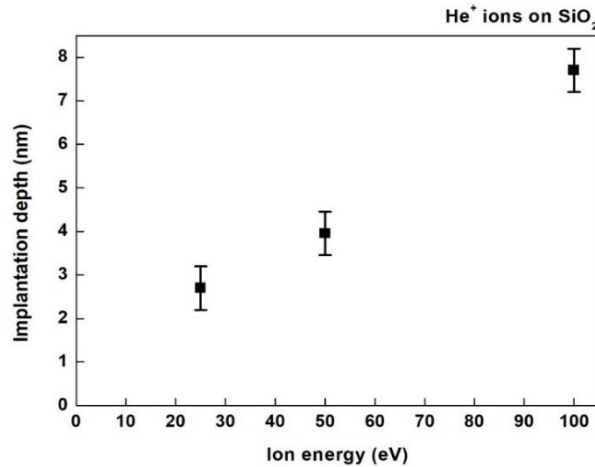


Figure 1- Implantation statistique d'ions He⁺ sur SiO₂. Profondeur d'implantation en fonction de l'énergie ionique.

La largeur de la cellule est quant à elle déterminée par l'observation des cascades collisionnelles et par la dimension nécessaire à l'évanescence de ces dernières. Le pas de temps dt est optimisé en deux étapes. Premièrement, on suit l'énergie totale du système après l'envoi d'un nouvel ion, un pas de temps trop important pouvant amener le système à avoir une énergie fluctuante, ce qui n'est pas censé arriver (intégration NVE). On suit ensuite l'énergie de l'ion incident (qui est de fait l'atome le plus énergétique de la cellule) dans le temps afin de déterminer à partir de quelle durée le dt drastique appliqué initialement (très court dans les premiers instants, étant donné la vitesse importante de l'ion à l'impact) peut être augmenté. En effet, comme expliqué précédemment, un pas de temps trop petit impliquerait un temps de calcul beaucoup plus élevé. Le tableau 4.1 montre que le dt choisi varie en fonction de l'énergie de l'ion à l'impact : il est très court (0.1-0.5 fs) durant les premiers instants puis vaut 1 fs après 0.5 ps de cascade collisionnelle. Le dernier paramètre à déterminer est le *runtime*, ou temps de suivi du système après chaque ion envoyé. Pour cela, on fait quelques implantations cumulatives (1000 impacts) avec différents *runtime* et on étudie notamment la désorption des atomes d'hélium de ces cellules dans le temps. En effet, une désorption marquée signifierait un phénomène de saturation artificielle du matériau liée à un *runtime* trop court ne permettant pas aux atomes de désorber au fur et à mesure de la simulation [Martirosyan17]. Le tableau 4.1 montre que le *runtime* dépend de l'énergie de l'ion, ce qui est normal car plus l'énergie initiale est importante, plus la cascade collisionnelle est susceptible de durer longtemps, et plus la profondeur d'implantation des ions hélium sera importante. La durée de thermalisation post-impact et la force du thermostat sont en revanche identiques pour toutes les énergies étudiées.

Energie (eV)	Largeur Cellule	Profondeur Cellule (Å)	Runtime (ps)	Dt	Thermalisation
25	30 x 30	35	5	0.5 fs sur 0.5 ps Puis 1 fs sur 4.5 ps	$\tau = 100$ pendant 1 ps
50	30 x 30	45	10	0.1 fs sur 0.5 ps Puis 1 fs sur 9.5 ps	$\tau = 100$ pendant 1 ps
100	30 x 30	70	30	0.1 fs sur 0.5 ps Puis 1 fs sur 29.5 ps	$\tau = 100$ pendant 1 ps

Tableau 4.1- Paramètres de simulation retenus pour l'implantation d'ions He⁺ dans le SiO₂ amorphe.

4.3 Influence de la dose ionique sur l'implantation

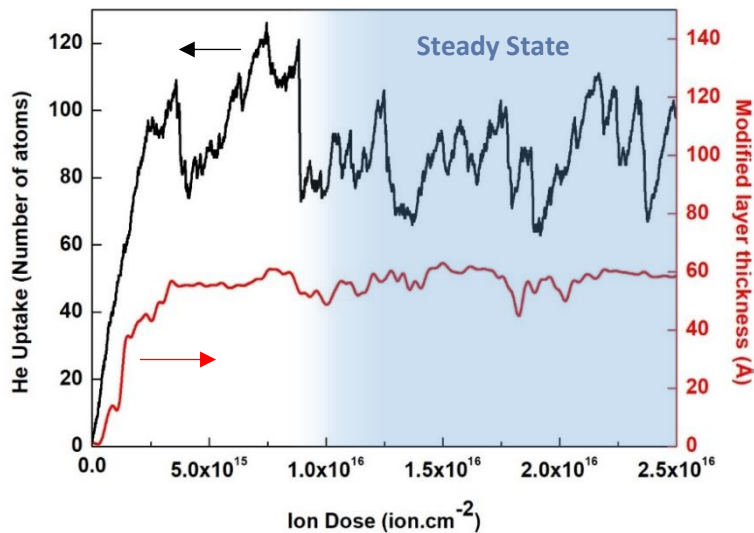


Figure 2- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺ à 100 eV : Influence de la dose ionique. En noir : Nombre d'atomes d'hélium présents dans le matériau en fonction de la dose ionique. En rouge : Épaisseur de la couche modifiée. En bleu : Zone correspond à l'état stationnaire.

La suite de ce chapitre est consacrée aux résultats des études de bombardement ionique cumulatif. Contrairement aux études statistiques qui voyaient la cellule de simulation être réinitialisée entre chaque impact ionique, les études cumulatives laissent la cellule évoluer au fur et à mesure des impacts, permettant ainsi de modéliser une implantation continue et d'observer plusieurs paramètres, tels que le nombre d'atomes d'hélium présents à un instant t dans le matériau et la profondeur réellement modifiée. Dans le cas exposé ici, l'implantation du SiO₂ par les ions He⁺ à 100 eV, le suivi du nombre d'atomes He implantés en fonction de la dose ionique (Figure 2) montre une augmentation initiale importante et rapide suivie d'une stagnation du nombre d'atomes stockés dans le matériau.

On retrouve ce comportement quand on observe la profondeur modifiée en fonction de la dose ionique. Ce phénomène d'autolimitation, déjà observé pour le Si₃N₄ [Martirosyan 2017], est la clé du Smart-Etch. Les ions He⁺, portés par leur énergie initiale, se répartissent dans le SiO₂ jusqu'à une profondeur donnée maximale. Toutefois, cette profondeur étant dépendante de l'énergie, et cette dernière ne variant pas, il arrive un moment où la couche modifiée arrive à saturation et où elle n'est tout simplement plus capable d'accueillir d'autres atomes. Le phénomène de désorption des atomes d'hélium, faible initialement, augmente et vient alors contrebalancer l'implantation : on atteint un état stationnaire, pour un atome entrant dans le matériau, un atome est éjecté. Ainsi, on obtient un matériau saturé en atomes étrangers et ce jusqu'à une profondeur précise pouvant être contrôlée par l'énergie des ions incidents. L'influence de la dose ionique sur la modification du matériau est aussi visible « à l'œil nu » lorsque l'on observe des vues instantanées de la cellule de simulation au fur et à mesure de l'implantation (Figure 3). Le deuxième cliché, correspondant à une implantation de 1.25×10^{15} ion.cm⁻² et pris durant la première phase de l'implantation, comporte moins d'atomes que les instantanés suivants. La visualisation de la démarcation entre zones modifiée/non modifiée n'est pas toujours évidente du fait du critère choisi (% d'atomes étrangers > 5% sur la totalité du volume), mais cette limite descend à mesure de l'implantation jusqu'à arriver à une profondeur maximale une fois l'état stationnaire atteint. Cette perspective nous permet de plus d'observer un gonflement du SiO₂ au fur et à mesure de l'implantation, pouvant atteindre jusqu'à 8 Å pour 2.5×10^{16} ion.cm⁻². En effet, les atomes d'hélium implantés s'insérant dans des espaces vacants vont venir espacer les liaisons du SiO₂ et provoquer le gonflement de la surface. Ce phénomène a déjà été observé expérimentalement et numériquement, pour l'implantation d'ions He⁺ dans du Si et du Si₃N₄ [Leclerc 2005, Martirosyan 2017]. Ce gonflement de la surface varie avec le nombre d'atomes d'hélium présents dans le matériau de manière néanmoins assez fluctuante.

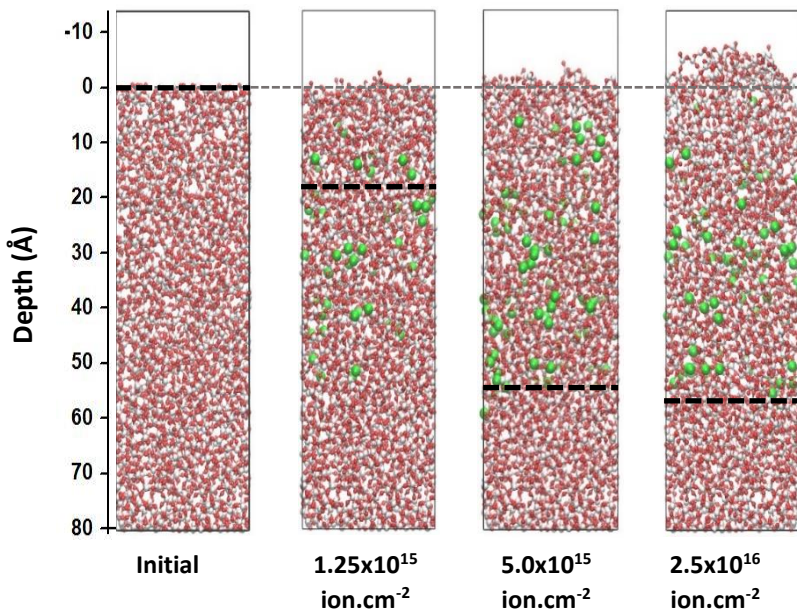


Figure 3- Instantanés de la cellule de la simulation implantée par des ions He⁺ à 100 eV pour diverses doses ioniques. Les atomes de silicium sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et ceux d'hélium en vert. Les atomes d'hélium ont été volontairement agrandis pour une question de visibilité. Les traits épais noirs représentent la profondeur modifiée.

4.4 Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire

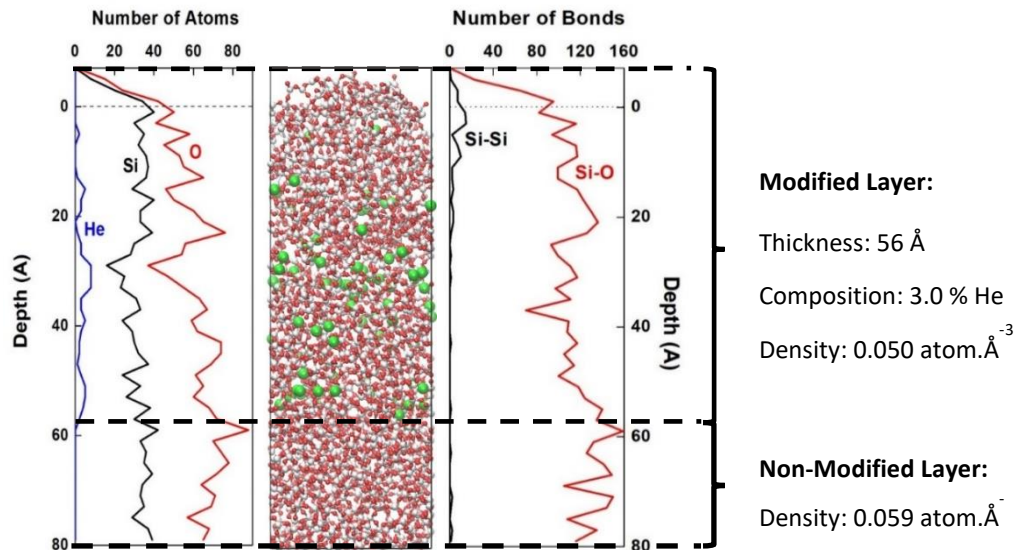


Figure 4- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺ à 100 eV : Structure à l'état stationnaire (2.5×10^{16} ion.cm⁻²). A gauche, nombre d'atomes en fonction de leur type et de la profondeur (composition chimique). A droite, nombre de liaisons chimiques en fonction de leur type et de la profondeur.

Désormais, nous nous intéressons à la structure du matériau à un instant t choisi une fois l'état stationnaire atteint. En effet, se placer à l'état stationnaire est indispensable afin de pouvoir comparer des résultats entre eux, la période correspondant à l'augmentation du nombre d'atomes d'hélium dans le matériau pouvant bien sûr voir les propriétés de la structure évoluer. La figure 4 montre les profils de deux quantités selon la profondeur de la cellule : le nombre d'atomes et le nombre de liaisons chimiques, triés en fonction de leur nature et toujours pour une implantation d'ions He⁺ à 100 eV. Le graphique de gauche, représentant la composition atomique en fonction de la profondeur, permet de visualiser l'implantation des atomes d'hélium, répartis jusqu'à une profondeur de 5.6 nm. Cette répartition n'est pas totalement uniforme dans la mesure où l'extrême surface semble comporter moins d'atomes d'hélium que la partie médiane ou basse de cette zone. Cette différence de répartition s'explique par la plus grande facilité des atomes situés en extrême surface à désorber du matériau, et par le fait qu'à une énergie donnée les ions ont tendance à s'implanter à une profondeur préférentielle. La profondeur maximale d'implantation correspond globalement à la limite de la zone déplétée en atomes de silicium et d'oxygène. En effet, on peut distinguer deux zones : une première, intacte, située à une profondeur supérieure à environ 6 nm, et la zone supérieure modifiée qui comporte des atomes d'hélium ainsi qu'une densité atomique en silicium et en oxygène plus faible de 15%. On trouve moins d'hélium en surface, cette dernière étant de plus en plus poreuse et permettant donc une désorption des atomes He plus efficace. Il existe une faible pulvérisation du matériau : la cellule a perdu 8 % de

ses atomes d'oxygène. La pulvérisation préférentielle de l'oxygène par rapport au silicium peut s'expliquer par deux facteurs : la stœchiométrie du dioxyde de silicium, qui implique une probabilité de rencontrer un atome d'oxygène deux fois plus importante que celle de rencontrer un atome de silicium, et le rapport de masse entre ces deux atomes ($m_{\text{O}} = 15.999 \text{ u}$ et $m_{\text{Si}} = 28,0855 \text{ u}$) qui implique que le transfert de quantité de mouvement lors des collisions hélium-oxygène sera plus efficace que lors des collisions hélium-silicium. Le graphique de droite (Figure 4) montre quant à lui la nature et le nombre de liaisons chimiques dans le matériau en fonction de la profondeur. Là encore, on observe très clairement deux zones, avant et après 6 nm, ainsi qu'une déplétion en liaisons Si-O dans la couche modifiée. Dans la moitié basse de la zone implantée, cette déplétion pourrait s'expliquer par la présence importante d'atomes d'hélium qui, agrandissant les cavités naturelles du SiO₂, forceraient les liaisons à se rompre.

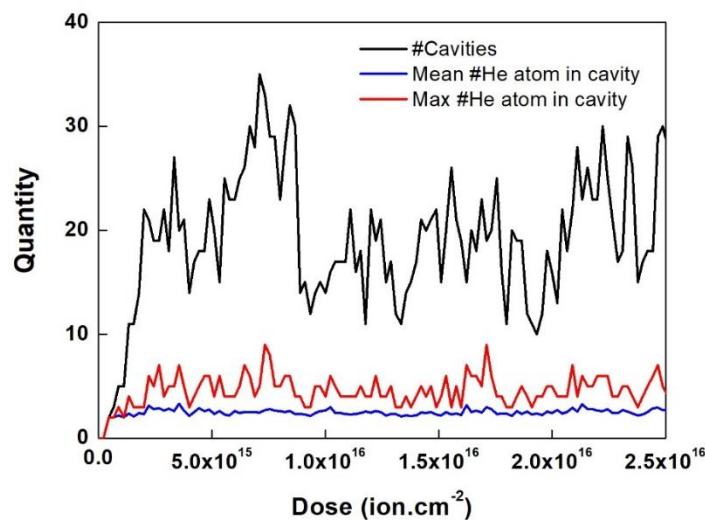


Figure 5- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺ à 100 eV : Évolution des cavités dans le matériau. En noir : nombre de cavités dans le matériau. En bleu : nombre d'atomes moyen dans les cavités détectées. En rouge : Nombre d'atomes présents dans la cavité détectée la plus grande.

A cet égard, la figure 5 montre l'évolution du nombre de cavités remplies d'He dans le SiO₂ implanté par des ions He⁺ à 100 eV en fonction de la dose ionique, ainsi que les nombres moyen et maximal d'He dans ces cavités. Comme défini par V. Martirosyan dans son étude réalisée sur Si₃N₄ [Martirosyan 2017], deux atomes d'hélium forment une cavité dès lors qu'ils sont séparés de moins de 5Å. Une cavité comptera trois atomes dès lors qu'un nouvel atome d'hélium se situera à moins de 5Å de l'un des précédent, et ainsi de suite. On s'aperçoit que malgré le nombre important de cavités présentes dans le matériau, la taille de ces dernières ne dépasse jamais les quelques atomes d'He et elles ne peuvent donc pas être considérées comme des bulles à proprement parler. Ce résultat est différent de ceux obtenus sur le silicium et le nitrure de silicium, par simulation de dynamique moléculaire [Okuniewski 2004, Pizzagalli 2013, Martirosyan 2017] et expérimentalement [Griffioen

1987, Corni 1999]. Cette différence avec le Si₃N₄ sera expliquée dans la section 4.7.3. Toutefois, nos résultats sont en accord avec les observations faites lors d'études expérimentales, qui montrent qu'il n'y a pas formation de bulles dans le SiO₂ avec des ions légers (à l'inverse d'implantation avec des ions plus lourds tels que Kr, Xe) [Mattern 1976]. La Figure 4 montre également l'apparition de liaisons Si-Si en extrême surface, qui apparaissent notamment à cause de la perte d'atomes d'oxygène, venant modifier la stœchiométrie en surface et forçant des atomes de silicium à se lier. La baisse de densité du SiO₂ modifié, couplée à la présence de liaisons Si-Si plus faibles que les liaisons Si-O (2.34 eV et 4.82 eV, respectivement [Smith 1991]), constitue une modification qui devrait faciliter la gravure du SiO₂ implanté lors de la deuxième étape du Smart-Etch.

4.5 Influence de l'énergie ionique sur la modification des substrats

Dans cette partie, nous nous intéressons aux résultats obtenus en faisant varier l'énergie des ions incidents. Les énergies testées dans l'ensemble de notre étude sont normalement les suivantes : 15, 25, 50 et 100 eV, la valeur minimale (15 eV) correspondant globalement au minimum d'énergie atteignable dans un réacteur ICP. Toutefois, l'hélium étant l'élément le plus difficile à ioniser et nécessitant des électrons de 24.5 eV dans le réacteur [Tochikubo 1999], nous comparerons ici seulement trois cas : 25, 50 et 100 eV. Comme expliqué précédemment, on ne dépassera pas la barre des 100 eV pour des raisons de temps de calcul. A titre d'exemple, notre simulation d'implantation d'ion He⁺ à 100 eV a nécessité 15 jours de temps de calcul (ce temps étant bien sûr variable selon la puissance du serveur de calcul utilisé).

4.5.1 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation

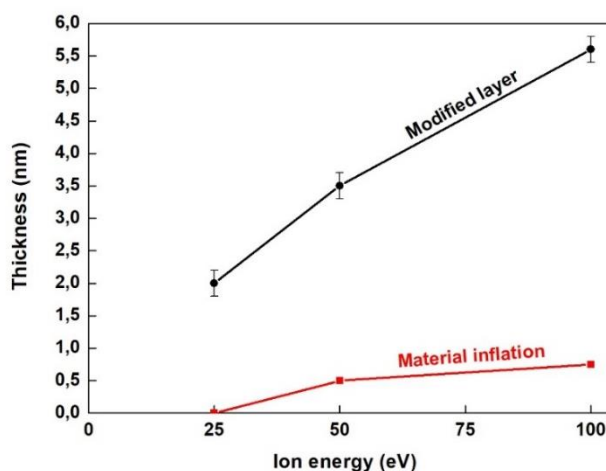


Figure 6- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺: influence de l'énergie ionique sur l'épaisseur de la couche modifiée (noir) et sur l'inflation du matériau (rouge) à l'état stationnaire.

La Figure 6 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche modifiée ainsi que l'inflation du matériau à l'état stationnaire, en fonction de l'énergie des ions incidents. De manière logique, on observe une augmentation de l'épaisseur de la couche modifiée, soit une augmentation de la profondeur d'implantation des ions, en fonction de l'énergie. Concernant l'inflation du matériau, cette dernière est inexistante à 25 eV mais augmente avec l'énergie. Ce phénomène peut s'expliquer par la densité volumique d'atomes d'hélium implantés dans la couche modifiée (0.8 atome.nm⁻³ à 25 eV pour 1.1 atome.nm⁻³ à 100 eV soit une augmentation de 38%). Avec moins d'atomes étrangers par unité de volume, on arrive à un plus faible espacement des liaisons Si-O du matériau et donc à un plus faible (voire à une absence de) gonflement.

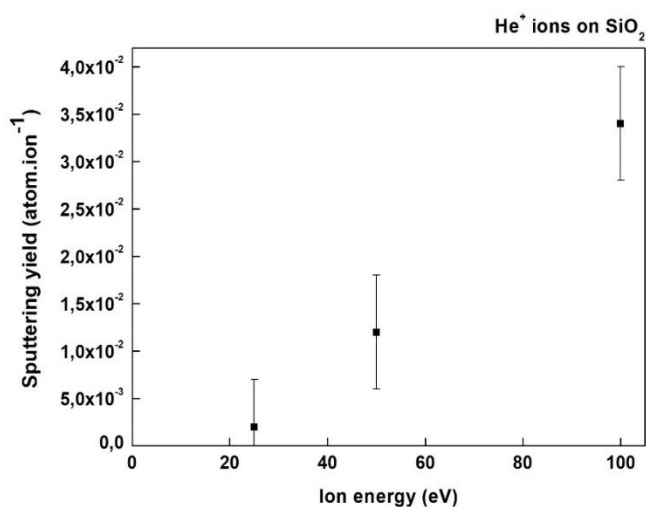


Figure 7- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺ à 100 eV : Influence de l'énergie ionique sur le taux de pulvérisation à l'état stationnaire.

On peut de la même manière observer l'influence de l'énergie ionique sur le taux de pulvérisation du matériau à l'état stationnaire. La Figure 7 montre un taux de pulvérisation augmentant avec l'énergie ionique sur la gamme étudiée, mais l'importance des barres d'erreur et le nombre réduit de points ne nous permet pas de conclure sur une tendance précise. Toutefois, ces valeurs restent extrêmement faibles et n'impactent pas la profondeur à laquelle s'implantent les ions, comme expliqué dans la section 4.3, ce qui est une bonne nouvelle concernant la faisabilité du procédé Smart-Etch.

4.5.2 Mesures expérimentales

Nous présentons ici les épaisseurs modifiées mesurées expérimentalement sur des plaques implantées en plasma He (100 sccm, 10 mT, 1000 Ws) pendant 5 min dans la chambre A du réacteur ICP 300 mm Centura® Advantedge™ du LTM. Pour mesurer la profondeur des couches modifiées lors de l'implantation, un retrait par voie humide en bain HF (0.1%) a ensuite été effectué. Concernant

l'obtention de ces données expérimentales, on rappelle que le procédé et la méthode sont décrits en détails dans le chapitre III. La Figure 8 montre l'épaisseur de SiO₂ retirée en fonction du temps d'exposition au bain HF pour différentes énergies ioniques lors de la phase d'implantation (22 eV, 50 eV, 102 eV) et pour une plaque non-implantée (courbe noire). On aperçoit ici, comme prévu théoriquement, deux zones distinctes sur les courbes correspondant aux plaques implantées : une première zone avec une forte pente, traduisant une vitesse de gravure importante et correspondant à la gravure du matériau implanté, et une seconde zone avec une pente parallèle à celle de la courbe noire (plaque non implantée), qui nous permet de faire la distinction entre zone implantée et non-implantée. Toutefois, comme anticipé, la distinction entre ces deux zones est parfois difficile à observer, notamment à cause d'une zone de rupture de pente assez étendue. La technique décrite dans le chapitre 3 et consistant à choisir comme épaisseur modifiée l'épaisseur retirée correspondant au premier point aligné avec la droite étalon, a donc été utilisée. On observe que l'épaisseur modifiée augmente avec l'énergie ionique d'implantation (de 2 nm à 22 eV à 5,8 nm à 102 eV). On constate également que la pente initiale de la courbe associée à l'énergie de 102 eV est plus faible que celles pour les énergies de 22 eV et 50 eV, suggérant une vitesse de gravure plus faible de la partie supérieure du matériau modifié. Ce phénomène pourrait être dû à la répartition des atomes d'hélium à l'intérieur même du matériau, les faibles énergies ayant tendance à modifier de manière plus importante l'extrême surface tandis que l'implantation à 100 eV verrait une distribution (gaussienne d'après nos simulations) plus centrée en profondeur.

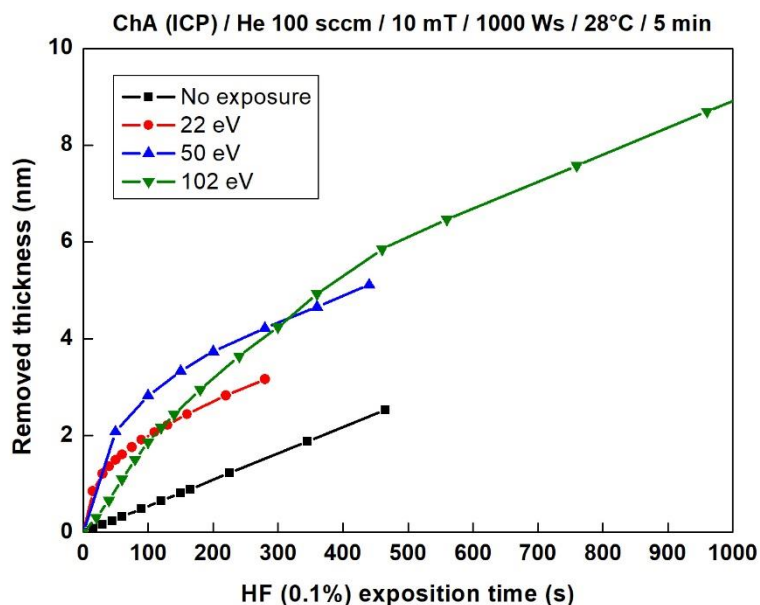


Figure 8- Épaisseur de SiO₂ retirée en fonction du temps d'exposition au bain HF (0.1%) pour différentes énergies ioniques lors de phase de pré-implantation et pour une plaque non-implantée.

Lors de la deuxième étape du Smart-Etch, nous avons vu qu'un retrait sélectif de la couche modifiée est nécessaire. Les mesures présentées dans la Figure 8 permettent d'observer l'effet de l'implantation des ions He⁺ sur la vitesse de retrait du SiO₂ et de calculer la sélectivité de gravure entre couche modifiée et non modifiée. Cette dernière varie ici entre 4 et 7 (en fonction de l'énergie incidente) en faveur de la gravure de la couche modifiée, ce qui représente une différence significative bien que légèrement inférieure à celle du Si₃N₄ modifié par plasma d'hélium (sélectivité de 10) [Dubois 2016].

4.5.3 Comparaison avec l'expérience et SRIM

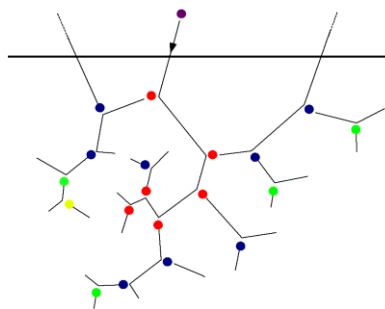


Figure 9- Schéma de principe de la cascade collisionnelle. La ligne épaisse représente la surface du matériau. Les lignes fines représentent les mouvements des atomes. Le point violet est l'ion incident. Les points rouges, bleus, verts et jaunes représentent respectivement les impacts primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

Dans ce paragraphe, nous comparons les données relatives à la profondeur d'implantation en fonction de l'énergie ionique, obtenues à partir de plusieurs méthodes : nos simulations de dynamique moléculaire, statistiques et cumulatives, les données obtenues expérimentalement présentées dans la section précédente, et enfin les données issues d'un logiciel de simulation très populaire dans le domaine de l'implantation ionique et appelé *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM). Comparer nos simulations statistiques et cumulatives permettra de déterminer si, dans le cas de l'étude de la profondeur d'implantation seule, les simulations statistiques pourraient être utilisées et prises comme référence, ce qui représenterait un gain de temps conséquent pour une entreprise. Enfin, la comparaison avec les prévisions issues du logiciel SRIM - ce dernier étant extrêmement rapide et pouvant donner des résultats en moins d'une minute - permettra d'aborder les prévisions numériques sous un autre angle et d'évaluer les points forts et les points faibles des 2 méthodes de simulation. Avant de s'intéresser aux résultats en eux-mêmes, commençons tout d'abord par expliquer le fonctionnement du logiciel SRIM et en quoi ce dernier diffère de nos simulations de dynamique moléculaire (méthode détaillée dans le chapitre 2). Contrairement à la dynamique moléculaire qui calcule à chaque pas de temps les forces exercées sur chaque atome de la cellule par ses voisins, SRIM

repose sur une méthode, appelée *Binary collision approximation* (BCA), qui ne prend en compte initialement que l'ion incident [Santos 2009]. Ce dernier se déplace ensuite à travers le matériau, en ligne droite entre chaque collision avec un nouvel atome du matériau. L'atome perd de son énergie par collision élastique à chaque impact et est freiné lors de ses trajectoires en ligne droite par le pouvoir d'arrêt électronique [Bohr 1913]. Le mode utilisé pour ces simulations sera le plus complet, soit le *full cascade mode*, qui calcule la trajectoire de tous les atomes impactés par l'ion central ainsi que celle des atomes impactés à leur tour par ces derniers, jusqu'à atteindre la limite d'énergie minimale pour déplacer un atome, soit au final l'équivalent d'une cascade collisionnelle complète (Figure 9). SRIM ne prend pas en paramètre d'entrée un fichier de positions atomiques, tel que celui obtenu par l'amorphisation du SiO₂ cristallin pour nos simulations MD, mais une densité massique qui associée à une composition et une stœchiométrie lui permet de générer un matériau amorphe. Dans notre cas, la densité choisie est de 2.2 g.cm⁻³, soit la densité des plaques de STMicroelectronics traitées expérimentalement. On a par ailleurs pris la précaution de faire plusieurs tests d'implantation avec des densités proches, et vérifié que ce paramètre n'était pas déterminant dans les résultats de SRIM.

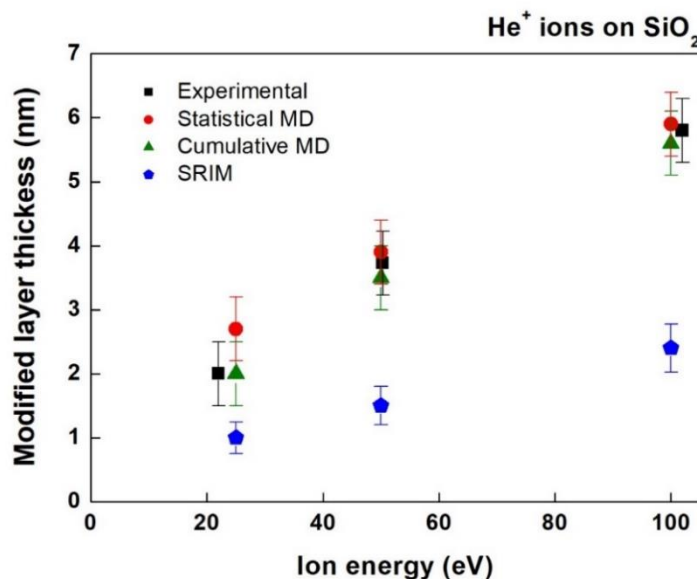


Figure 10- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions He⁺: Comparaison de l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de l'énergie ionique, mesurée ou simulée par 4 méthodes différentes : données expérimentales (noir), simulations MD statistiques (rouge), simulations MD cumulatives (vert) et simulations SRIM (bleu).

La Figure 10 montre l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de l'énergie des ions incidents He⁺ pour les différentes techniques décrites précédemment. On aperçoit clairement que les simulations de dynamique moléculaire, qu'elles soient statistiques ou cumulatives, sont extrêmement proches des données obtenues expérimentalement. Ceci montre la bonne capacité de la dynamique moléculaire à prédire une profondeur de pénétration des ions et a fortiori une épaisseur modifiée. Le fait que les simulations cumulatives soient au final aussi proches des simulations statistiques est aussi intéressant car ces dernières sont bien plus rapides à réaliser et pourraient donc être éventuellement envisagées pour un usage industriel. Les résultats obtenus par le logiciel SRIM sont en revanche

inférieurs aux valeurs expérimentales. La capacité de SRIM à prédire des profondeurs d'implantation a déjà été remise en question, notamment lors d'une étude de l'implantation d'ions issus d'éléments lourds (Pb, Au, Er) dans du Si et SiC, s'étant soldée par des prévisions de profondeur d'implantation plus faibles que les résultats expérimentaux [Lan 2012]. Malgré le fait que ces résultats soient très rapides à obtenir (moins d'une minute), ils ne valent donc pas la dynamique moléculaire en termes de précision. Dans le cas d'une implantation précise au nanomètre prêt, comme dans notre problématique concernant l'ONO, l'usage de SRIM afin de déterminer la profondeur d'implantation d'ions He⁺ dans du SiO₂ semble donc proscrit.

4.6 Influence de l'angle d'incidence

4.6.1 Principe de l'étude

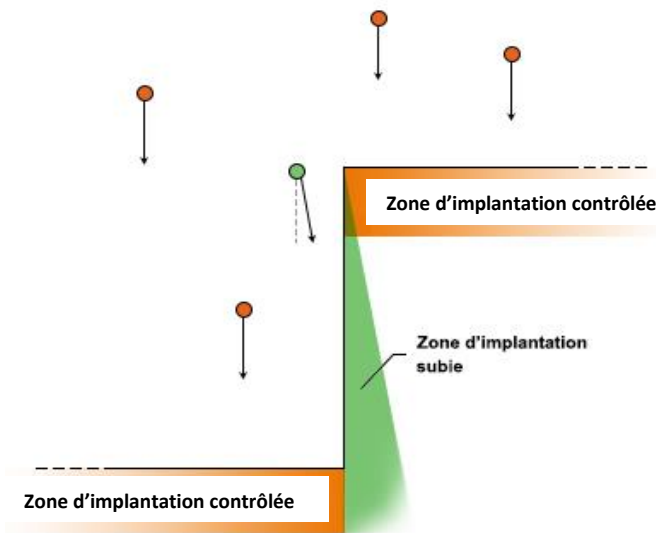


Figure 11- Principe d'une implantation « subie » sur le flanc d'un motif lors d'un bombardement à incidence normale. Le point vert représente un ion ayant subi une faible déviation de sa trajectoire normale du fait de collisions dans la gaine.

Dans cette section, nous nous penchons sur l'impact de l'angle d'incidence des ions He⁺ sur leur implantation dans le dioxyde de silicium. Les ions peuvent impacter la surface du matériau selon un angle différent de la normale du fait de collisions ayant eu lieu dans la gaine. Toutefois, l'angle d'incidence de ces ions ne dépasse généralement pas 4° et seule une fraction minoritaire de ces derniers impacte la surface avec des angles plus importants (pouvant monter jusqu'à la vingtaine de degrés) [Wang 2007]. Le sujet des impacts ioniques à angle préférentiel a déjà été étudié dans la littérature, notamment pour des ions Ar⁺ et Cl⁺ sur une surface de silicium avec des énergies similaires aux nôtres (20, 50 et 100 eV) [Helmer 1998]. Du fait du faible pourcentage d'ions impactant la surface avec un angle important, cette section offre surtout la possibilité d'étudier l'influence de l'angle d'incidence lors d'une implantation ionique sur les flancs d'un motif de SiO₂, par exemple si l'on voulait appliquer le procédé Smart-Etch à une couche comportant un motif (ex. espaceurs de grille en SiO₂ pour transistors FinFETs). Même en maîtrisant l'implantation ionique sur les surfaces visées, les ions

déviant légèrement de la trajectoire normale pourraient impacter le matériau sur les flancs du motif (Figure 11). Cette implantation « subie » mérite d'être étudiée dans la mesure où i) elle pourrait engendrer une gravure latérale et ii) un certain nombre d'atomes impactant le flanc pourraient subir une réflexion et être alors redirigés vers une autre surface. Ce cas de figure est d'ailleurs envisageable lors de l'implantation de l'ONO (Figure 12) dans le cas où l'on viendrait graver la couche de SiO₂ supérieure puis implanter la couche Si₃N₄ par le procédé Smart-Etch. On aurait alors une implantation contrôlée dans le Si₃N₄ au pied du motif et dans la résine en haut de ce dernier, mais le flanc du motif constitué de SiO₂ (et de résine sur sa partie haute) pourrait être endommagé. Pour étudier l'effet sur les flancs d'un motif de SiO₂ d'ions He⁺ ayant subi une déviation de 10° par rapport à la normale, nous étudierons une implantation sur plaquette « classique » en envoyant les ions avec un angle d'incidence de 80°, le flanc d'un motif étant au final similaire à une surface d'implantation classique à un quart de tour prêt (Figure 121). Cette étude sera aussi l'occasion de s'intéresser à l'influence d'angles plus importants, l'implantation à l'aide de faisceaux d'ions étant un sujet largement abordé dans la littérature car permettant d'implanter des ions à un angle précis [Cong-xin 1983, Current 2017, Matsumura 2020]. Ainsi, à l'angle d'incidence de 80° viendront s'en ajouter deux autres, de 30° et 60°, bien que ces derniers n'aient pas de rapport direct avec la problématique de l'implantation de l'ONO. Cette étude sur l'influence de l'angle d'incidence ayant été effectuée à la fin de la thèse, nous avons privilégié une étude statistique portant sur une cellule de SiO₂ vierge et un échantillon de 200 impacts/cellule pour des raisons de temps de calcul. Seule la simulation basée sur un angle d'incidence de 80° a été lancée de manière cumulative ; ses résultats seront présentés en section 4.6.5.

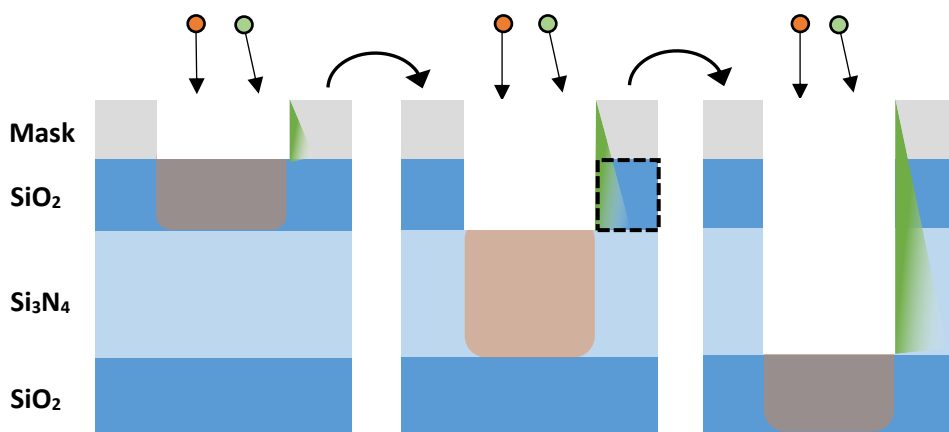


Figure 12- Implantation « subie » sur le flanc d'un motif pour la couche ONO. Les différents schémas représentent les trois stades de l'implantation de l'ONO. La zone orangée représente la zone impactée/implantée par les ions à incidence normale (point orange). La zone verte représente l'implantation subie par le flanc suite à la faible déviation d'un ion (point vert). La zone encadrée en pointillés noirs montre qu'un flanc de motif en SiO₂ peut subir un bombardement à angle rasant.

4.6.2 Méthodologie et paramètres de simulation

Dans cette étude, nos simulations prendront comme paramètres d'entrée l'énergie des ions He⁺ (15 eV et 50 eV), ainsi que l'angle d'incidence des ions (30°, 60° et 80°) défini par rapport à la normale à la surface (Figure 13). Comme pour les simulations à angle d'incidence normal, une série de simulation statistiques a dû être réalisée afin de calibrer les dimensions des cellules. Si certains paramètres restent sensiblement identiques (dt, runtime), la principale différence réside dans la profondeur et la largeur de la cellule. La largeur de la cellule est ici plus importante, les impacts à incidence rasante pouvant engendrer une cascade collisionnelle plus étendue qu'auparavant dans la direction du plan. Au contraire, la profondeur de la cellule est réduite, une partie de cette dernière étant désormais inutile et ne menant qu'à une augmentation inutile du temps de calcul. Le Tableau 4.2 récapitule les paramètres numériques retenus.

Energie (eV)	Angle (°)	Dimension cellule (Å)			dt	Runtime (ps)
		X	Y	Z		
15	30	30	30	45	1 fs	30
15	60	30	30	35	1 fs	30
15	80	30	30	35	1 fs	30
50	30	35	35	60	0.5 fs durant 0.5 ps puis 1 fs durant 29.5 ps	30
50	60	35	35	50	0.5 fs durant 0.5 ps puis 1 fs durant 29.5 ps	30
50	80	35	35	45	0.5 fs durant 0.5 ps puis 1 fs durant 29.5 ps	30

Tableau 4.2- Paramètres de simulation retenus pour l'implantation d'ions He⁺ dans le SiO₂ amorphe selon des angles différents de la normale.

Concernant les paramètres de sortie, nous nous intéresserons ici à deux effets principaux : en premier lieu aux dommages infligés aux flancs, en étudiant notamment le taux et la profondeur (finale et maximale) d'implantation, et dans un deuxième temps aux caractéristiques des espèces quittant les flancs. Concernant ce dernier point, nous étudierons le devenir des ions (leur taux de réflexion ainsi que leur énergie E_R et leur angle θ_R après réflexion) mais aussi les produits de pulvérisation (leur nature chimique ainsi que leur énergie E_P et à leur angle θ_P de départ après pulvérisation).

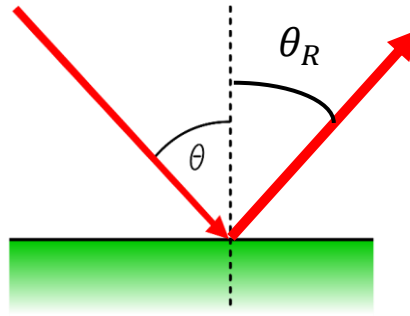


Figure 13 - Schéma de l'angle d'incidence ionique θ et de l'angle de réflexion ionique θ_R

4.6.3 Impact de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion et d'éjection

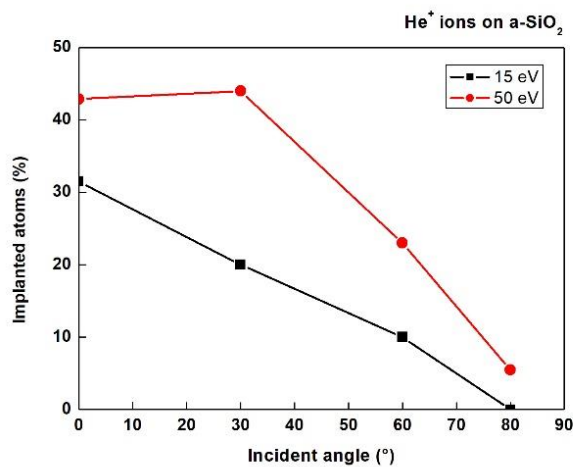


Figure 14- Ions He⁺ sur SiO₂. Part d'atomes implantés en fonction de l'angle d'incidence à 15 et 50 eV.

Dans cette première partie, nous allons nous concentrer sur l'impact de l'angle d'incidence sur le taux d'implantation ionique. Concernant les ions qui quittent le matériau après impact, on distinguera les ions « réfléchis » ayant été immédiatement réfléchis après impact (pénétration < 5 Å dans le matériau, cette valeur étant à peu près égale à la rugosité de notre surface) des ions « éjectés » ayant pénétré le matériau (sur une profondeur > 5 Å) avant d'être éjectés de ce dernier. La Figure nous montre l'évolution du taux d'implantation ionique en fonction de l'angle d'incidence (0°, 30°, 60°, 80°) et ce pour deux énergies différentes (15 et 50 eV). Pour une énergie donnée, la part d'atomes implantés diminue avec l'angle d'incidence. A incidence normale, le taux d'implantation avoisine les 45% à 50 eV mais il n'est que de 31% à 15 eV. Avec l'augmentation de l'angle d'incidence, la part d'atomes réfléchis ou éjectés devient de plus en plus importante, pouvant même atteindre 100% dans le cas d'ions à 15 eV pour un angle de 80°. La dépendance du taux d'implantation ionique en fonction de l'angle d'incidence a été étudiée par le passé dans d'autres systèmes chimiques et montre des résultats similaires. Pour des ions lourds (Ne, Ar, Kr), le coefficient de réflexion – ratio entre atomes réfléchis (qui inclus dans ces études les atomes éjectés) et atomes implantés – augmente avec l'angle

d'incidence jusqu'à atteindre 0.9 à 85° pour des ions Ne⁺ sur du Ti [Eckstein 1986]. Ces résultats, obtenus par simulation Monte-Carlo, ont été validés par l'expérience pour Na⁺, K⁺ et Kr⁺ sur Ag polycristallin et Au⁺ sur Ge amorphe [Böttiger 1971]. Plus récemment, une étude basée sur des ions He⁺ de 5 à 100 eV impactant une surface de W montre la même tendance avec un taux de réflexion atteignant les 100% à 75° [Borovikov 2014]. Dans cette étude, un changement important se produit aux alentours de 45°, due à la nature cristalline du matériau utilisé qui induit un phénomène de canalisation à cet angle précis, phénomène que nous ne pouvons pas observer du fait de la nature amorphe de notre SiO₂. Pour un angle d'incidence donné, la figure 14 montre qu'à plus faible énergie le nombre d'atomes implantés est moins important (20% à 15 eV contre 45% à 50 eV pour un angle de 30°). Cette tendance est en accord avec les résultats rapportés par Borovikov et al dans leur étude sur le W cristallin [Borovikov 2014]. Elle peut s'expliquer par le fait qu'un ion plus énergétique aura tendance à forcer son passage plus facilement à travers le matériau qu'un ion arrivant à faible vitesse.

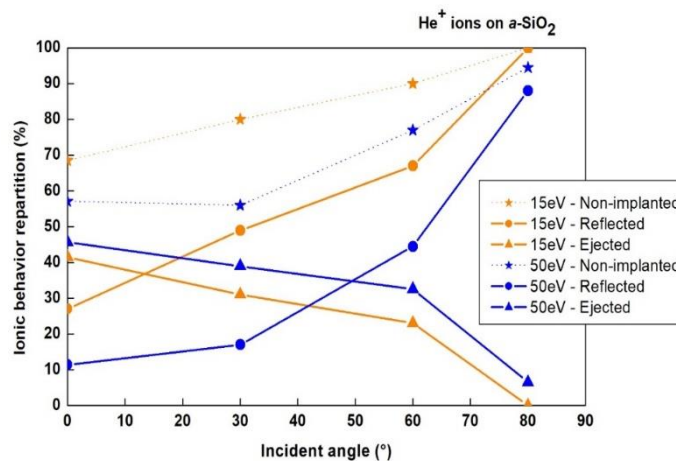


Figure 15- Ions He⁺ sur SiO₂. Taux d'atomes non-implantés à 15 et 50 eV en fonction de l'angle d'incidence. Décomposition de ce taux en deux sous-catégories : atomes réfléchés et atomes éjectés.

La Figure étudie les ions non implantés et illustre la variation des taux de réflexion et d'éjection de ces derniers en fonction de l'angle d'incidence (0°, 30°, 60°, 80°) et ce pour deux énergies (15 eV et 50 eV). Pour une énergie donnée, le taux de réflexion augmente avec l'angle d'incidence au détriment du taux d'éjection. L'éjection demeure le mécanisme dominant à incidence normale (on observe 45% d'atomes éjectés contre 10% d'atomes réfléchés à 50 eV) mais cette tendance s'inverse quand l'angle d'incidence augmente : au-delà de 45°, la réflexion devient le mécanisme dominant quelle que soit l'énergie. Ce comportement est logique car plus l'angle d'incidence est grand, moins les atomes arrivent à pénétrer profondément dans le matériau, favorisant ainsi les réflexions en surface. De même, pour un angle donné, le taux de réflexion est systématiquement moins important à 50 eV qu'à 15eV, due à une probabilité de pénétration plus grande à forte énergie.

4.6.4 Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs

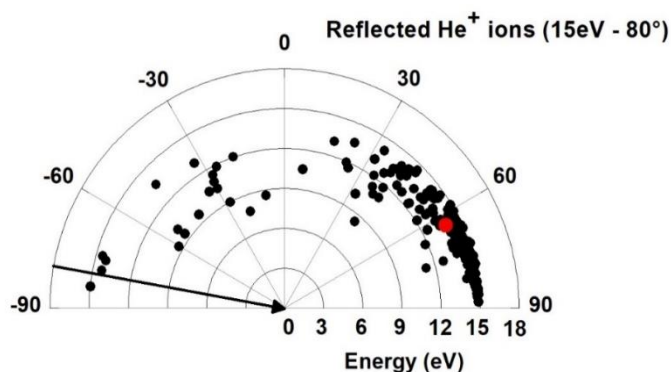


Figure 16- Distribution angulaire et énergétique d'ions He⁺ ayant impacté une surface de SiO₂ vierge à 15 eV et 80° d'incidence (simulation statistique) après réflexion. Le point rouge représente la valeur moyenne. La flèche noire représente la trajectoire initiale des ions.

Nous allons désormais nous intéresser aux caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs, que l'on parle des ions ou des produits issus de la pulvérisation. La Figure présente la distribution angulaire et énergétique d'ions arrivés à 15 eV avec une incidence de 80° sur la surface (trajectoire représentée par la flèche noire) puis ayant été réfléchis. Ce cas a été choisi car l'intégralité des ions est réfléchi dans ces conditions, ce qui laisse une population plus importante à analyser. Chaque point sur le repère polaire représente un ion, pour lequel on peut lire les valeurs de son angle et de son énergie de réflexion. A 80°, on observe que les ions tendent à être réfléchis avec des angles de réflexion élevés, la valeur moyenne, représentée en rouge sur le graphique, étant de 63.3° (valeur obtenue à partir de la valeur absolue des angles de réflexion). Concernant l'énergie conservée après réflexion, cette dernière est très proche de l'énergie initiale avec une moyenne de 13.84 eV, soit une baisse d'environ 8% seulement. Cette valeur est accord avec la perte de 12% d'énergie mesurée dans une étude réalisée par SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires) pour des ions deutérium D⁺ entre 400 eV et 1 keV, incidents à 95°, sur du Si comportant une couche d'oxyde de 30 Å [Min 2007].

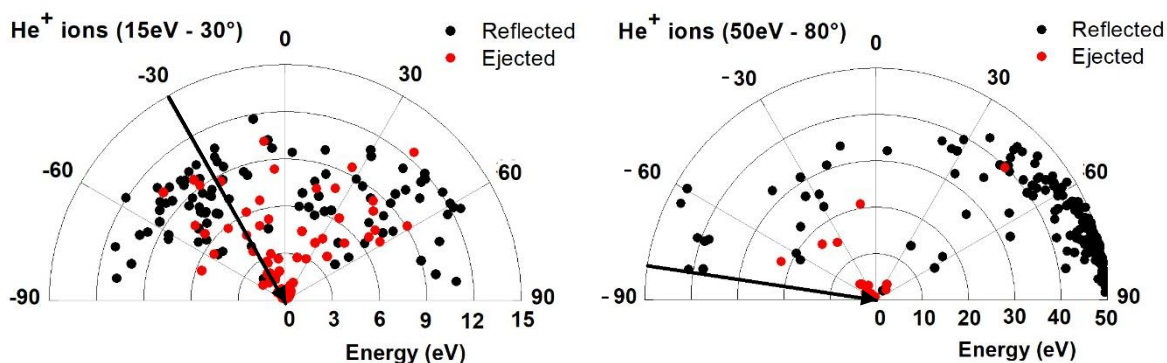


Figure 17- Distribution angulaire et énergétique d'ions He⁺ après réflexion ou éjection d'une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique). A gauche : Impacts à 15 eV et 30° d'incidence; A droite : Impacts à 50 eV et 80° d'incidence. La flèche noire représente la trajectoire initiale des ions. Les points noirs représentent les ions réfléchis, les rouges les éjectés.

La Figure illustre la distribution angulaire et énergétique d'ions He⁺ réfléchis ou éjectés d'une surface de SiO₂ vierge, en fonction de leur énergie et leur angle d'incidence. A gauche, la distribution pour une énergie de 15 eV mais à incidence réduite (30° au lieu de 80° dans la Figure 16), montre qu'un angle d'incidence réduit n'induit pas de direction préférentielle de la trajectoire après réflexion, contrairement au cas à incidence rasante. La distribution est répartie de manière très étendue, avec une variance V (moyenne des carrés des écarts à la moyenne, voir Equation 4.1) deux fois supérieure dans le cas à 30° par rapport à 80° (2109 contre 1010). De même, l'énergie après réflexion varie de manière très importante, avec là encore une variance plus de deux fois supérieure dans le cas à 30° par rapport à 80° (4.7 contre 2.1). Concernant les atomes éjectés, ces derniers ne semblent eux aussi obéir à aucune orientation préférentielle et montrent aussi des énergies très disparates.

$$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad 4.1$$

A droite, la distribution pour un angle d'incidence de 80° mais une énergie supérieure (50 eV au lieu de 15 eV dans la Figure 16), montre qu'à incidence rasante, la distribution angulaire ne semble pas vraiment dépendre de l'énergie. En effet, la valeur moyenne de l'angle de réflexion est sensiblement identique (66.2° contre 63.3° auparavant) et on observe une distribution angulaire similaire, bien que la variance soit légèrement plus élevée dans le cas à 50 eV (1485 contre 1010). Concernant l'énergie de réflexion, on observe là encore un grand nombre d'énergies proches de l'énergie initiale. Les atomes éjectés quant à eux ne semblent pas connaître d'orientation ni d'énergie préférentielle après éjection, ce qui n'est pas étonnant dans le sens où leur trajet à l'intérieur du matériau annule probablement l'influence initiale de leur trajectoire avant impact.

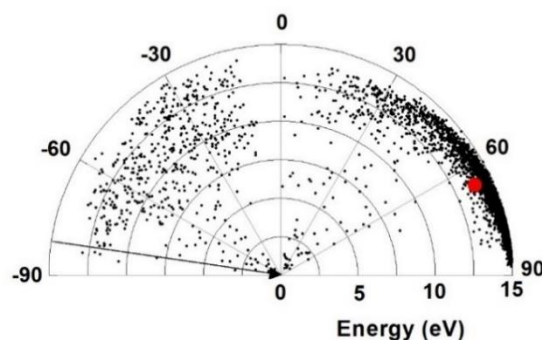


Figure 18- Distribution angulaire et énergétique d'ions He⁺ ayant impacté une surface de SiO₂ évoluant dans le temps (simulation cumulative) à 15 eV et 80° d'incidence, après réflexion ou éjection du matériau. Le point rouge représente la valeur moyenne.

Les simulations cumulatives d'impacts ioniques He⁺ à 15 eV et 80° sur une surface de SiO₂ évoluant dans le temps montrent des résultats concordants, ce qui peut paraître logique dans la

mesure où l'implantation cumulative va modifier le matériau en « profondeur », zone qui semble avoir beaucoup moins d'influence que l'extrême surface sur les phénomènes de réflexion notamment. La Figure 18 montre la distribution angulaire et énergétique des ions réfléchis dans ce cas de figure précis. Cette dernière est en accord avec la distribution issue des simulations statistiques (Figure 16), la valeur moyenne pour l'angle réfléchi étant de 65° au lieu de 63.3°, celle pour l'énergie réfléchie de 13.85 eV au lieu de 13.84 eV. En conclusion, les simulations statistiques sont capables de modéliser correctement l'implantation à angle préférentiel et les réflexions/éjections associées à ces dernières. Intéressons-nous maintenant aux produits pulvérisés issus d'impacts ioniques à incidence non normale. Pour des ions He⁺ à 15eV, aucun produit de pulvérisation n'a été détecté, que cela soit pour les simulation statistiques (200 impacts) comme pour la simulation cumulative (environ 4000 impacts). La Figure montre la nature et le nombre de produits pulvérisés en fonction de l'angle d'incidence pour un bombardement d'ions He⁺ à 50eV sur une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique – 200 impacts). Plus l'angle d'incidence est rasant, plus la quantité d'atomes pulvérisés est importante. En comparant les valeurs pour 0° et 80°, on constate qu'à nombre d'ions incident égaux, la pulvérisation qui interviendrait sur les flancs d'un motif (80°) serait environ 10 fois plus importante que celle subie sur le fond du motif (0°). Néanmoins, dans le cas d'une implantation ONO (Figure 12), la quantité d'atomes déviant de la trajectoire normale, et pouvant donc impacter les flancs, serait plus faible que celle impactant le fond du motif.

Concernant la nature des produits pulvérisés, on constate sans trop de surprise qu'une majorité de produits sont des atomes d'oxygène. Cette pulvérisation préférentielle s'explique par la différence de masse entre atomes de silicium et d'oxygène ($m_{\text{Si}}=28.0855 \text{ u}$; $m_{\text{O}}=15.999 \text{ u}$), qui implique un transfert d'énergie lors des collisions He⁺/O plus efficace que lors des collisions He⁺/Si. La masse de ces atomes d'oxygène étant bien supérieure à celle des atomes d'hélium ($m_{\text{He}}= 4.002602 \text{ u}$), ces espèces pulvérisées, si orientées vers le fond du motif et suffisamment énergétiques, pourraient induire des dégâts dans la structure.

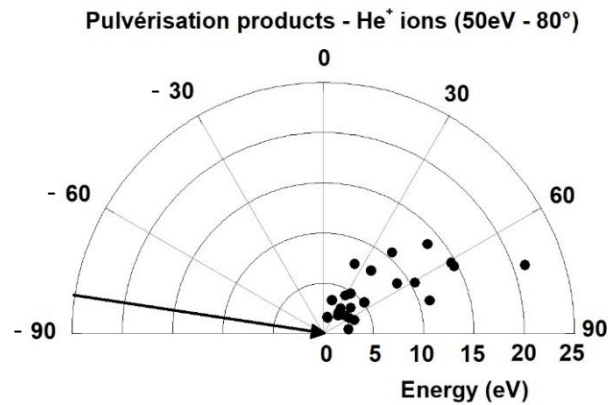


Figure 20- Distribution angulaire et énergétique des produits issus de la pulvérisation du SiO₂ vierge suite à un bombardement d'ions He⁺ à 50eV avec un angle d'incidence de 80° (simulation statistique – 200 impacts).

Intéressons-nous donc à l'angle et à l'énergie avec lesquelles ces espèces pulvérisées quittent les flancs. La Figure représente la distribution angulaire et énergétique des produits issus de la pulvérisation du SiO₂ vierge suite à un bombardement à 50eV et 80°. On peut observer qu'il existe bien une orientation préférentielle (moyenne de 47°) qui pourrait amener des espèces à se diriger vers le fond du motif dans le cas d'une implantation ONO (voir Figure 12). Toutefois, malgré leur masse plus imposante que celle de l'hélium, les espèces se détachant du flanc possèdent une énergie cinétique inférieure à celle de l'ion incident, puisque la moyenne se situe à 6.8 eV. En effet, l'impact va répartir l'énergie de l'ion incident dans le matériau lors de la cascade collisionnelle et seule une partie des 50 eV initiaux sera transférée à l'espèce pulvérisée. Pour une même énergie incidente (50 eV) mais un angle d'incidence réduit (30°), la distribution angulaire et énergétique des produits de pulvérisation illustrée dans la Figure 21 montre là aussi une orientation préférentielle avec une moyenne aux alentours de 29°, très proche de l'angle d'incidence. Concernant l'énergie de pulvérisation, les quelques produits pulvérisés détectés (6 sur un total de 200 impacts), composés exclusivement d'atomes d'oxygènes seuls, présentent des énergies comprises entre 0 eV et 5 eV. Ce résultat est similaire à celui de la simulation continue puisque les produits de gravures détectés sont aussi

exclusivement composés d'oxygène dans cette dernière et que le taux de gravure γ est aussi très faible : 0.015 atomes.ions⁻¹.

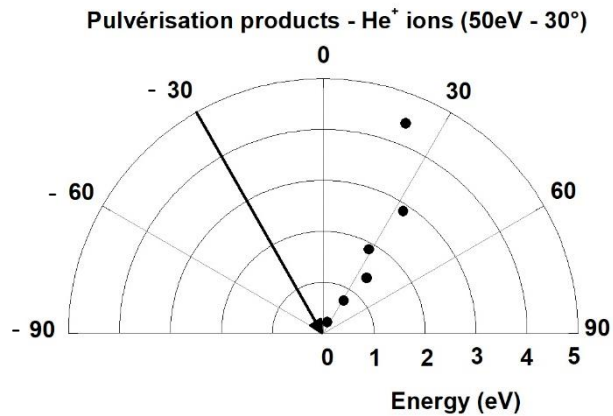


Figure 21- Distribution angulaire et énergétique des produits issus de la pulvérisation du SiO₂ vierge suite à un bombardement d'ions He⁺ à 50eV avec un angle d'incidence de 30° (simulation statistique – 200 impacts).

En conclusion, au vu des distributions angulaires obtenues, les ions incidents réfléchis (He) ainsi que les espèces pulvérisées depuis les flancs (O) pourraient impacter le pied des motifs engendrant une zone sur-implantée (Figure), qui pourrait induire un phénomène de microtrenching, soit une gravure parasite préférentielle au pied du motif [Current 2017]. Bien que plus lourds, les produits issus de la pulvérisation sont toutefois éjectés avec une énergie moindre que celle des ions incidents, ce qui pourrait limiter les dommages au fond du motif. Dans le cas d'ions légers (He⁺), les ions réfléchis sur les flancs et impactant le fond du motif ne devrait pas de causer de dommages à ce dernier étant donné leur légèreté et leur incidence proche de la normale. Du microtrenching pourrait toutefois être observé avec des ions plus lourds, dans la mesure où l'énergie de l'ion réfléchi est très proche de l'énergie incidente. Ce phénomène a d'ailleurs été bien mis en avant par des simulations couplées à l'expérience pour les ions Cl⁺ sur du silicium [Hoekstra 1998]. Dans le cas du Smart-Etch appliqué à un motif de SiO₂, on pourrait craindre que les ions He⁺ réfléchis ne viennent sur-implanter le pied du motif, mais cela ne devrait pas avoir d'effet dommageable grâce au phénomène d'autolimitation décrit en section 4.3.

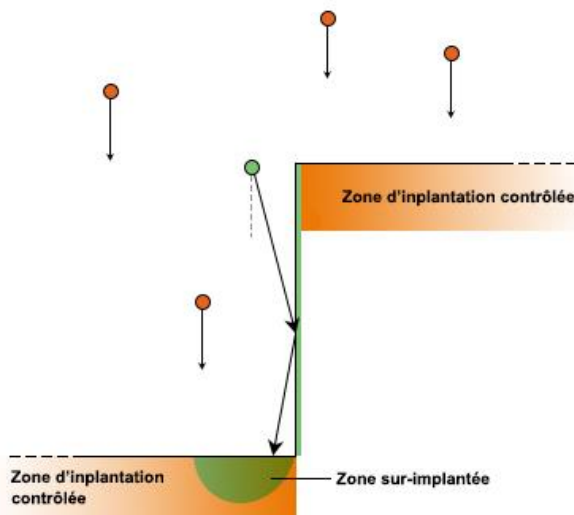


Figure 22- Principe de la sur-implantation ou gravure préférentielle au pied du motif suite à une réflexion ionique ou à la pulvérisation d'une espèce depuis le flanc.

4.6.5 Dommages et modification des flancs

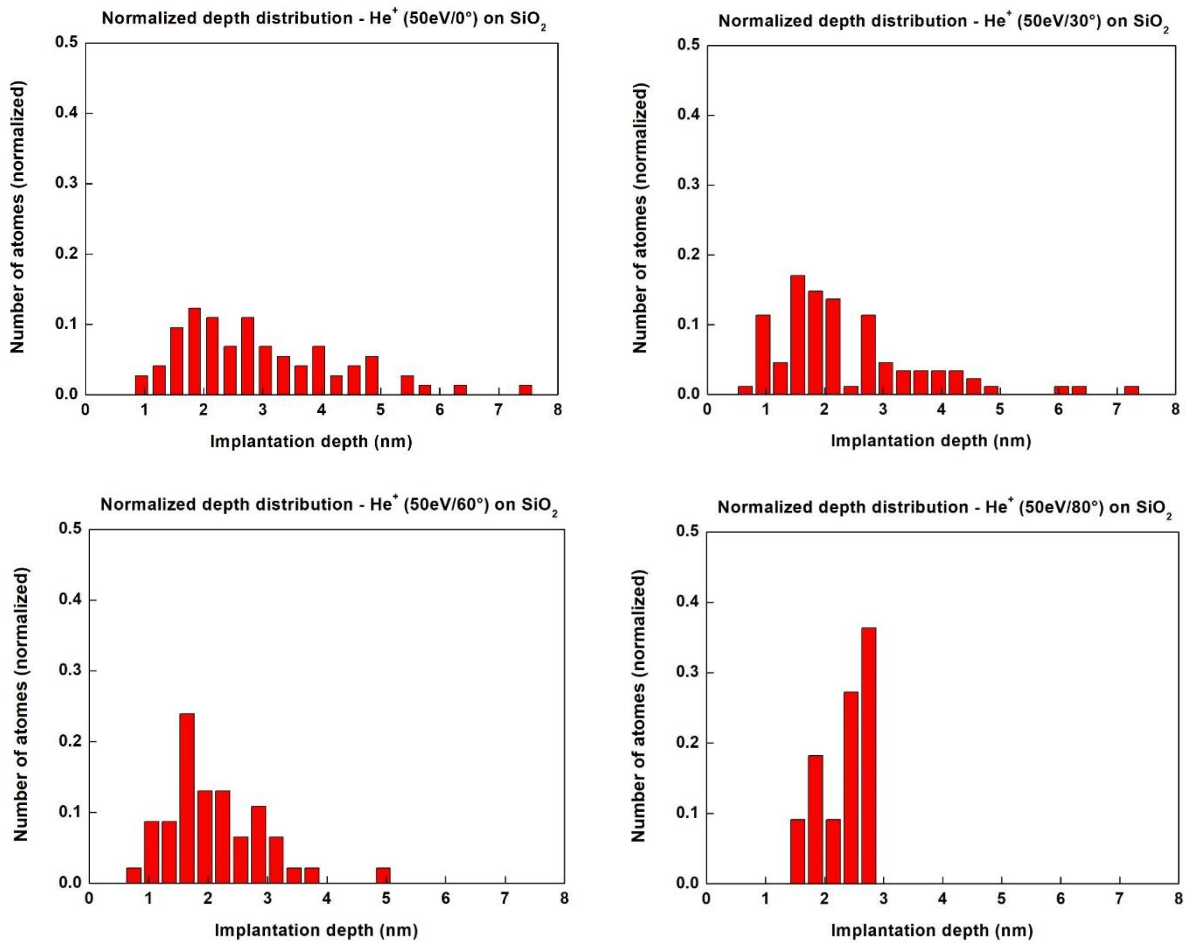


Figure 23- Distribution normalisée de la profondeur finale d'implantation des ions He⁺ à 50 eV bombardant une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique - 200 impacts) pour différents angles d'incidences (0°, 30°, 60°, 80°).

Intéressons-nous désormais aux dommages et modifications infligés au flanc en lui-même en étudiant notamment la profondeur d'implantation des ions incidents et le nombre d'atomes He stockés dans le matériau. La Figure montre la distribution normalisée de la profondeur finale atteinte par des ions He⁺ à 50 eV bombardant une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique - 200 impacts) pour différents angles d'incidence (0, 30, 60 et 80°). Les bombardements à 0° et à 30° montrent des distributions assez similaires avec un pic maximal aux alentours de 1.8 nm qui s'étale ensuite jusqu'à environ 7.5 nm. L'implantation à 60° montre aussi un pic maximal aux alentours de 1.8 nm mais une queue de distribution moins étendue avec une profondeur maximale autour de 4-5 nm. Enfin, l'implantation à 80° montre un profil piqué, très marqué sur 1 nm d'épaisseur entre 1.8 nm et 2.8 nm. On observe comme attendu une diminution de la profondeur d'implantation à mesure de l'augmentation de l'angle d'incidence, qui amène les ions à se déplacer de manière latérale plutôt que vers le cœur du matériau. Dans le cas de l'implantation d'un motif, le profil à 80° suggère que le SiO₂ pourrait subir une modification de ses flancs (et donc une gravure latérale lors de l'étape de retrait)

allant jusqu'à 3 nm, valeur potentiellement délétère pour des dimensions critiques agressives. Le nombre d'atomes implantés reste cependant faible dans ce cas particulier (seulement 16 ions pour 200 impacts) ce qui pourrait limiter un tel dommage. En comparant les distributions en profondeur obtenues pour des ions He⁺ à 15 eV (Figure 24) et 50 eV (Figure 23) pour une incidence de 30°, on s'aperçoit que les distributions sont similaires dans leur forme, avec un pic maximal moins profond et une distribution plus resserrée à 15 eV.

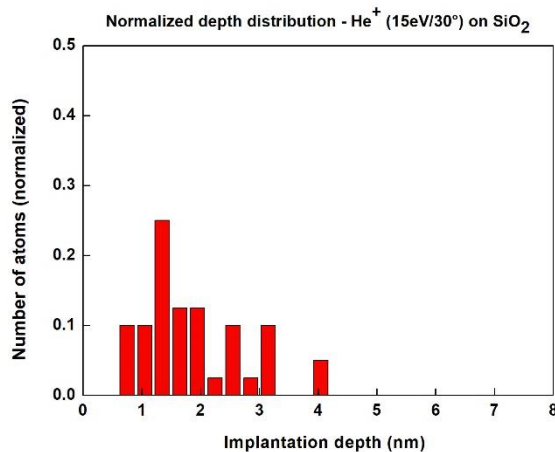


Figure 24- Distribution normalisée de la profondeur finale d'implantation des ions He⁺ à 15 eV bombardant une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique - 200 impacts) avec un angle d'incidence de 30°.

Pour compléter cette étude, analysons les résultats issus des simulations cumulatives afin d'évaluer l'influence de la dose ionique. La Figure 25 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche modifiée et du nombre d'atomes He stocké dans le matériau en fonction de la dose ionique, lors du bombardement d'une surface de SiO₂ par des ions He⁺ à 50 eV et une incidence de 80°. On constate malheureusement que pour la dose ionique simulée ici ($2 \cdot 10^{16}$ ions/cm²), l'état stationnaire n'a pas été atteint. En effet, le nombre d'atomes d'hélium stockés dans le matériau n'est pas stable mais en constante augmentation, rendant donc tout raisonnement sur la profondeur d'implantation finale incorrect. Dans cet état transitoire, la couche modifiée est extrêmement réduite (environ 2.5 Å) comparée aux profondeurs d'implantation prédites par la simulation statistique (autour de 2 nm). Toutefois, dans le cas de l'implantation d'une couche SiO₂ par des ions He⁺ à 50 eV et incidence normale, on rappelle que la dose ionique nécessaire afin d'atteindre l'état stationnaire est d'environ $1 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻². Cela suggère que dans le cas de l'ONO, à la fin de l'implantation contrôlée du fond du motif en SiO₂, l'état stationnaire n'aura pas été atteint sur les flancs qui ne seront implantés que sur une faible profondeur. Cette épaisseur modifiée sur les flancs assez faible permettrait de ne pas subir de gravure latérale trop handicapante lors de la deuxième étape du smart-etch.

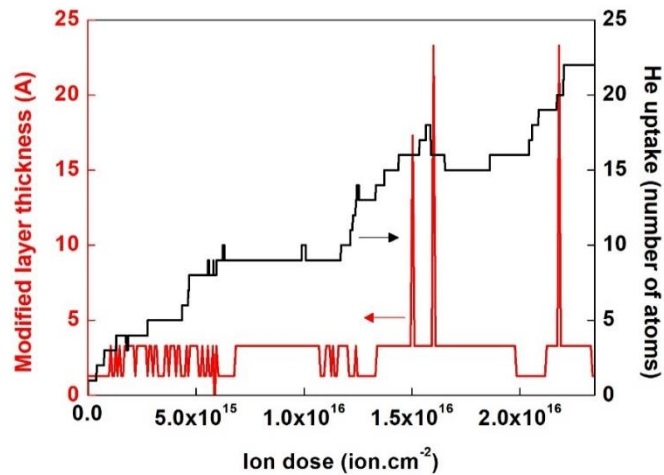


Figure 25- Evolution de l'épaisseur de la couche modifiée et du nombre d'atomes He stockés dans le matériau SiO₂ en fonction de la dose ionique lors d'un bombardement par des ions He⁺ à 50eV avec un angle d'incidence de 80°.

4.7 Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO

Cette dernière partie du chapitre compare les résultats obtenus pour l'implantation d'ions He⁺ dans le SiO₂ avec les résultats issus d'une précédente étude portant sur le Si₃N₄ [Martirosyan 2017]. Ces comparaisons s'inscrivent directement dans le contexte du procédé ONO, couche constituée, on le rappelle, d'une couche de SiO₂ supérieure, d'une couche de Si₃N₄ et d'une couche de SiO₂ inférieure.

4.7.1 Profondeur d'implantation

La Figure 26 compare l'épaisseur de la couche modifiée ainsi que l'inflation du matériau à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente, pour le dioxyde de silicium et de nitrure de silicium [Martirosyan 2017]. D'une manière générale, on peut remarquer que l'épaisseur de la couche modifiée est plus importante dans le SiO₂ que dans Si₃N₄. Cette épaisseur étant directement liée à la profondeur d'implantation des ions, on peut suspecter que la différence se situe avant tout au niveau de la densité : 2.2 g.cm⁻³ pour le SiO₂ contre 3.2 g.cm⁻³ pour Si₃N₄. En effet, une densité plus importante signifie une probabilité plus importante pour l'ion de rencontrer un atome du matériau à mesure de son trajet dans ce dernier lui faisant donc perdre plus vite son énergie. La tendance observée est dans tous les cas en bon accord avec les valeurs issues de la littérature concernant le pouvoir d'arrêt (qui représente la capacité du matériau à stopper les ions) du SiO₂ et du Si₃N₄ : 9.4 keV.nm⁻¹ et 11.9 keV.nm⁻¹, respectivement, pour des ions Kr⁺ [Vlasukova 2011]. Concernant l'inflation subie par le matériau, cette dernière est faible dans les deux cas et il est difficile de conclure sur une différence notable au vu des barres d'erreurs mises en jeu.

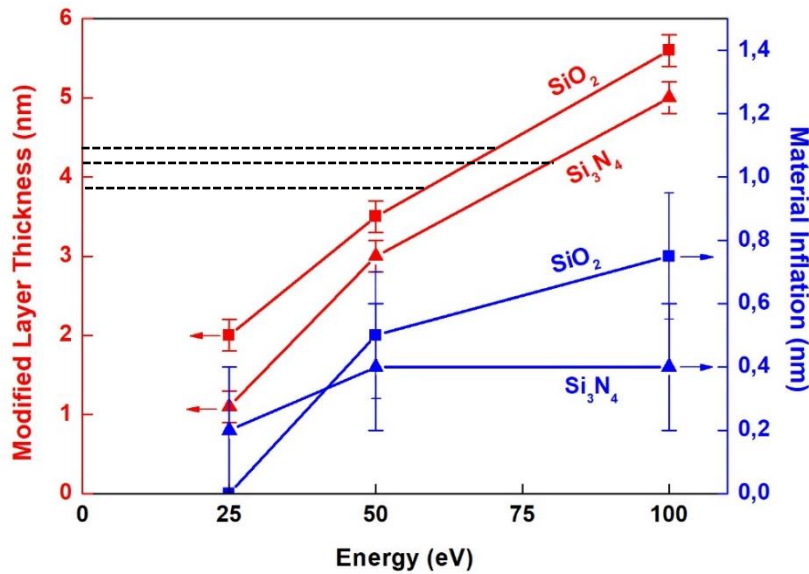


Figure 26- Implantation cumulative d'ions He⁺: comparaison de l'épaisseur de la couche modifiée et de l'inflation du matériau à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour le SiO₂ et le Si₃N₄. Les traits pointillés horizontaux représentent respectivement, de haut en bas, les épaisseurs des couches de l'empilement ONO (4.4, 4.2 et 3.8 nm).

Concernant l'ONO, la très faible inflation et l'absence de gravure « visible » sont un très bon point. et Les courbes associées à l'épaisseur de la couche modifiée nous permettent de faire des prévisions sur l'énergie à utiliser pour implanter nos couches avec un plasma d'hélium. Dans le cas où l'on voudrait implanter une couche après l'autre, avec un retrait successif par HF ou plasma déporté entre chaque, il faudrait donc :

- SiO₂ supérieur : Des ions He⁺ à ~ 58 eV pour implanter d'un seul coup les 3.8 nm
- Si₃N₄ : Des ions He⁺ à ~ 78 eV pour implanter d'un seul coup les 4.2 nm
- SiO₂ inférieur : Des ions He⁺ à ~ 71 eV pour implanter d'un seul coup les 4.4 nm

4.7.2 Taux de pulvérisation

La Figure 27 compare les taux de gravure du SiO₂ et du Si₃N₄ à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente. Bien qu'il soit difficile de parler de différence notable entre les deux matériaux en termes de taux de pulvérisation, dans les deux cas la gravure est extrêmement faible, ce qui est une bonne nouvelle pour le Smart-Etch. La Figure 28 compare les produits de pulvérisation issus de l'implantation d'ions He⁺ à 100 eV à l'état stationnaire pour le SiO₂ et le Si₃N₄. Il apparaît clairement une préférence pour la pulvérisation d'atomes seuls, de type N dans Si₃N₄ et O dans SiO₂. Cette pulvérisation préférentielle est liée à la faible masse de ces atomes par rapport aux atomes de silicium dans les deux cas : 28,0855 u pour le silicium, 15,999 u pour l'oxygène et 14,0067 u pour l'azote. Comme expliqué précédemment, on a une sensibilité plus grande des atomes les plus légers vis-à-vis des collisions, ce qui explique la propension des atomes O et N à être éjectés préférentiellement. Par ailleurs, on observe l'existence de produits de gravure de type SiN_x et SiO_x, qu'ils soient saturés ou non.

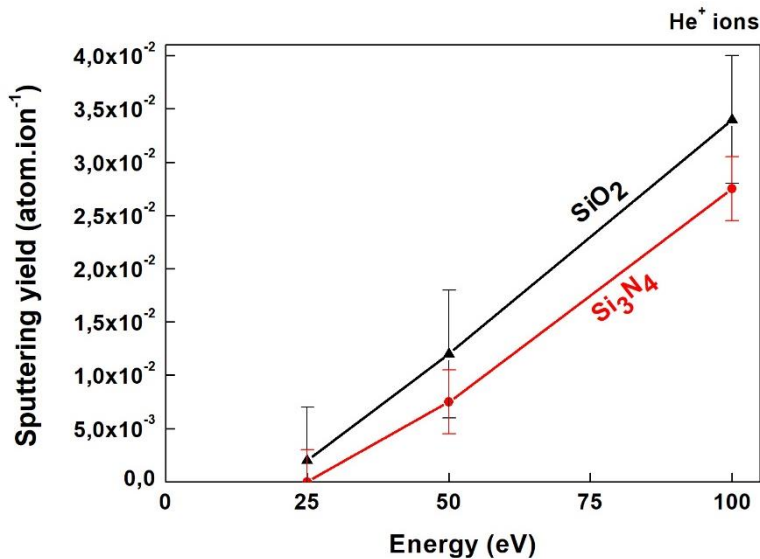


Figure 27- Implantation cumulative d'ions He⁺ à 100 eV: Comparaison du taux de pulvérisation à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour le SiO₂ et le Si₃N₄ [Martirosyan 2017].

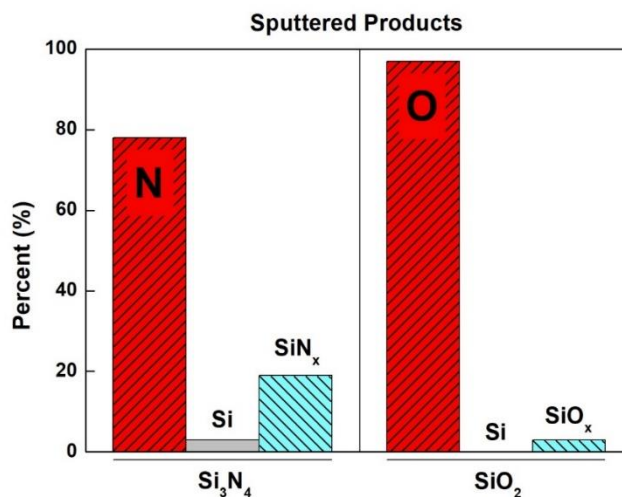


Figure 28- Implantation cumulative d'ions He⁺ à 100 eV: Comparaison de la répartition des produits de gravure à l'état stationnaire pour le SiO₂ et le Si₃N₄ [Martirosyan 2017].

4.7.3 Structure à l'état stationnaire

Enfin, on s'intéresse à la structure des deux matériaux à l'état stationnaire et à la présence ou à l'absence de bulles d'hélium dans le matériau. La Figure 29 compare les structures du SiO₂ et du Si₃N₄ à l'état stationnaire, après implantation cumulative par des ions He⁺ à 50 eV. L'implantation d'ions hélium dans ces deux matériaux montre des tendances proches : des profils d'hélium implanté similaires, une couche modifiée moins dense que la partie non modifiée (-15% pour le SiO₂, -8% pour le Si₃N₄), une rupture des liaisons originelles du matériau – respectivement Si-O (4.8 eV) et Si-N (3.9 eV) – au profit de liaisons Si-Si plus faibles (2.6 eV) en surface, ainsi qu'une pulvérisation préférentielle

des atomes les plus légers (O dans le SiO₂ et N dans le Si₃N₄). Ce réarrangement des liaisons chimiques provoqué par le bombardement ionique et la baisse de densité atomique constituent, dans les deux cas, une modification significative facilitant la gravure de la couche implantée lors de la deuxième étape du Smart-Etch. Concernant la future implantation de la couche ONO, à la vue du nombre de d'atome d'hélium stocké dans chacun des matériaux, on peut supputer une concentration plus importante d'hélium dans la couche intermédiaire de Si₃N₄ que dans les couches de SiO₂.

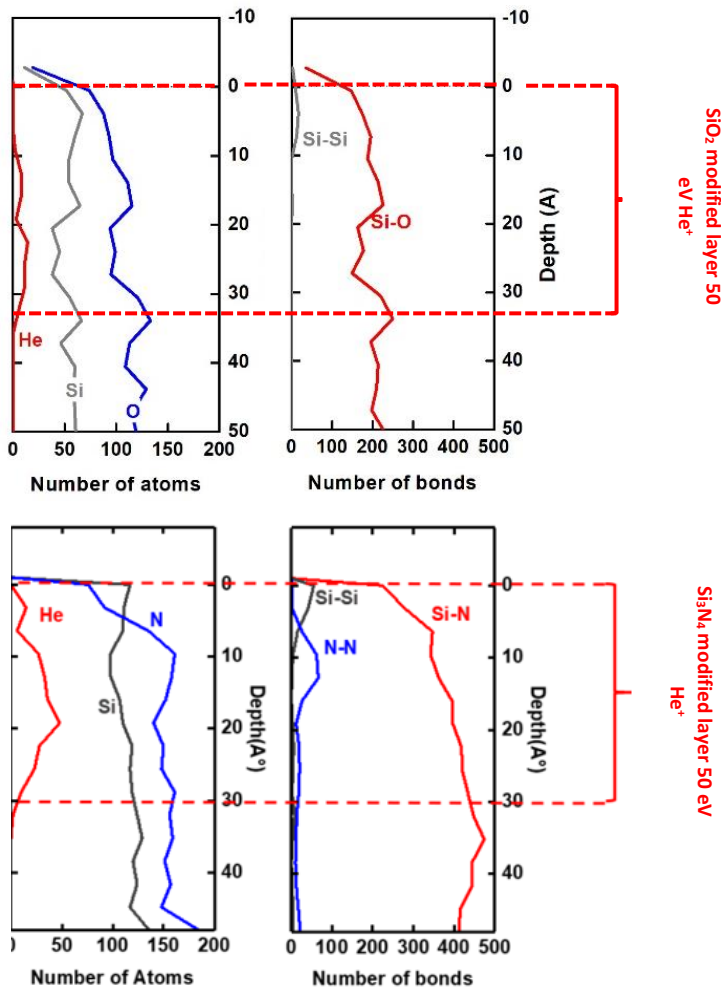


Figure 29- Comparaison des structures du SiO₂ (en haut) et du Si₃N₄ (en bas) à l'état stationnaire, après implantation cumulative par des ions He⁺ à 50 eV. Composition atomique (à gauche) et nature des liaisons chimiques dans le matériau (à droite) en fonction de la profondeur. Afin de faciliter la comparaison, on adopte ici le formalisme de couleurs de la figure correspondant au Si₃N₄ [Martirosyan 2017].

En revanche, une différence notable existe entre le SiO₂ et le Si₃N₄, ce dernier présentant un phénomène de formation de bulles d'hélium [Martirosyan 2017] qu'on ne retrouve pas dans le premier. Les instantanés présentés dans la Figure 30 illustrent cette différence entre les deux matériaux : à gauche, on aperçoit la présence d'une bulle d'hélium au sein du Si₃N₄ modifié, structure inexistante dans le SiO₂ modifié (image de droite). Dans ce dernier cas, les atomes d'hélium semblent répartis uniformément dans le matériau. D'un point de vue théorique, on sait que la formation de bulles d'He est liée à l'existence de défauts dans le matériau qui vont venir accueillir les premiers atomes d'He puis servir de point de départ à l'agrégation d'autres atomes et à la formation d'une bulle

[Pizzagalli 2013]. Toutefois, dans le cas du SiO₂, on soupçonne une densité du matériau trop faible pour voir se former de telles bulles, les atomes He mobiles ayant une chance plus élevée de « s'échapper » d'une cavité plutôt que de s'agréger aux atomes déjà présents dans cette dernière. On remarque d'ailleurs dans la Figure 31 que le pourcentage d'atomes He dans la zone modifiée à l'état stationnaire est bien plus faible dans le SiO₂ que dans le Si₃N₄, et ce pour toutes les énergies considérées. Ceci suggère une plus grande propension des atomes He à désorber du SiO₂, ce qui pourrait expliquer l'absence de bulles. Ces résultats sont soutenus par l'expérience, l'observation par microscopie électronique en transmission montrant que l'implantation d'une couche de SiO₂ par des ions He⁺ à 6 keV ne mène pas à la formation de bulles, contrairement au silicium (polycristallin ou cristallin) [Abrams 2012]. Cette même étude explique l'absence de formation de bulles d'hélium par la grande mobilité des atomes He dans la silice, leur permettant donc de diffuser en dehors de la couche.

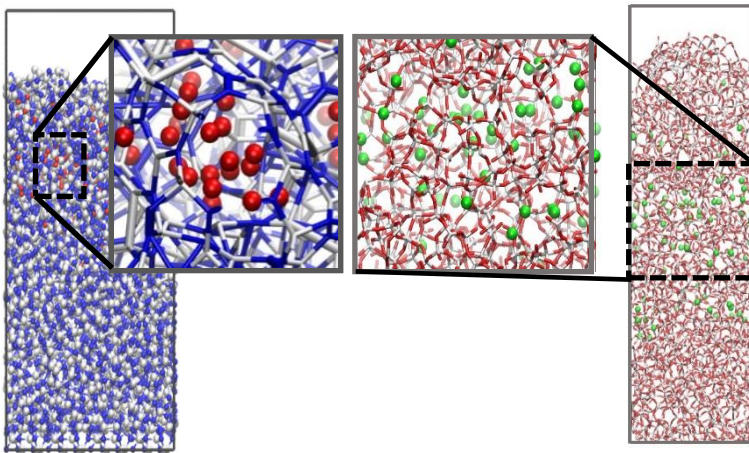


Figure 30- Structure des matériaux Si₃N₄ et SiO₂ à l'état stationnaire après implantation d'ions hélium à 50 eV: à gauche, présence de bulles dans le Si₃N₄ (les atomes d'He sont représentés en rouge, ceux de silicium en blanc et ceux d'azote en bleu) ; A droite, absence de bulle dans le SiO₂ (les atomes d'He sont représentés en vert, ceux de silicium en blanc et ceux d'oxygène en rouge).

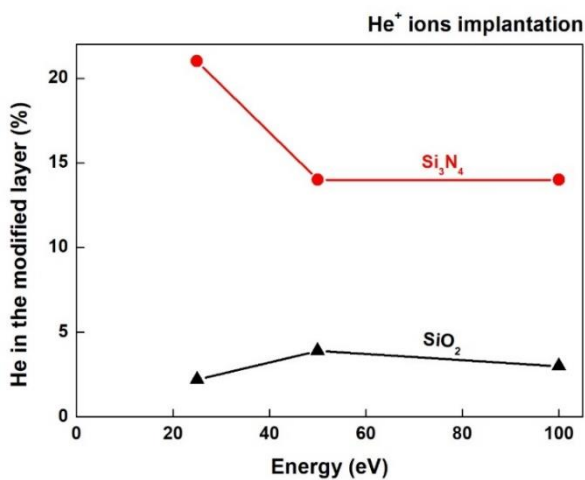


Figure 31- Implantation cumulative de d'ions He⁺: Comparaison du pourcentage d'atome d'hélium dans le matériau à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour SiO₂ et Si₃N₄.

4.8 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier la modification d'une couche de SiO₂ amorphe soumise à un bombardement d'ions He⁺ en fonction de la dose, de l'énergie et de l'angle d'incidence ionique. Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution du nombre d'atomes d'hélium stockés dans le matériau ainsi que l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de la dose ionique. Cette étude a montré que l'épaisseur modifiée et la quantité d'hélium stockée dans la couche implantée saturaient tous deux avec la dose ionique, phénomène d'autolimitation crucial dans le cas du Smart-Etch. Un très faible phénomène de gonflement du matériau a aussi été observé, qui ne semble toutefois pas dommageable dans le cas de notre procédé. L'analyse du matériau à l'état stationnaire a permis de caractériser les modifications induites par le bombardement : un profil d'implantation de l'hélium étendu en profondeur et sans formation de bulles, une baisse de la densité atomique dans la zone modifiée, une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène, ainsi qu'une rupture des liaisons Si-O (4.8 eV) et l'apparition de liaisons Si-Si plus faibles (2.6 eV) en surface. Ces modifications structurelles expliquent pourquoi la gravure de la couche implantée est facilitée lors de la deuxième étape du Smart-Etch. Les taux de pulvérisation calculés durant l'implantation ($< 4 \cdot 10^{-2}$ atomes/ion) semblent en revanche suffisamment faibles pour ne pas avoir d'influence sur le procédé Smart-Etch. Nous avons ensuite effectué une comparaison entre les résultats obtenus numériquement et ceux issus des manipulations expérimentales menées en parallèle. Les mesures effectuées au cours du retrait des couches modifiées par voie chimique (bain HF) ont permis de déterminer une sélectivité entre couche modifiée et couche non-modifiée de 4 à 7 selon l'énergie d'implantation, ce qui, sans que cela soit un résultat exceptionnel, permet tout de même d'envisager le Smart-Etch pour le SiO₂. Il ressort de ces comparaisons que les épaisseurs de couche modifiée prédites par nos simulations (cumulatives mais aussi statistiques) sont extrêmement proches de celles mesurées expérimentalement. Par ailleurs, la comparaison de nos résultats numériques avec ceux issus de SRIM a pu démontrer la bien meilleure précision des simulations de dynamique moléculaire, au moins lorsque l'on parle de couches modifiées aussi fines. L'étude de l'effet de l'angle d'incidence ionique sur la modification du SiO₂ a permis d'étudier l'impact d'ions déviant très légèrement de leur trajectoire normale sur les flancs d'un motif composé de SiO₂. Cette étude a montré que le taux d'implantation des ions diminue à mesure que l'angle d'incidence augmente et qu'il existe un angle réfléchi préférentiel de plus en plus marqué à mesure que l'angle d'incidence augmente. En incidence rasante (80°), les distributions angulaires et énergétiques et des ions réfléchis (He) et des espèces pulvérisées (O principalement) montrent une réflexion ionique importante mais une pulvérisation limitée, avec des énergies pouvant toutefois atteindre plusieurs eV. La profondeur d'implantation ionique et la distribution des atomes d'hélium dans le matériau est également plus resserrée à 80°, les profils obtenus suggérant néanmoins une

modification des flancs pouvant aller jusqu'à 3 nm à 50 eV, valeur potentiellement délétère pour des dimensions critiques agressives. Toutefois, la conclusion de cette étude est que ces phénomènes de réflexion/pulvérisation à incidence rasante ne devraient pas avoir d'incidence trop marquée sur le procédé Smart-Etch, du fait du faible nombre de produits pulvérisés depuis les flancs, du faible nombre d'ions implantés dans les flancs, et de l'autolimitation de l'implantation. Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus sur SiO₂ avec ceux obtenus sur Si₃N₄ de manière à pouvoir faire une synthèse répondant à la problématique de l'ONO. Il apparaît que malgré des différences en termes de taux de rétention des atomes He dans le matériau, l'implantation dans ces deux matériaux montre des effets similaires, avec notamment un réarrangement des liaisons chimiques et une baisse de densité atomique qui constituent des modifications suffisamment importantes pour faciliter la gravure de la couche implantée lors de la deuxième étape du Smart-Etch. Quantitativement, la dépendance de l'épaisseur modifiée à l'énergie ionique pour les deux matériaux permet d'estimer l'énergie ionique à déployer pour implanter les couches de l'ONO successives de manière précise : environ 58 eV pour implanter d'un seul coup les 3.8 nm de SiO₂ supérieur, environ 78 eV pour implanter d'un seul coup les 4.2 nm de Si₃N₄, et environ 71 eV pour implanter d'un seul coup les 4.4 nm du SiO₂ inférieur.

RÉFÉRENCES

- [Abrams 2012] Abrams K. J., Hinks J. A., Pawley C. J., Greaves G., Van Den Berg J. A., Eyidi D., Donnelly S. E., « Helium irradiation effects in polycrystalline Si, silica, and single crystal Si », *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, 083527
- [Ambat 2020] Ambat M. V., & al., « Localized Helium Implantation in SiC f/SiC m Composites Comparing Fiber and Matrix Swelling », *JOM*, 2020, vol. 72, no 1, p. 170-175
- [Bohr 1913] Bohr N., « On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1913, vol. 25, no 145, p. 10-31
- [Borovikov 2014] Borovikov V., Voter A. F., Tang X. Z., « Reflection and implantation of low energy helium with tungsten surfaces ». *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 447, no 1-3, p. 254-270
- [Bøttiger 1971] Bøttiger J., Davies J. A., Sigmund P., Winterbon K. B., « On the reflection coefficient of keV heavy-ion beams from solid targets », *Radiation Effects*, 1971, vol. 11, no 2, p. 69-78
- [Cong-xin 1983] Cong-xin R., Guo-Ming C., Xtn-Ding F., Jie Y., Hong-Li F., Shih-Chang T., « Topographical changes induced by low energy ion beam sputtering at oblique incidence », *Radiation effects*, 1983, vol. 77, no 3-4, p. 177-193
- [Corni 1999] Corni F., & al., « Helium-implanted silicon: A study of bubble precursors », *Journal of applied physics*, 1999, vol. 85, no 3, p. 1401-1408
- [Current 2017] Current M. I., « Perspectives on low-energy ion (and neutral) implantation », *International Workshop on Junction Technology*, 2017, p. 7-12
- [Dubois 2016] Dubois J., « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », 2016.
- [Eckstein 1980] Eckstein W., Verbeek H., Biersack J. P., « Computer simulation of the backscattering and implantation of hydrogen and helium », *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, no 2, p. 1194-1200
- [Eckstein 1986] Eckstein W., Biersack J. P., « Reflection of heavy ions », *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986, vol. 63, no 4, p. 471-478
- [Fink 1988] Fink D., « Helium implantation and thermal annealing behavior », *Radiation effects*, 1988, vol. 106, no 4, p. 231-264
- [Griffioen 1987] Griffioen C. C., Evans J. H., De Jong P. C., Van Veen A., « Helium desorption/permeation from bubbles in silicon: A novel method of void production », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1987, vol. 27, no 3, p. 417-420
- [Helmer 1998] Helmer B. A., Graves D. B., « Molecular dynamics simulations of Ar⁺ and Cl⁺ impacts onto silicon surfaces: Distributions of reflected energies and angles », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1998, vol. 16, no 6, p. 3502-3514

- [Hoekstra 1998] Hoekstra R. J., Kushner M. J., Sukharev V., Schoenborn P., « Microtrenching resulting from specular reflection during chlorine etching of silicon », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1998, vol. 16, no 4, p. 2102-2104
- [Ji 2020] Ji L., Liu L., Xu Z., Song Y., Wu J., Li R., Fang F., « Molecular dynamics simulation on the effect of dislocation structures on the retention and distribution of helium ions implanted into silicon », *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2020, vol. 3, no 2, p. 81-87
- [Lan 2012] Lan C., et al., « Molecular dynamics simulations of ion range profiles for heavy ions in light targets », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, vol. 286, p. 45-50
- [Leclerc 2005] Leclerc S., Declémy A., Beaufort M. F., Tromas C., Barbot J. F., « Swelling of SiC under helium implantation », *Journal of applied physics*, 2005, vol. 98, no 11, 113506.
- [Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017
- [Matsumura 2020] Matsumura T., Ogasawara R., « Machining Simulation in Focused Ion Beam Sputtering », *Journal of Micro and Nano-Manufacturing*, 2020, vol. 8, no 2
- [Mattern 1976] Mattern P. L., Thomas G. J., Bauer W., « Hydrogen and helium implantation in vitreous silica », *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1976, vol. 13, no 1, p. 430-436
- [Min 2007] Min K. S., Park B. J., Park J. B., Kang S. K., Yeom G. Y., Lee D. H., « Study on the low-angle surface scattering of the low-energy ions », *Journal-korean physical society*, 2007, vol. 51, no 3, p. 967
- [Nakamura 2020] Nakamura K., & al., « Effects of helium implantation with heavy ion irradiation on deuterium permeation in yttrium oxide coating », *Journal of Nuclear Materials*, 2020, vol. 537, 152244
- [Okuniewski 2004] Okuniewski M. A., Ashkenaz Y., Heuser B. J., Averbach R. S., « Molecular dynamics simulations of void and helium bubble stability in amorphous silicon during heavy-ion bombardment », *Journal of applied physics*, 2004, vol. 96, no 8, p. 4181-4188
- [Ou 2014] Ou X., Anwand W., Kögler R., Zhou H. B., Richter A., « The role of helium implantation induced vacancy defect on hardening of tungsten », *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 115, no 12, 123521
- [Pizzagalli 2013] Pizzagalli L., David M. L., Bertolus M., « Molecular dynamics simulation of the initial stages of He bubbles formation in silicon », *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2013, vol. 21, no 6, 065002.
- [Santos 2009] Santos I., Marqués L. A., Pelaz L., López P., « Improved atomistic damage generation model for binary collision simulations », *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, no 8, 083530
- [Smith 1991] Smith F. W., Yin Z., « Free energy model for bonding in a-Si alloys », *Journal of non-crystalline solids*, 1991, vol. 137, p. 871-874
- [Tochikubo 1999] Tochikubo F., Chiba T., Watanabe T., « Structure of low-frequency helium glow discharge at atmospheric pressure between parallel plate dielectric electrodes », *Japanese journal of applied physics*, 1999, vol. 38, no 9R, p. 5244

[Vlasukova 2011] Vlasukova L. A., Komarov V. N., Skuratov V. A., Yuvchenko V. N., « Etchability" of ion tracks in SiO₂/Si and Si₃N₄/Si thin layers », Nanomaterials: Applications and Properties, 2011,

[Wang 2007] Wang S., Xu X., Wang Y. N., « Numerical investigation of ion energy distribution and ion angle distribution in a dual-frequency capacitively coupled plasma with a hybrid model », Physics of Plasmas, 2007, vol. 14, no 11, 113501.

Chapitre 5

Implantation d'ions H_x^+ sur α -SiO₂

Sommaire

5.1	Motivations et objectifs de l'étude	119
5.2	Procédures et paramètres numériques	121
5.2.1	Études statistiques préalables	121
5.2.2	Paramètres de simulation	122
5.3	Influence de la dose ionique sur l'implantation	123
5.4	Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire	124
5.5	Influence de l'énergie et de la nature ionique sur la modification des substrats ..	126
5.5.1	Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation	126
5.5.2	Influence de l'énergie ionique sur le taux de gravure	127
5.5.3	Influence de la nature ionique sur la profondeur d'implantation	129
5.5.4	Mesures expérimentales	129
5.5.5	Comparaison avec l'expérience et SRIM	131
5.6	Influence de l'angle d'incidence	132
5.6.1	Principe de l'étude et paramètres de simulation	132
5.6.2	Impact de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion et d'éjection ionique	133
5.6.3	Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs ..	135
5.6.4	Domages et modification des flancs	139
5.7	Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO.	142
5.7.1	Profondeur d'implantation	142
5.7.2	Taux de gravure	143
5.8	Conclusion	144

5.1 Motivations et objectifs de l'étude

Dans la suite du précédent chapitre qui s'intéressait exclusivement à l'implantation d'ion He⁺, ce chapitre sera consacré à l'implantation d'ions issus d'un plasma d'hydrogène, à savoir des ions H_x⁺ avec x=1,2,3. Cette étude s'inscrit toujours dans l'optique d'un procédé Smart-Etch appliqué à la couche ONO des mémoires Flash. En effet, la première étape du Smart-Etch réalisée en plasma H₂ a montré de très bons résultats lorsqu'appliquée au nitrure de silicium. Le ratio entre la vitesse de retrait par bain HF de la couche implantée et de la couche non-implantée lors de la seconde étape du procédé,

déterminé expérimentalement, est égal à 30 [Dubois 2016] et cette technique a montré son efficacité pour la gravure des espaceurs nitrure notamment [Posseme 2014]. L'efficacité d'un retrait après implantation de la sous-couche de Si₃N₄ de la couche ONO par les ions H_x^+ étant quasiment acquise, il reste à savoir comment se comporte le SiO₂ lors d'une implantation par ces mêmes ions. L'étude de l'implantation du SiO₂ par plasma d'hydrogène est un sujet étudié depuis des décennies mais en général à des énergies de l'ordre du keV, dans l'optique d'étudier les propriétés de photoluminescence ou diélectrique du matériau obtenu [Arnold 1973, Tetelbaum 2001]. Ainsi, il n'existe pas à notre connaissance de travaux portant sur l'implantation des ions issus d'un plasma d'hydrogène dans la gamme d'énergie étudiée ici (15 eV - 100 eV) et ayant pour but de déterminer précisément la profondeur d'implantation. Concernant l'exercice que représente cette étude par le biais de simulations numériques, le fait d'étudier des ions issus d'un plasma d'hydrogène amène son lot de différences et de complications par rapport à l'étude menée dans le chapitre précédent sur les ions He⁺. Tout d'abord, la variété des ions étudiés diffère ; ainsi, nous distinguerons trois espèces ioniques existantes dans un plasma d'hydrogène : H⁺, H₂⁺ et H₃⁺ [Sode 2013]. Par ailleurs, le fait d'étudier des espèces ioniques, non plus issues de l'ionisation d'un gaz noble (comme c'était le cas de l'hélium) mais d'un gaz réactif, va impliquer de nouveaux phénomènes dont le plus attendu est la réaction chimique des atomes d'hydrogène avec le matériau. Dès lors, il existe une possibilité de voir s'effectuer de la gravure et non plus exclusivement de la pulvérisation. Un autre phénomène attendu est la recombinaison des atomes d'hydrogène présents dans le matériau afin de former des molécules de H₂, stables, qui seront certainement amenées à désorber, comme cela a été observé dans la précédente étude sur le Si₃N₄ [Martirosyan 2017]. Enfin, la masse des atomes d'hydrogène, environ quatre fois plus légers que l'hélium, va modifier de manière importante les paramètres de simulation. En effet, à énergie d'implantation égale, la vitesse des atomes d'hydrogène est le double de celle des atomes d'hélium d'après la formule de l'énergie cinétique :

$$E_{cinétique} = \frac{1}{2} mv^2 \quad 5.1$$

Par ailleurs, le transfert d'énergie lors des collisions des atomes d'hydrogène avec les atomes du matériau sera également moins efficace qu'avec les atomes d'hélium, engendrant une dissipation de l'énergie cinétique ionique plus lente. Ainsi, le pas de temps nécessaire au bon déroulement de nos simulations devra être réduit et le temps de calcul de nos simulations risque d'être plus important que pour l'hélium. Cela est d'autant plus vrai que du fait de sa vitesse plus importante et de sa taille plus faible, un ion H⁺ risque de pénétrer plus profondément dans le matériau qu'un ion He⁺, ce qui augmentera le nombre d'atomes à prendre en compte dans nos simulations.

Concernant le plan du chapitre, ce dernier sera organisé de manière similaire au précédent. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à une étude statistique préalable qui servira, comme expliqué plus tôt, à calibrer les paramètres de simulations pour pouvoir prendre en compte des ions issus de la dissociation de l'hydrogène. Nous présenterons ensuite les résultats de simulations cumulatives en observant tout d'abord l'influence de la dose ionique sur l'implantation. Encore une fois, nous nous attendons à observer un phénomène d'implantation autolimitée comme cela était le cas pour le Si₃N₄ avec les ions H_x^+ ($x=1,3$) [Martirosyan 2017]. Une fois l'état stationnaire atteint, nous détaillerons les changements structurels et chimiques apportés au matériau puis nous comparerons plusieurs simulations afin de déterminer l'influence de l'énergie ionique sur la modification. Nous étudierons aussi l'influence de la nature ionique des ions (H^+ , H_2^+ , H_3^+) sur la modification du SiO₂. Viendront ensuite la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par l'expérience et SRIM, puis une étude de l'impact de l'angle d'incidence sur les caractéristiques de l'implantation. Enfin, nous effectuerons une comparaison entre l'implantation de SiO₂ et de Si₃N₄ par les ions H_x^+ et concluons quant au procédé ONO. Ce chapitre sera également l'occasion de comparer les résultats de l'implantation des ions H_x^+ avec ceux des ions He⁺ lorsque cela s'avèrera pertinent.

5.2 Procédures et paramètres numériques

5.2.1 Études statistiques préalables

Comme expliqué en introduction, les simulations impliquant de l'hydrogène nécessitent une adaptation importante des paramètres de simulation du fait de la légèreté de ce dernier et de sa capacité à réagir chimiquement, notamment avec lui-même. Ainsi, aux études citées en section 4.2.1 (étude de la profondeur d'implantation des ions afin de déterminer la profondeur idéale de la cellule, observation des cascades collisionnelles afin d'en déterminer la largeur, suivi de l'énergie totale du système et d'un ion afin d'optimiser le pas de temps, observation de la désorption de l'hydrogène après implantation afin de calibrer le runtime) s'ajoute des précautions à prendre concernant la formation de molécules H₂ à l'intérieur du matériau. En effet, en plus de la désorption éventuelle d'atomes d'hydrogène seuls, on peut maintenant assister à la désorption de molécules H₂ s'étant formées à l'intérieur du SiO₂. Il apparaît qu'aux profondeurs d'implantation observées dans notre étude, ces molécules ont une durée de vie de moins d'une nanoseconde en moyenne dans le SiO₂ avant que leur trajectoire « aléatoire » ne les mène jusqu'à la surface et n'entraîne leur désorption. Dans la mesure où il existe une durée d'environ 1 ms entre chaque impact ionique dans un plasma (voir Figure 9 du chapitre II), ne pas supprimer les molécules H₂ encore présentes dans le matériau à la fin d'un impact (en simulations cumulatives) reviendrait à la longue à saturer artificiellement le matériau de molécules H₂. Ainsi, on supprimera toutes les molécules H₂ stables détectées dans la

cellule à la fin de chaque impact. Les simulations statistiques nous permettent par ailleurs de mettre en avant une particularité des ions polyatomiques à base d'hydrogène, à savoir le fait que les ions H_2^+ et H_3^+ se brisent à l'approche de la surface du SiO₂. Ainsi, plutôt que de pénétrer le SiO₂ sous leur forme originelle, ce sont deux ou trois atomes d'hydrogène distincts qui s'insèrent dans le matériau. Toutefois, lors de la fragmentation de l'ion, l'énergie est divisée entre ces derniers. Ainsi, à énergie incidente égale, un ion H^+ aura une énergie environ 3 fois supérieure à celle des atomes d'hydrogène issus de la décomposition d'un ion H_3^+ , d'où une profondeur d'implantation moindre dans ce dernier cas. Cette observation statistique permet d'adapter la profondeur de la cellule, variant donc de manière significative à la fois avec la nature et l'énergie ionique (voir section 5.2.2).

5.2.2 Paramètres de simulation

Les tableaux suivants récapitulent les paramètres optimisés pour les simulations de l'implantation de SiO₂ par les ions issus d'un plasma de dihydrogène, chaque tableau étant associé à l'étude d'un ion particulier. En premier, les valeurs pour les ions H^+ :

Energie (eV)	Largeur Cellule (Å)	Profondeur Cellule (Å)	Runtime (ps)	Dt (fs)	Thermalisation
15	30 x 30	50	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
25	30 x 30	52	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
50	30 x 30	70	1	0.05 sur 0.05 ps puis 0.1 sur 0.95 ps	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
100	30 x 30	105	1	0.02 sur 0.05 ps puis 0.1 sur 0.95 ps	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps

Les paramètres pour l'implantation d'ions H_2^+ :

Energie (eV)	Largeur Cellule (Å)	Profondeur Cellule (Å)	Runtime (ps)	Dt (fs)	Thermalisation
15	30 x 30	45	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
25	30 x 30	45	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
50	30 x 30	70	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
100	30 x 30	80	1	0.05 sur 0.05 ps puis 0.1 sur 0.95 ps	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps

Les paramètres pour l'implantation d'ions H_3^+ :

Energie (eV)	Largeur Cellule (Å)	Profondeur Cellule (Å)	Runtime (ps)	Dt (fs)	Thermalisation
15	30 x 30	37	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
25	30 x 30	37	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
50	30 x 30	45	1	0.1	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps
100	30 x 30	70	1	0.05 sur 0.05 ps puis 0.1 sur 0.95 ps	$\tau = 100$ pendant 0.1 ps

5.3 Influence de la dose ionique sur l'implantation

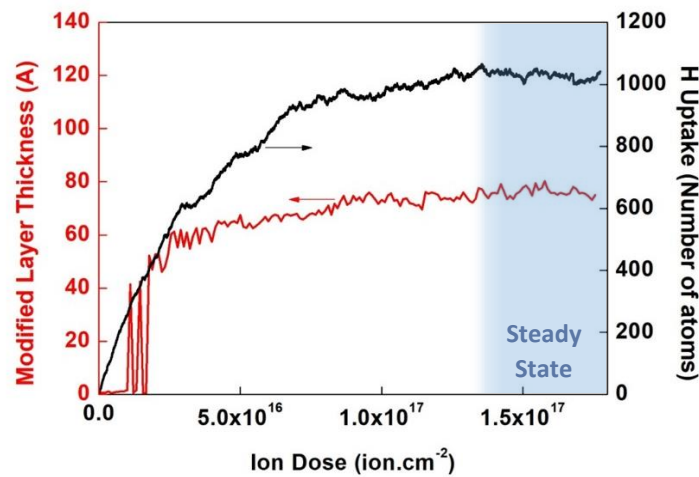


Figure 1- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H⁺ à 50 eV : Influence de la dose ionique. En noir : Nombre d'atomes d'hydrogène présents dans le matériau en fonction de la dose ionique. En rouge : Épaisseur de la couche modifiée. En bleu : Zone correspondant à l'état stationnaire.

Désormais nous intéressons aux résultats de simulations cumulatives et premièrement, à l'influence de la dose ionique sur l'implantation. La Figure montre l'évolution du nombre d'atomes d'hydrogène stockés dans le matériau et l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de la dose ionique pour un bombardement d'ions H⁺ à 50 eV. Comme pour les ions He⁺, une implantation autolimitée est observée : le nombre d'atomes H stockés et l'épaisseur de la couche modifiée augmentent tous deux rapidement au début de l'implantation puis saturent pour atteindre un état stationnaire. Comme pour l'hélium, ce phénomène s'explique par la légèreté des ions hydrogène, qui tendent à pénétrer profondément dans le matériau sans le graver. Toutefois, le nombre d'atomes H stockés à l'état stationnaire pour une même surface est bien plus important que dans le cas de l'hélium : quasiment 900 atomes pour 900 nm² comparé à seulement 30 atomes pour la même surface avec une énergie

similaire. La dose ionique nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est elle aussi plus importante : environ 1.35×10^{17} ions.cm⁻² pour les ions H⁺ contre 5×10^{15} ions.cm⁻² pour les ions He⁺. Ces deux données sont liées, une plus grande dose ionique étant nécessaire - à flux ionique égal - pour saturer le matériau dès lors que ce dernier peut accueillir plus d'atomes.

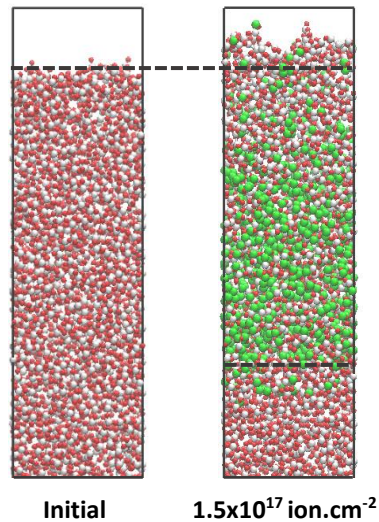


Figure 2- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H⁺ à 50 eV : Instantanés de la cellule de simulation à l'état initial et après une dose de 1.5×10^{17} ion.cm⁻². Les atomes de silicium sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en vert. Les atomes d'hydrogène ont été volontairement agrandis pour une question de visibilité.

La figure 2 montre les instantanés de la cellule à l'état initial et à l'état stationnaire (pour une dose de 1.5×10^{17} ions.cm⁻²) pour une implantation d'ions H⁺ à 50 eV. Encore une fois, on observe un phénomène de gonflement du SiO₂. Ce résultat s'explique par le grand nombre d'atomes d'hydrogène stockés dans le matériau qui viennent étirer les liaisons Si-O du dioxyde de silicium. Ce résultat est en accord avec nos observations expérimentales (mesures ellispométrique - 25 points - effectuées sur une plaque de SiO₂ avant et après implantation) qui montrent un gonflement du SiO₂ de 0.3 nm suite à son exposition à un plasma d'hydrogène même si la température est ici plus élevée que dans nos simulations ($V_{dc} = 40$ V ; $P = 50$ mT ; $T = 100^\circ\text{C}$; $t = 4$ min).

5.4 Structure et composition de la couche modifiée à l'état stationnaire

On s'intéresse désormais à la structure et à la composition du SiO₂ modifié à l'état stationnaire après un bombardement par des ions H⁺ à 50 eV. La Figure 3 montre une baisse de densité volumique dans la couche modifiée (d'environ 7.5 nm) par rapport à la couche non-modifiée, d'environ 24%. Le profil de composition atomique (graphique central) permet d'observer l'implantation massive des atomes d'hydrogène dans la couche modifiée (30.2% d'hydrogène). Leur distribution en cloche non symétrique présente un pic à 5 nm de profondeur, la grande majorité des atomes H se trouvant en bas de la couche modifiée, le haut de la cellule étant presque dénué d'atomes d'hydrogène. Cela est dû au fait qu'à énergie incidente égale, la probabilité pour les ions de s'implanter tous plus ou moins à la même profondeur est élevée.

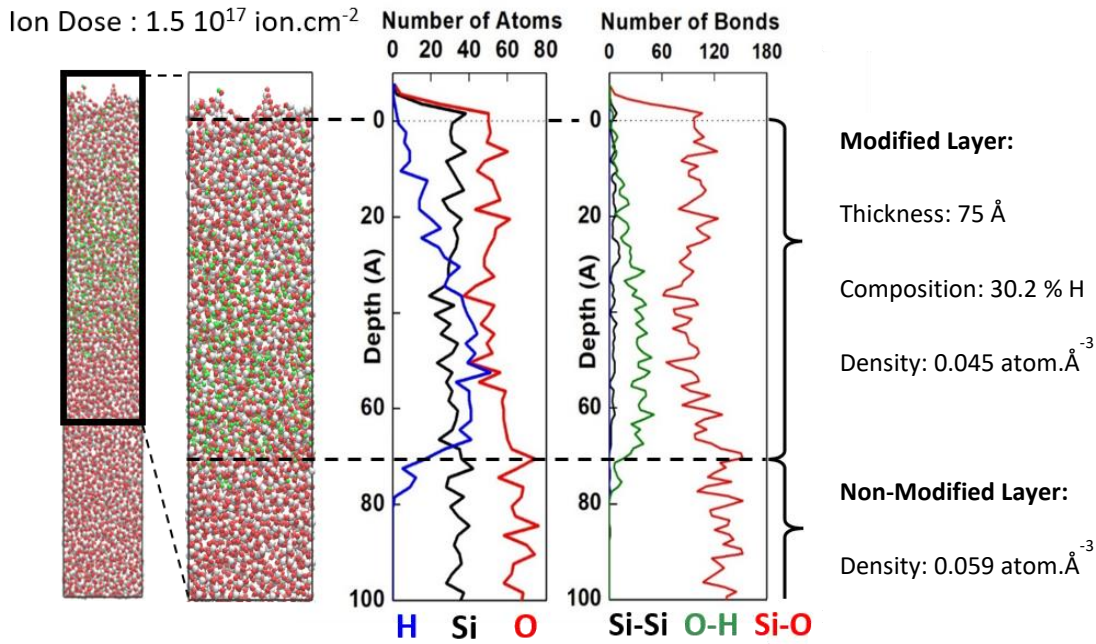


Figure 3- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H⁺ à 50 eV : Structure à l'état stationnaire (1.5×10^{17} ion.cm⁻²). A gauche : instantané de la cellule (silicium en blanc, oxygène en rouge, hydrogène en vert). Au centre : nature et nombre d'atomes en fonction de la profondeur (composition chimique). A droite : nature et nombre de liaisons chimiques en fonction de la profondeur.

On observe également une déplétion en atomes d'oxygène, qui semble localement corrélée avec la présence d'atomes d'hydrogène et explique en partie la baisse de densité volumique calculée dans la partie modifiée. On observe une plus faible diminution du nombre d'atomes de silicium, suggérant une possible gravure préférentielle de l'oxygène par rapport au silicium lors de l'implantation. En effet, les atomes H étant chimiquement réactifs, ces derniers peuvent parfois réagir avec le matériau pour former des produits volatils et ainsi entraîner une faible gravure du matériau. La Figure présente la distribution des produits de gravure observés à l'état stationnaire. Ce graphique montre que s'il existe environ 30% de produits pulvérisés, tels des atomes d'oxygènes seuls ou des groupements non-saturés du type OH, la majorité des produits de gravure sont des molécules d'H₂O volatiles (> 60%). Quelques produits contenant du silicium sont intégrés sous l'étiquette « Other » mais aussi des produits de types H_xO (avec x>2). Bien que ces produits puissent exister dans certains cas, le modèle de Lewis de l'oxygène stipule que ce dernier ne peut faire plus de deux liaisons covalentes avec l'hydrogène sous peine d'être chargé positivement. Les potentiels de type Tersoff (REBO) étant incapable de prendre en compte les charges qui pourrait justifier leur existence, il apparaît que ces molécules détectées sont le produit d'une surcoordination parasite. Le graphique de droite de la Figure 3 montre la nature et le profil des liaisons chimiques dans le matériau modifié. Dans la zone fortement chargée en hydrogène, on observe une déplétion en liaisons Si-O, corrélée à la déplétion en atomes d'oxygène, et la création

de liaisons O-H, probablement à l'origine de la formation des molécules H₂O détectées lors de la gravure. Quelques liaisons Si-Si, pourtant non favorisées par rapport aux liaisons Si-O, se forment aussi vers 3 nm de profondeur, là où on observe une baisse du nombre d'atomes d'oxygène mais un nombre d'atomes d'hydrogène n'étant pas encore maximal. Ainsi, le fait de ne pas trouver d'atomes d'oxygène pourrait forcer les atomes de silicium à se lier entre eux. La présence de liaisons O-H dans le matériau est une bonne nouvelle concernant la deuxième étape du procédé Smart-Etch. En effet, le mécanisme de dissolution du SiO₂ dans le HF débute par une étape limitante [Knotter 2000] qui repose sur l'existence de groupements Si-OH voir Si-(OH₂)⁺ (voir Figure 5, B et A). L'implantation d'ions H⁺ semble donc bien préparer le matériau à la deuxième étape du procédé, dans la mesure où ces modifications devraient augmenter le ratio entre vitesse de retrait de la couche implantée et non-implantée.

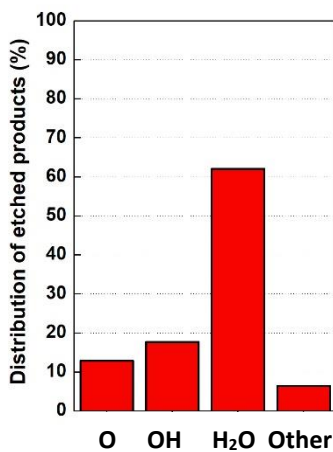


Figure 4- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H⁺ à 50 eV : Distribution en pourcentage des produits de gravure.

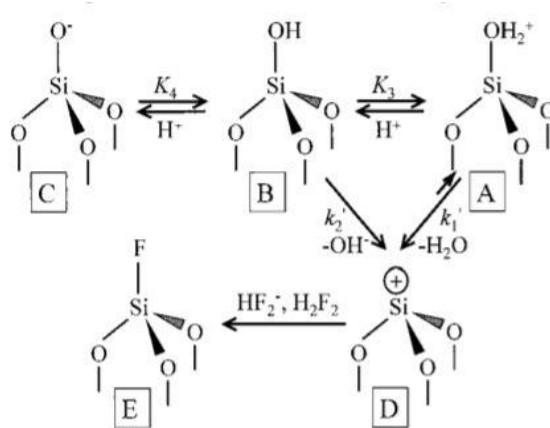


Figure 5- Mécanisme supposé de la première étape de la dissolution du SiO₂ par HF [Knotter 2000].

5.5 Influence de l'énergie et de la nature ionique sur la modification des substrats

5.5.1 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation

Toujours à l'état stationnaire, nous allons désormais nous intéresser à l'influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation des ions H⁺ et donc sur l'épaisseur de la couche modifiée. Comparé à notre étude des ions He⁺ qui ne commençait qu'à partir de 25 eV, on étudiera ici la gamme complète d'énergies, à savoir : 15, 25, 50 et 100 eV. La Figure 6 montre que la profondeur d'implantation augmente avec l'énergie ionique. Si on retrouve la même tendance pour les ions He⁺, on peut s'apercevoir qu'il existe une différence quantitative importante en termes de profondeur (voir section 4.5.1). En effet, pour des ions à He⁺ et H⁺ à 100 eV, l'épaisseur de la couche modifiée est respectivement de 5.5 nm et de 12 nm, soit plus du double dans le cas des ions issus du plasma

d'hydrogène. Cette différence s'explique par la masse des deux ions : à chaque impact avec un atome du matériau lors de la cascade collisionnelle, l'hydrogène étant environ 4 fois moins lourd que l'hélium perd son énergie initiale plus lentement, lui permettant d'atteindre des profondeurs plus importantes.

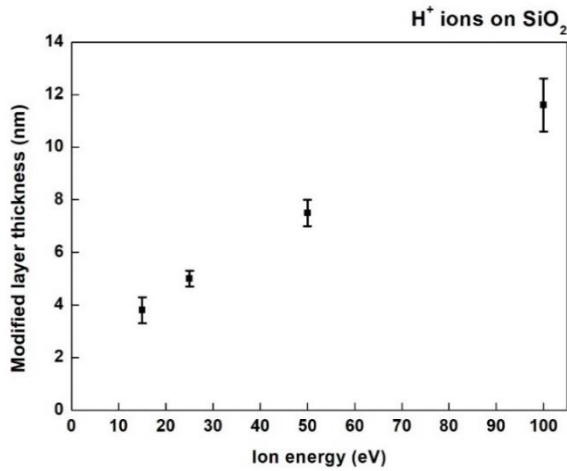


Figure 6- Implantation cumulative de SiO_2 par des ions H^+ : Epaisseur de la couche modifiée en fonction de l'énergie ionique.

5.5.2 Influence de l'énergie ionique sur le taux de gravure

Comme expliqué en introduction du chapitre, une gravure chimique du matériau est possible du fait de la nature des atomes d'hydrogène, capables de réagir avec le substrat, notamment pour former des molécules d' H_2O . Toutefois, l'implantation par des ions hydrogène, le plus léger des éléments, doit impliquer une diminution conséquente de la pulvérisation. La Figure 7 montre qu'à 100 eV, le rendement total de gravure lors d'une implantation avec des ions H^+ est plus faible que celui trouvé lors d'une implantation avec des ions He^+ : on a ici un taux de gravure d'environ 7.5×10^{-3} atome.ion⁻¹ pour les ions H^+ contre 3.5×10^{-2} atome.ion⁻¹ pour les ions He^+ (voir section 4.5.2). Contrairement aux cas mettant en jeu des ions plus lourds, comme par exemple l'implantation d'ions chlore dans du silicium [Brichon 2015], on observe ici un phénomène particulier : le taux de gravure augmente à mesure que l'énergie diminue.

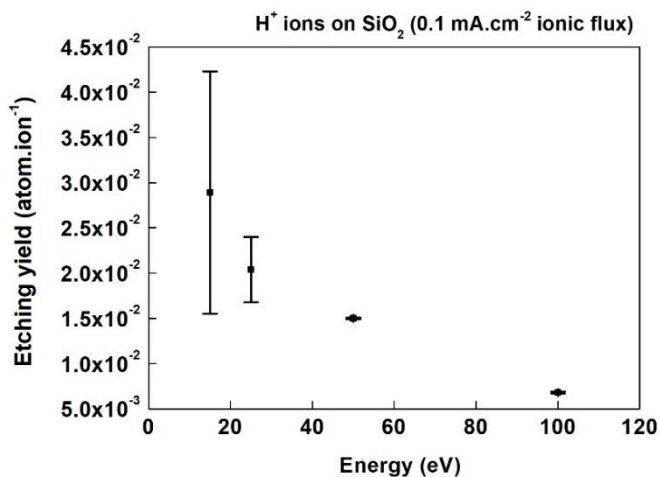


Figure 7 - Implantation cumulative de SiO_2 par des ions H^+ : Influence de l'énergie ionique sur le rendement de gravure.

Ce comportement est propre aux ions issus des plasmas d'hydrogène, qui, à très faibles énergies (quelques eV) tendent à induire une gravure rappelant celle des radicaux réactifs lorsqu'ils approchent de la surface [Martirosyan 2017]. Incapable d'induire une pulvérisation efficace du fait de leur masse extrêmement faible, les ions H^+ de faible énergie créent une couche mixte réactive $SiOH_x$ en surface du SiO_2 dans laquelle des réactions de gravure chimique peuvent se produire. Ce phénomène reste cependant faible en terme de rendement ($< 3 \times 10^{-2}$ atome.ion⁻¹ à 15 eV), auquel il faut de plus imputer une petite part de sur-gravure liée à la surcoordination détectée plus tôt (voir Section 5.4). On précise que les grandes barres d'incertitude visibles sur la Figure 7 sont liées au fait que le taux de gravure est calculé sur l'intégralité de la simulation une fois l'état stationnaire atteint. L'évacuation de produits de gravure n'étant pas constante dans le temps, le taux de gravure peut connaître de forte variation ammenant à une incertitude finale élevée.

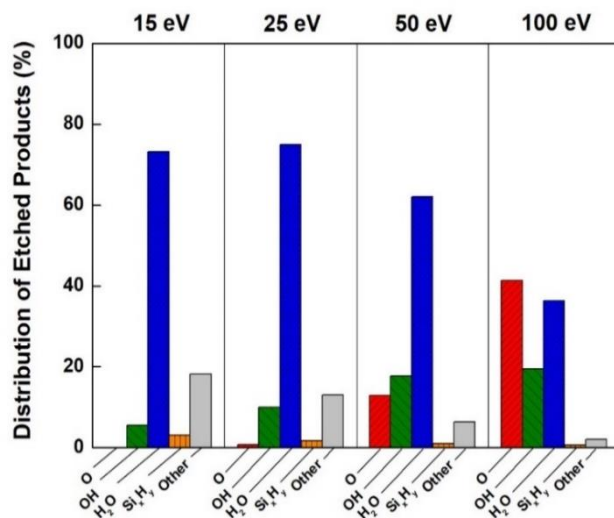


Figure 8- Implantation cumulative de SiO_2 par des ions H^+ : Distribution des produits de gravure en pourcentage en fonction de l'énergie des ions H^+ incidents.

La distribution des produits de gravure associés aux différentes énergies (Figure 8) illustre le propos amorcé précédemment sur la capacité des ions H^+ à engendrer une gravure chimique dans la couche mixte réactive $SiOH_x$ créée en surface à faible énergie. En effet, on peut apercevoir deux tendances. Premièrement, le pourcentage de produits issus d'une pulvérisation (ici des atomes d'oxygène et des molécules insaturées OH) augmente à mesure de l'augmentation de l'énergie, passant de quelques % à 15 eV à plus de 60 % à 100 eV. Ce phénomène est logique dans la mesure où des ions plus énergétiques vont avoir la possibilité de rompre plus aisément les liaisons du matériau lors du bombardement. Deuxièmement, on observe à l'inverse une augmentation du nombre de produits de gravures saturés (principalement H_2O) aux énergies ioniques les plus faibles : le pourcentage de molécules H_2O gravées, inférieur à 40 % à 100 eV, atteint près de 75 % à 15 eV et 25 eV.

5.5.3 Influence de la nature ionique sur la profondeur d'implantation

Il existe trois espèces différentes issues de l'ionisation de l'hydrogène : H^+ , H_2^+ , H_3^+ . L'ion H_3^+ , aussi appelé cation trihydrogène, est l'ion le plus abondant dans le milieu stellaire [Geballe 1996]. Sa structure en forme de triangle équilatérale est stable, chaque liaison étant estimée posséder une énergie d'environ 4.5eV [McCall 2004]. L'ion H_2^+ , ou cation dihydrogène, est pour sa part beaucoup moins stable, possédant une liaison dite à un électron, qui est d'une manière générale deux fois plus faible qu'une liaison covalente classique [Pauling 1960]. La Figure 9 montre la variation de l'épaisseur de la couche modifiée, à l'état stationnaire, en fonction de l'énergie incidente pour ces différentes espèces ioniques. On observe une diminution de la profondeur d'implantation pour les ions possédant une atomicité plus importante. Cet effet est lié à la fragmentation des ions polyatomiques lors de leur impact sur la surface, qui les réduit à leur équivalent atomique : deux atomes d'hydrogène pour H_2^+ et trois atomes d'hydrogène pour H_3^+ . Lors de cette fragmentation, l'énergie de l'ion incident est répartie entre les atomes, ce qui équivaut donc, si l'on prend pour référence une énergie initiale de 100 eV, à deux atomes H à 50 eV dans le cas de H_2^+ , et à trois atomes H à 33 eV pour H_3^+ . Cette tendance est globalement respectée si l'on analyse les épaisseurs de couche modifiée sur la Figure 9 pour des énergies supérieures à 25 eV. On observe par exemple une épaisseur modifiée similaire (~8 nm) pour des ions H_2^+ à 100 eV et des ions H^+ à 50.

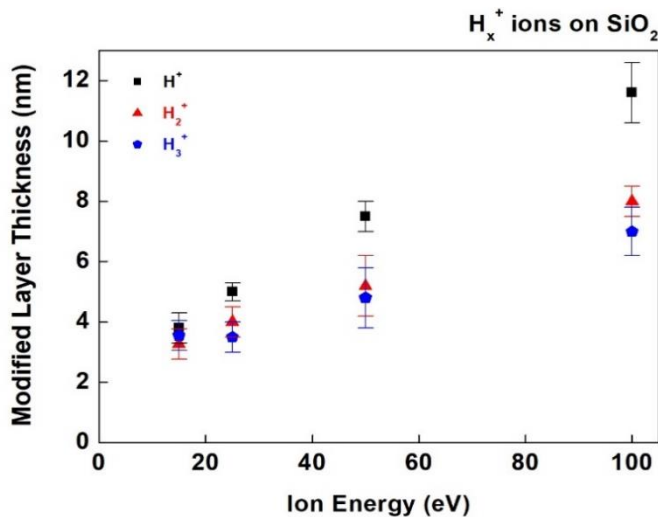


Figure 9- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H_x^+ : Épaisseur de la couche modifiée en fonction de l'énergie et de la nature des ions incidents.

5.5.4 Mesures expérimentales

Comme présenté dans les chapitre III et IV, notre étude s'est accompagnée d'une campagne de mesures expérimentales afin de pouvoir évaluer les résultats issus de nos simulations. Nous analysons ici les épaisseurs modifiées mesurées expérimentalement sur des plaques implantées en plasma H₂ (500 sccm, 50 mT, 1000 Ws) pendant 5 min dans la chambre A du réacteur ICP 300 mm Centura® Advantedge™ du LTM. Pour mesurer la profondeur des couches modifiées lors de

l'implantation, un retrait par voie humide en bain HF (0.1% ou 1%) a ensuite été effectué. La Figure 10 présente l'épaisseur de SiO₂ retirée en fonction du temps d'exposition au bain HF, pour des plaques implantées avec différentes énergies ioniques (15, 50 et 100 eV) en comparaison avec des plaques non-implantées (courbes noires). Malheureusement, les mesures sur les plaques implantées à 15 et 100 eV ont dû être effectuées à une concentration de HF de 1% au lieu des 0.1% prévus initialement, du fait de contraintes liées à la disponibilité de l'équipement. De même, les échelles de temps d'exposition diffèrent également pour les trois énergies étudiées. Ces différences empêchent de comparer entre elles les pentes des courbes (et donc les vitesses de retrait) pour les trois énergies étudiées, mais elles ne remettent pas en cause l'estimation de l'épaisseur modifiée pour chaque énergie. On constate en effet que chaque courbe associée à une énergie d'implantation ionique donnée (courbes rouges) finit par être parallèle à la droite (courbes noires) de la plaque non-implantée correspondante. On estime ainsi l'épaisseur modifiée à ~3.5 nm à 15 eV, ~4.5 nm à 50 eV et ~6.5 nm à 100 eV.

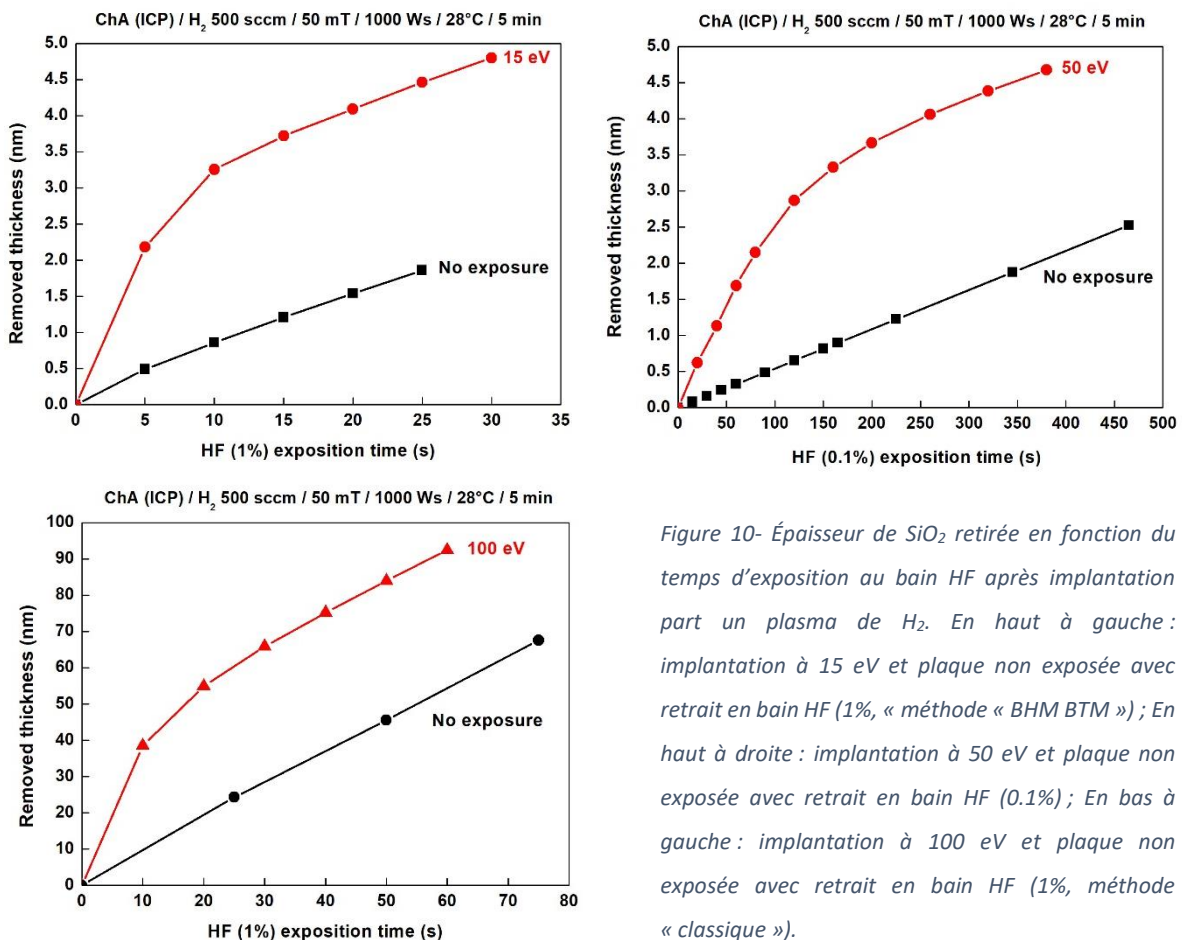


Figure 10- Épaisseur de SiO₂ retirée en fonction du temps d'exposition au bain HF après implantation par un plasma de H₂. En haut à gauche : implantation à 15 eV et plaque non exposée avec retrait en bain HF (1%, « méthode « BHM BTM ») ; En haut à droite : implantation à 50 eV et plaque non exposée avec retrait en bain HF (0.1%) ; En bas à gauche : implantation à 100 eV et plaque non exposée avec retrait en bain HF (1%, méthode « classique »).

Ces mesures expérimentales ont été aussi l'occasion de tester un point intéressant concernant l'implantation par plasma de dihydrogène : l'effet d'un retour à l'air de la plaque et donc d'un délai entre la phase d'implantation et la phase de gravure dans le procédé SmartEtch. On a donc décidé

d'implanter une plaque de SiO₂ puis de ne pas graver cette dernière immédiatement, mais au contraire de la laisser de côté durant une semaine. Après gravure de cette plaque et comparaison avec une autre plaque gravée immédiatement, nous nous sommes aperçus qu'il n'existait pas de différence : les deux, dans les mêmes conditions d'implantation et d'exposition au bain HF, présentent une épaisseur implantée similaire. On peut en conclure que dans le cas d'une implantation d'ions hydrogène, la modification du matériau perdure dans le temps, probablement car les atomes H implantés se lient de manière covalente (donc stable) au matériau, notamment par le biais de liaisons O-H. Cette observation n'était pas la même dans le cas de l'implantation par les ions He⁺, qui nécessitait un traitement rapide de la plaque implantée sous peine d'observer un faussement des mesures.

5.5.5 Comparaison avec l'expérience et SRIM

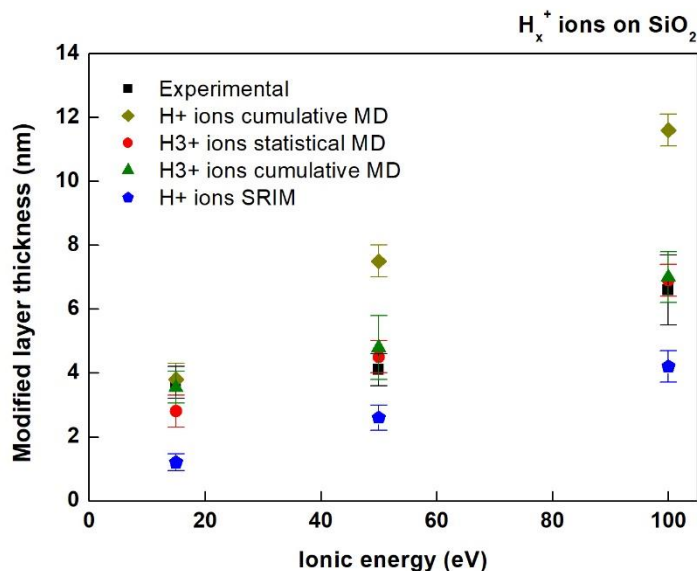


Figure 11- Implantation cumulative de SiO₂ par des ions H_x⁺ (x=1,3) : Comparaison de l'épaisseur de la couche modifiée en fonction de l'énergie ionique prévue par nos simulations MD (statistiques et cumulatives) avec l'expérience et SRIM.

Une comparaison des données d'épaisseur modifiée en fonction de l'énergie ionique prévues par nos simulations MD (cumulatives et statistiques), de l'expérience et de SRIM est présentée en Figure 9. Cette dernière montre que l'implantation MD cumulative d'ions H⁺ induit une épaisseur de couche modifiée bien supérieure à celle obtenue expérimentalement. A l'inverse, l'épaisseur de la couche modifiée après implantation par des ions H₃⁺ montre un très bon accord avec les mesures expérimentales, ce qui suggère que les ions H₃⁺ sont les ions majoritaires dans nos plasmas de dihydrogène, un fait déjà mis en avant dans plusieurs études expérimentales. Ainsi, dans un plasma ICP H₂ (parois en alumine), Sode et al rapportent que l'ion majoritaire détecté par spectrométrie de masse pour des pressions de 15 à 56 mT est H₃⁺ (86%) [Sode 2013]. Dans des conditions plasma similaires mais un réacteur différent (parois en acier inoxydable), Ahmad et al ont mesuré 90% de H₃⁺

à 15 mT. La composition ionique des plasmas ICP H₂ a aussi été étudiée avec des modèles globaux (0D) et a montré des résultats similaires [Zorat 2000, Samuel 2015]. La Figure 11 confirme également la capacité des simulations MD statistiques (qui, rappelons-le, prédisent une profondeur d'implantation moyenne sur une cellule de SiO₂ vierge) à bien rendre compte de l'épaisseur modifiée obtenue dans des conditions similaires mais pour une implantation cumulative. En dernier lieu, on s'intéresse aux valeurs issues des simulations SRIM. Le logiciel ne permettant pas de simuler l'implantation d'ions moléculaires comme H₃⁺, on opte pour une simulation de l'implantation d'ions H⁺. Si l'on compare ces résultats avec nos propres simulations, on se rend compte de la différence importante entre les deux prévisions. De plus si l'on compare les valeurs de l'expérience avec celles de SRIM, on se rend compte que cette dernière prévoit une profondeur d'implantation pour les ions H⁺ plus faible que la profondeur d'implantation réelle des ions H₃⁺, ce qui est impossible. On remarque donc, comme c'était déjà le cas pour les ions He⁺, que la profondeur théorique d'implantation est fortement sous-estimée par SRIM, ce qui rend préférable l'utilisation de la dynamique moléculaire dans le cas présent.

5.6 Influence de l'angle d'incidence

5.6.1 Principe de l'étude et paramètres de simulation

On étudie maintenant l'influence de l'angle d'incidence des ions H_x^+ sur la modification du SiO₂ selon la problématique exposée dans la section 4.6.1. Pour rappel, le but premier est d'étudier le comportement d'un flanc de motif de SiO₂ impacté par des ions H⁺ à incidence rasante (80°), et de déterminer quelle proportion d'ions est réfléchi ou implantée, et en fonction de ces deux cas, avec quels angle et énergie, ou à quelle profondeur. Deux autres incidences sont aussi étudiées, 30° et 60°, pouvant correspondre à des implantations directionnelles, par exemple avec un faisceau d'ions. Comme dans le chapitre précédent, cette section s'intéressera à trois points : 1) l'effet de l'angle d'incidence sur les taux d'implantation, de réflexion ou d'éjection ionique, 2) l'étude des caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces (ioniques ou pulvérisées) quittant les flancs et enfin 3) les dommages infligés au flanc lui-même.

Energie (eV)	Angle (°)	Dimension cellule (Å)			dt	Runtime (ps)
		X	Y	Z		
15	30	25	25	50	0.1 fs	0.6
15	60	30	30	40	0.1 fs	0.7
15	80	40	40	40	0.1 fs	0.5
50	30	40	40	80	0.05 fs durant 0.05 ps puis 0.1 fs durant 0.6 ps	0.65

50	60	45	45	65	0.05 fs durant 0.05 ps puis 0.1 fs durant 0.45 ps	0.5
50	80	45	45	60	0.05 fs durant 0.05 ps puis 0.1 fs durant 0.45 ps	0.5

Tableau 5.1- Paramètres de simulation retenus pour l'implantation d'ions H^+ dans le SiO_2 amorphe selon des angles différents de la normale.

Le Tableau 5.1 récapitule les paramètres retenus pour ces simulations. On précise qu'on ne s'intéressera pas ici aux ions H_2^+ et H_3^+ , dans la mesure où ces derniers sont globalement assimilables à un ion H^+ de moindre énergie après leur fragmentation à l'approche de la surface.

5.6.2 Impact de l'angle d'incidence sur le taux d'implantation, de réflexion et d'éjection ionique

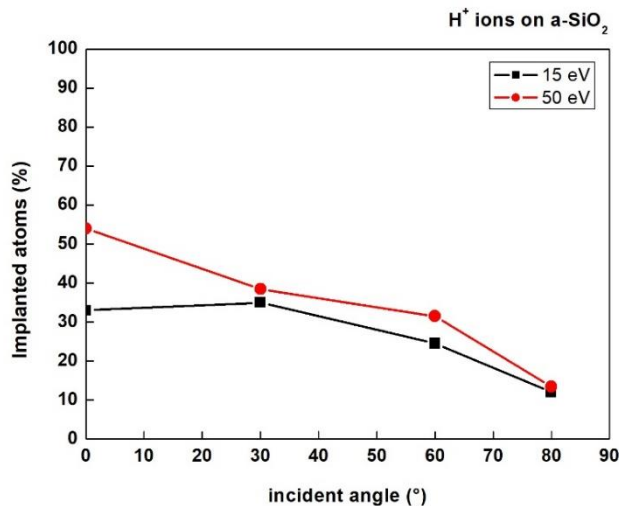


Figure 12- Ions H^+ sur SiO_2 . Part d'atomes implantés en fonction de l'angle d'incidence à 15 et 50 eV.

Intéressons-nous tout d'abord au taux d'implantation ionique en fonction de l'angle d'incidence. La Figure 12 montre l'évolution de ce taux d'implantation en fonction de l'angle d'incidence (0° , 30° , 60° , 80°) pour deux énergies différentes (15 et 50 eV). Comme pour les ions He^+ , l'augmentation de l'angle d'incidence entraîne une forte diminution du taux d'implantation, passant de 55% à incidence normale à 15% à 80° pour une énergie de 50 eV. Ce résultat est en accord avec une étude de dynamique moléculaire portant sur l'implantation d'ions H^+ (à 100, 300 et 500 eV) dans du Si [Mizotani 2015], aussi bien en termes de tendance que de valeurs. On constate également qu'à énergie et angle d'incidence identiques, les ions H^+ ont un taux d'implantation supérieur aux ions He^+ (55% contre 42% à 50 eV et 0° , 15% contre 5% à 50 eV et 80°) : ceci s'explique par le fait que les ions H^+ tendent à pénétrer plus aisément dans le matériau due à leurs plus faible masse et encombrement atomique. De même, l'énergie ionique ne semble pas avoir ici de rôle dominant puisque mis à part à incidence normale, l'écart entre les deux courbes (15 et 50 eV) n'est que très peu marqué, surtout à

80°. Cette tendance n'est pas évidente à expliquer. Toutefois, si l'on simplifie le problème à un choc élastique entre deux sphères, ramené à deux dimensions (ce qui, on le rappelle, n'est pas le cas dans nos simulations), et qu'on fait l'approximation d'un atome du matériau initialement au repos, la conservation des quantités de mouvement p (Figure 13) nous permet d'exprimer les vitesses après impact sous la forme suivante [Zeghlache 2011] :

$$V'_1 = \frac{V_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{m_2 V_1 \sin(2\theta_2)}{m_1 + m_2 \sin \theta_1} \quad 5.3.1$$

$$V'_2 = \frac{m_1 V_1 \sin \theta_1}{m_2 \sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{2m_1 V_1 \cos \theta_2}{m_1 + m_2} \quad 5.3.2$$

Où V_1 correspond à la vitesse initiale de l'ion, V'_1 et V'_2 à la vitesse de l'ion et de l'atome après impact, m_1 et m_2 à la masse de l'ion et de l'atome, et θ_1 et θ_2 à l'angle de déviation de l'ion et de l'atome par rapport à la trajectoire initiale de l'ion, selon le schéma présenté en Figure 3.

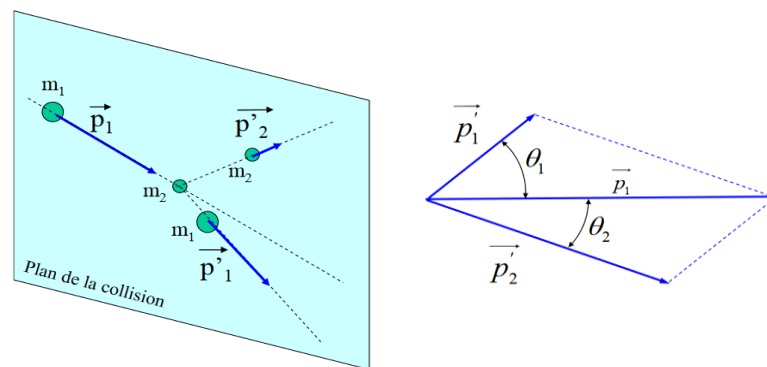


Figure 13- Principe de la collision entre deux sphères [Vincent 2018]

La conservation de l'énergie donne par la suite la propriété angulaire suivante :

$$\frac{2m_2}{m_1 + m_2} = \frac{\sin \theta_1}{\cos \theta_2 \sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad 5.4$$

Bien qu'on ne puisse déterminer totalement la situation finale (plus d'inconnues que d'équations), on se rend compte que quoi qu'il en soit, en théorie et sous les approximations détaillées précédemment, l'angle de réflexion de l'ion vis-à-vis de sa trajectoire initiale dépend de la différence entre sa masse et celle de l'atome impacté. La vitesse initiale, bien qu'elle soit importante dans le calcul des vitesses après impact (voir Equations 5.3.1 et 5.3.2), ne semble pas intervenir dans le calcul de l'angle de déviation. Ainsi, lors de l'impact avec le premier atome du matériau, ce serait a priori la trajectoire initiale de l'ion (i.e. l'angle d'incidence) ainsi que la différence de masse entre ce dernier et

l'atome impacté qui déterminerait la trajectoire de l'ion après impact, soit sa capacité à s'implanter ou au contraire à être simplement réfléchi. Le phénomène observé dans nos simulations (pour rappel : que l'énergie ionique ne semble pas avoir ici de rôle déterminant) pourrait alors s'expliquer, car la masse de l'ion étant la même entre deux simulations à énergie différente, la seule variable changeant dans l'expression de l'énergie cinétique est la vitesse, et il n'y aurait donc pas de raison pour voir un changement à angle d'incidence constant. Ce raisonnement reste cependant très simplifié, et ne permet notamment pas d'expliquer l'écart existant à angle d'incidence normale, ou l'écart existant entre la courbe à 15eV et 50eV dans le cas de l'hélium par exemple.

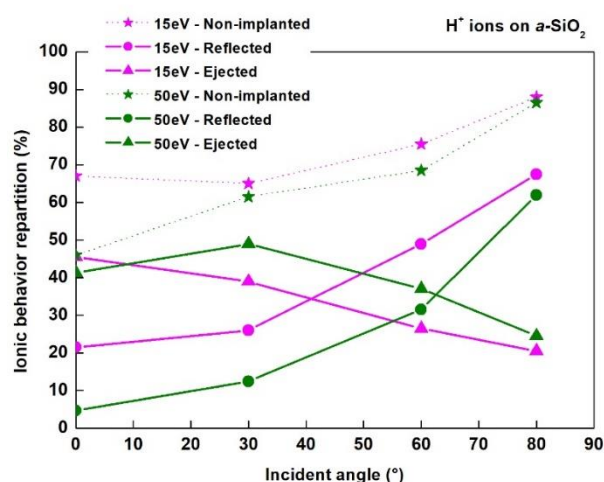


Figure 14- Ions H^+ sur SiO_2 . Taux d'atomes non-implantés à 15 et 50 eV en fonction de l'angle d'incidence. Décomposition de ce taux en deux sous-catégories : atomes réfléchis et atomes éjectés.

La Figure 14 s'intéresse aux ions non implantés et permet de faire la distinction entre le taux d'ions réfléchis et le taux d'ions éjectés en fonction de l'angle d'incidence (0° , 30° , 60° , 80°) pour les deux énergies considérées (15 eV et 50 eV). Comme pour les ions He^+ , à énergie fixée, on observe une augmentation conséquente du nombre d'atomes réfléchis avec l'angle d'incidence, au détriment du nombre d'atomes éjectés. On constate cependant qu'à énergie et angle d'incidence identiques, les taux de réflexion sont nettement moins élevés pour les ions H^+ que pour les ions He^+ (5% contre 10% à 50 eV et 0° , 60% contre 90% à 50 eV et 80°).

5.6.3 Caractéristiques angulaires et énergétiques des espèces quittant les flancs

Cette section est centrée sur les caractéristiques des espèces quittant les flancs, c'est-à-dire les ions réfléchis ou éjectés, ainsi que les produits issus de la pulvérisation. La Figure montre la distribution angulaire et énergétique des ions réfléchis et éjectés, pour différentes énergies (15 eV et 50 eV) et angles (30° et 80°) d'incidence. Dans le cas d'ions à 15 eV et incidence rasante (80°), les ions réfléchis (en noir dans la Figure 15) sont peu nombreux à posséder un angle de réflexion compris entre -30° et 30° . Par ailleurs, bien qu'une majorité d'ions réfléchis reparte avec un angle positif, un nombre

non négligeable subit une rétrodiffusion. Dans notre cas, cette rétrodiffusion est plutôt avantageuse dans le sens où les ions la subissant ne seront pas amenés à impacter le fond du motif après réflexion mais plutôt à ressortir de ce dernier. L'énergie incidente est d'une manière générale conservée après réflexion (moyenne de 13.4 eV). On peut toutefois noter le cas d'un atome repartant avec une énergie plus importante que son énergie incidente (-67.2°, 16.2 eV). Ce comportement est possible dans les collisions élastiques, dès lors que l'atome impacté - on se replace ici dans un contexte simplifié à deux particules - n'est pas immobile mais possède une vitesse initiale dirigée dans le sens opposé de celle de l'ion incident. Même si cette vitesse est très faible (agitation thermique de l'atome à 300K), le fait qu'il existe une différence de masse très importante entre l'atome d'hydrogène et l'atome impacté (ratio d'environ 16 si l'on considère l'oxygène et de 32 si l'on considère le silicium) implique que l'ion puisse voir sa vitesse après réflexion (et donc son énergie) être plus importante qu'avant l'impact. Les atomes éjectés (en rouge dans la Figure 15) possèdent quant à eux une grande variété d'énergie et de d'angle de sortie.

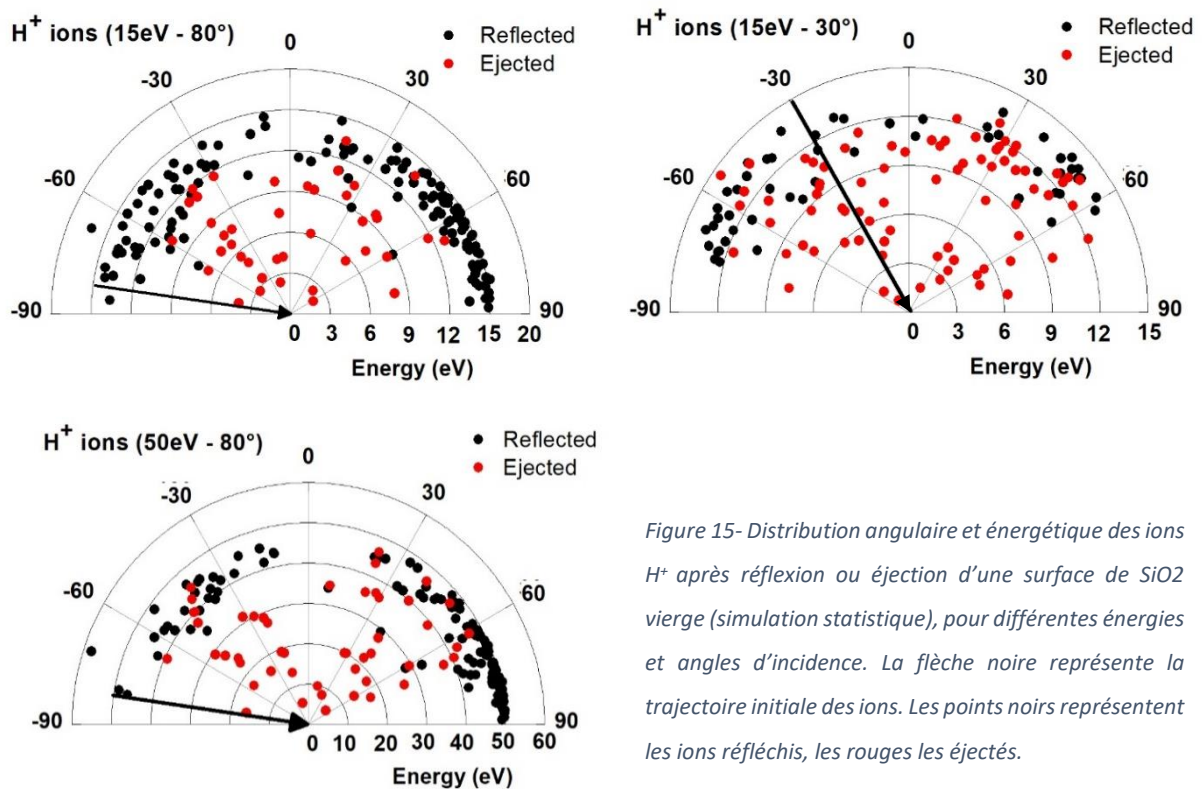


Figure 15- Distribution angulaire et énergétique des ions H⁺ après réflexion ou éjection d'une surface de SiO₂ vierge (simulation statistique), pour différentes énergies et angles d'incidence. La flèche noire représente la trajectoire initiale des ions. Les points noirs représentent les ions réfléchis, les rouges les éjectés.

Pour une implantation à énergie identique (15 eV) mais à angle d'incidence différent (30° et 80°), la Figure 15 montre que le nombre d'atomes réfléchis augmente avec l'angle d'incidence. Une autre différence semble être la proportion d'ions hydrogène à subir une rétrodiffusion, plus importante à 30° qu'à 80°. La comparaison des distributions à angle incident identique (80°) mais à énergie initiale différente (15 eV et 50 eV) montre des phénomènes plus marqués. Premièrement, les

ions à 50 eV sont réfléchis avec des angles plus souvent positifs que négatifs (77% d'angles positifs à 50 eV contre 59% à 15 eV). Deuxièmement, les angles de réflexion (en valeur absolue) sont plus concentrés à haute énergie, avec 53.6° en moyenne pour une variance de 427 à 15 eV contre 60.1° pour une variance de 380 à 50 eV. Ces tendances sur les angles de réflexion ne peuvent s'expliquer, nous nous en rendons bien compte, par la Formule 5.4 qui ne fait pas intervenir la vitesse ionique incidente dans la détermination de l'angle final (cf. approximation basée sur une interaction à deux corps). Toutefois, la Figure 16 montre une différence importante en terme de concentration des angles de réflexion entre les ions H^+ et He^+ : les ions He^+ présentent une variance bien plus faible que les ions H^+ . Cette constatation tendrait donc à confirmer que la masse joue un rôle déterminant dans la détermination de l'angle de réflexion, comme prédit par l'Équation 5.4

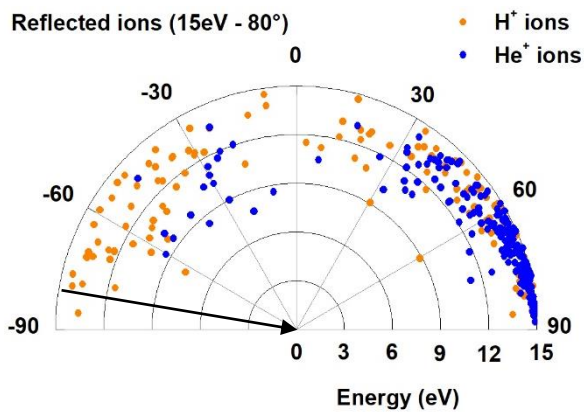


Figure 16 – Comparaison de la distribution angulaire et énergétique des ions H^+ (points orange) et des ions He^+ (points bleu) réfléchis pour une implantation à 15 eV et 80°. La flèche noire représente la trajectoire initiale des ions.

Les simulations cumulatives d'impacts ioniques H^+ à 15 eV et 80° sur une surface de SiO₂ évoluant dans le temps montrent des résultats concordants. La Figure 17 montre la distribution angulaire et énergétique des ions réfléchis ou éjectés dans ce cas. Les résultats obtenus sont assez proches de ceux obtenus de manière statistique : après impact, l'angle de départ moyen est de 50.4° et l'énergie de départ moyenne de 12.7 eV pour la simulation cumulative, contre 53.6° et 13.4 eV pour la statistique. On peut en conclure que, bien que 200 impacts représentent sans doute une population un peu trop faible, un nombre légèrement plus élevé d'impacts permettrait d'utiliser la statistique de manière fiable.

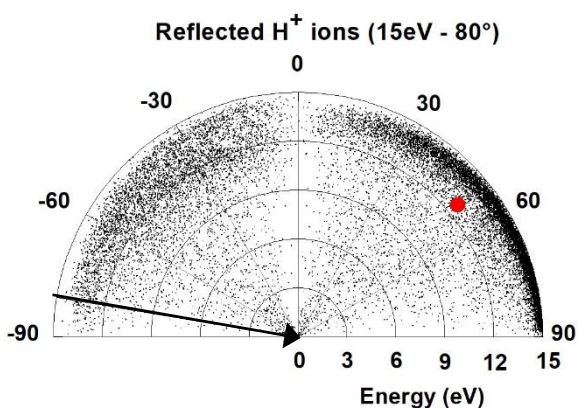


Figure 17- Distribution angulaire et énergétique des ions H^+ ayant impacté une surface de SiO₂ évoluant dans le temps (simulation cumulative) à 15 eV et 80° d'incidence, après réflexion ou éjection du matériau. Le point rouge représente la valeur moyenne. La flèche noire représente la trajectoire initiale des ions.

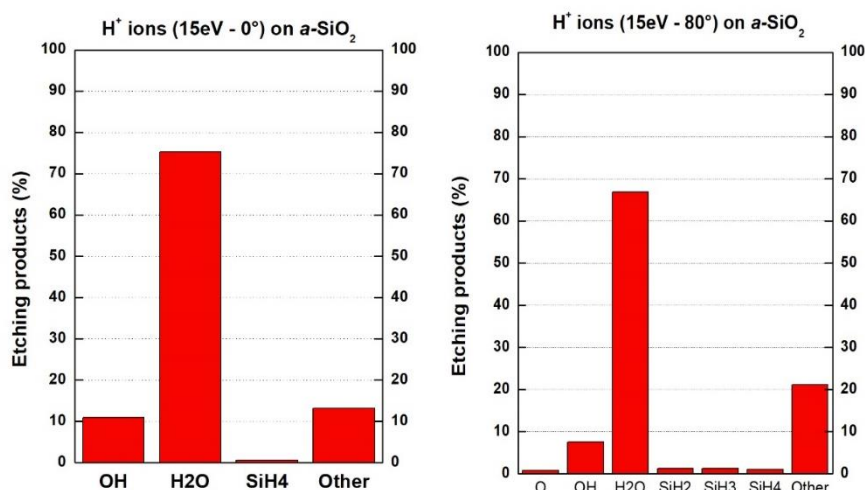


Figure 18- Répartition en pourcentage des produits de gravure quittant la surface de SiO₂ durant un bombardement continu par des ions H⁺ à 15eV. A gauche : selon une incidence normale ; A droite : selon une incidence de 80°.

Interressons nous maintenant aux caractéristiques des produits de gravure/pulvérisation quittant les flancs. De tels résultats ne peuvent malheureusement pas être déduits des simulations statistiques car le phénomène de retrait de matière en présence d'ions hydrogène est en grande partie liée à des phénomènes de gravure chimique et non uniquement à de la pulvérisation comme cela était le cas pour l'hélium. Ainsi, les simulations statistiques, où la cellule est réinitialisée entre chaque impact et où il n'est donc pas possible d'observer une accumulation d'atomes d'hydrogène stockés dans le matériau, excluent la possibilité de créer des molécules volatiles comme les produits saturés H₂O ou SiH₄ par exemple. Par ailleurs, les résultats issus des simulations statistiques montrent un nombre extrêmement faible d'atomes pulvérisés (seulement 4 atomes pulvérisés pour 200 impacts ioniques dans le cas le plus élevé), et uniquement des atomes d'oxygène. Reportons donc notre attention sur les résultats issus des simulations cumulatives. La Figure 18 montre la répartition en pourcentage des produits de gravure quittant la surface de SiO₂ durant un bombardement continu d'ions H⁺ à 15 eV, à incidence normale (0°) et incidence rasante (80°). La majorité des produits sont des molécules H₂O (~70%) et des radicaux OH (~10%), et il n'existe pas de différence notable entre les deux angles d'incidence différents. Cette observation semble logique dans la mesure où les produits volatils (et donc saturés) se forment au long cours, après un nombre important de réarrangements et de déplacements atomiques dans la couche réactive SiOH_x formée en surface. L'angle d'incidence ionique ne joue alors qu'un rôle minime sur le type de produits. La Figure 19, qui illustre la distribution angulaire et énergétique des produits de gravure quittant la surface lors de ces mêmes bombardements, montre que la grande majorité des produits quitte la surface selon des angles variés (entre -60° et 60°) et à des énergies très faibles, comme attendu d'un phénomène de désorption suivant la formation d'un produit volatil. Il existe toutefois une légère différence en terme d'angle de

départ pour les produits les plus énergétiques, ces angles étant plus marqués ($> 70^\circ$) pour l'implantation à incidence rasante (80°). En effet, si les produits volatils se forment indépendamment de l'angle d'incidence ionique, une partie des produits insaturés (radicaux O, OH, SiH_2) ne peut quitter la surface que grâce au surplus d'énergie apporté par un impact ionique, l'angle d'incidence ionique ayant alors une influence sur cette partie de la population.

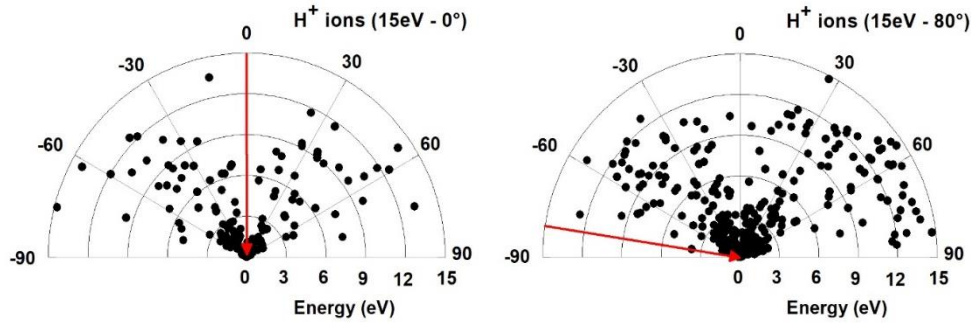


Figure 19- Distribution angulaire et énergétique des produits de gravure quittant la surface de SiO_2 durant un bombardement continu par des ions H^+ à 15 eV. A gauche : à incidence normale ; à droite à incidence de 80° . La flèche rouge représente la trajectoire initiale des ions.

On peut conclure cette sous-partie sur le constat que la majeure partie des produits quittant la surface sont des produits volatils de faible énergie, ce qui implique que même si une partie de ces espèces pouvait être amenée à quitter la surface selon une trajectoire l'orientant vers le fond du motif, on ne devrait a priori pas craindre de phénomène de pulvérisation massif au pied du motif.

5.6.4 Dommages et modifications des flancs

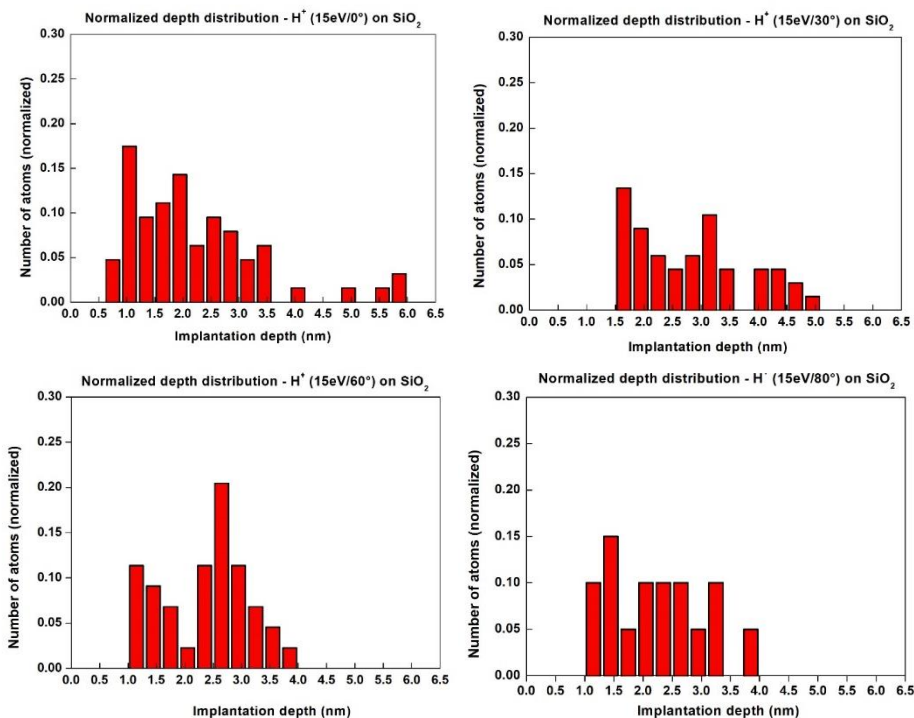


Figure 20- Distribution normalisée de la profondeur finale d'implantation des ions H^+ lors d'un bombardement à 15 eV d'une surface de SiO_2 vierge (simulation statistique), pour différents angles d'incidences (0° , 30° , 60° , 80°).

Cette troisième partie est consacrée à l'étude de la modification du SiO_2 lors de son bombardement avec des ions H^+ à différents angles d'incidence : à quelle profondeur ces derniers s'implantent-ils dans le matériau ? Engendrent-ils des modifications structurales importantes ? Pour répondre à la première interrogation, la Figure 20 représente la distribution normalisée des profondeurs finales d'implantation des ions H^+ lors d'un bombardement à 15 eV d'une surface de SiO_2 vierge (simulation statistique) pour des angles incidents initiaux de 0, 30, 60 et 80°. L'augmentation de l'angle d'incidence tend à resserrer la zone d'implantation ionique et à la ramener vers la surface du matériau. Notons que le fait que les atomes implantés semblent ne pas se trouver dans la zone située entre l'extrême surface et une profondeur d'environ 1nm est à prendre avec précaution, pour deux raisons. Premièrement, la profondeur « zéro » est définie par la hauteur de l'atome le plus haut de la cellule mais on a une rugosité de surface d'environ 2Å à 3Å. Deuxièmement, les implantations à 30, 60 et 80° comptent une population d'ions implantés bien plus faible que celle à 0° (du fait du nombre plus important d'atomes subissant une réflexion), ce qui peut légèrement fausser les statistiques.

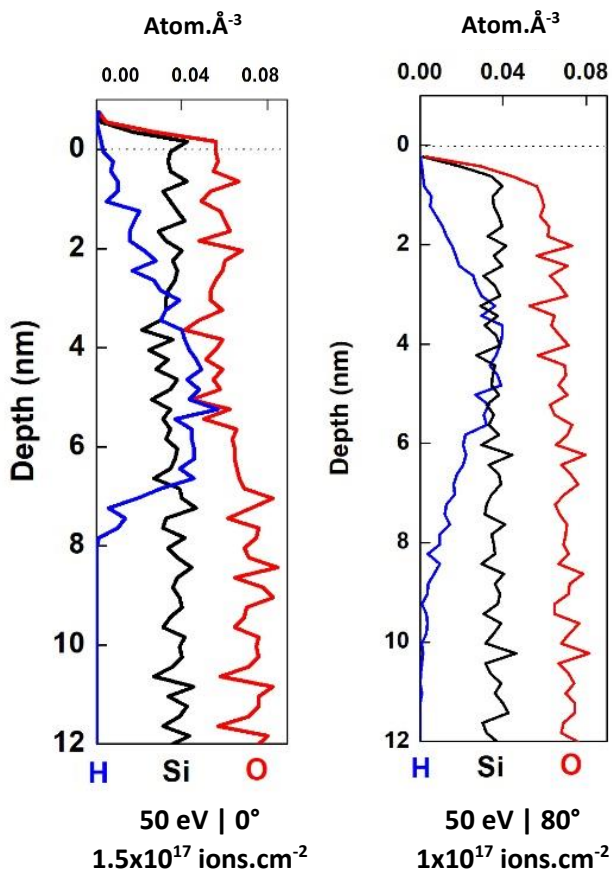


Figure 21- Comparaison de la profondeur d'implantation d'ions H^+ à 50 eV entre une simulation à une incidence normale (0°) et une autre à incidence rasante (80°). Attention : La dose ionique n'est pas identique (respectivement 1.5×10^{17} ion.cm⁻² et 1×10^{17} ion.cm⁻²) et l'implantation à 80° n'a pas encore totalement atteint l'état stationnaire.

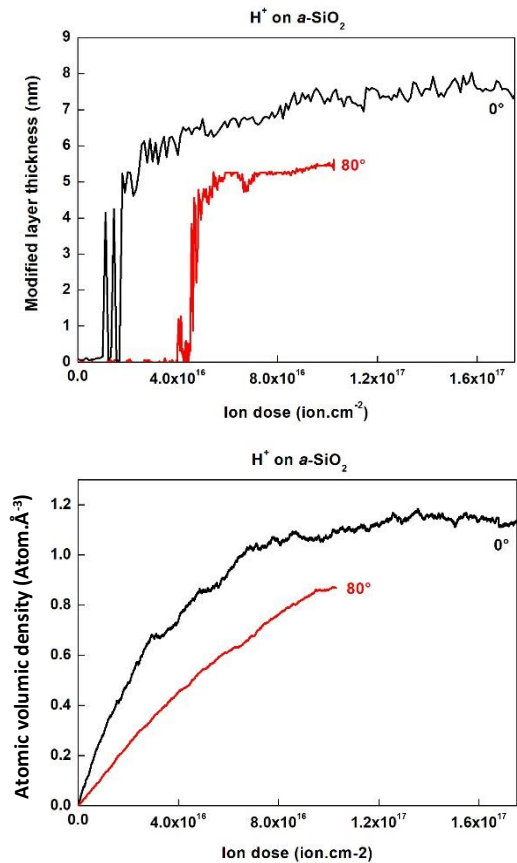


Figure 22- En haut : Epaisseur de la couche modifiée en fonction de la dose ionique pour la simulation à 0 et 80°. En bas : Densité volumique en atome d'hydrogène en fonction de la dose ionique pour la simulation à 0 et 80°.

Comparons maintenant les résultats de deux simulations cumulatives, durant lesquelles des ions H^+ à 50 eV ont bombardé une cellule de SiO₂ évoluant dans le temps, l'une à incidence normale (0°), l'autre à incidence rasante (80°). La Figure 21 montre la distribution des atomes H (en atomes.Å⁻³ afin de compenser la différence de surface entre les deux cellules) implantés en fonction de la profondeur, pour des doses ioniques de 1.5×10^{17} ions.cm⁻² (incidence normale) et 1×10^{17} ions.cm⁻² (incidence rasante), respectivement. On observe deux répartitions assez différentes. Le nombre d'atomes d'hydrogène dans la simulation à 0° augmente doucement depuis la surface vers le fond du matériau, présente un maximum à 5.5 nm, puis chute brutalement. Si le profil à 80° présente aussi une augmentation depuis la surface, son maximum se trouve quant à lui à une profondeur moindre, aux alentours de 4 nm, après quoi on observe non pas une chute brutale du nombre d'hydrogène mais au contraire une queue de distribution étendue qui s'enfonce jusqu'à 10 nm. Ces observations sont à corréler avec le profil des atomes d'oxygène en fonction de la profondeur : dans la simulation à 0°, on observe une déplétion importante en oxygène à la profondeur correspondant au maximum d'implantation de l'hydrogène. Dans la simulation à 80°, nous n'observons pas ce phénomène, le nombre d'atomes d'hydrogène stockés comparativement au nombre d'atomes du réseau étant beaucoup plus faible (taux d'implantation très faible à incidence rasante). La Figure 22, haut et bas, nous montre respectivement l'épaisseur de la couche modifiée ainsi que la densité volumique en atome d'hydrogène en fonction de la dose ionique pour les deux simulations considérées précédemment. Le graphique supérieur nous apprend sans trop de surprise que les ions impactant la surface à un angle de 80° induisent une épaisseur modifiée plus faible. Le graphique inférieur nous apprend quant à lui que le nombre d'hydrogène stockés dans le SiO₂ à 80° est plus faible que pour l'incidence normale, ce qui est logique dans la mesure où la profondeur modifiée est plus faible. On remarque que la pente associée au stockage de l'hydrogène dans le SiO₂ en fonction de la dose ionique est aussi plus faible pour la simulation à incidence rasante, ce qui s'explique par la différence du pourcentage d'atome non-implanté en fonction de l'angle : 45% à 0° et 85% à 80° (voir Figure 14). Ce phénomène, balancé par le fait que l'épaisseur modifiée, et donc à « saturer » en hydrogène, est plus faible dans le cas des ions à incidence rasante, semble annoncer que la dose ionique nécessaire pour atteindre l'état stationnaire pourrait vraisemblablement être assez similaire peu importe l'incidence.

5.7 Comparaison SiO₂/Si₃N₄ et conséquences pour le procédé ONO

Comparons maintenant les différents aspects de la première étape du procédé Smart-Etch, basé sur l'implantation d'ions hydrogène, pour les deux matériaux constituant la couche ONO, le SiO₂ et le Si₃N₄ [Martirosyan 2017]. On étudiera trois axes principaux : la profondeur d'implantation des ions

dans ces matériaux, leur taux de gravure et enfin les modifications chimiques et structurales apportées au matériau à l'état stationnaire. On se concentrera ici sur les résultats issus des simulations cumulatives d'implantation par des ions H_3^+ car ces derniers sont les ions majoritaires dans les plasmas d'hydrogène [Sode 2013].

5.7.1 Profondeur d'implantation

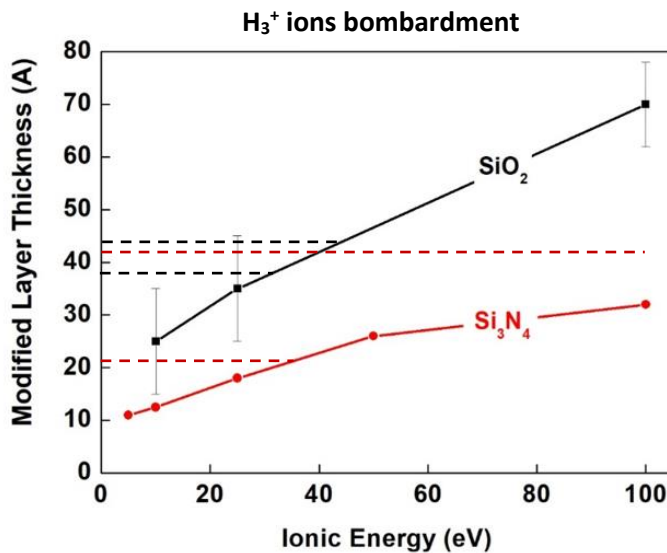


Figure 23- Implantation cumulative d'ions H_3^+ : comparaison de l'épaisseur de la couche modifiée à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour le SiO₂ et le Si₃N₄ [Martirosyan 2017]. Les traits pointillés horizontaux représentent des épaisseurs clés pour la gravure de la couche ONO : 4.4 nm (SiO₂ inférieur), 4.2 nm (Si₃N₄), 3.8 (SiO₂ supérieur) et 2.1 nm.

La Figure 23 montre l'épaisseur de la couche modifiée à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique pour des ions H_3^+ implantés dans du SiO₂ et du Si₃N₄, ainsi que plusieurs épaisseurs clés dans le cas de l'ONO. Si l'on compare les deux courbes, on se rend compte que les atomes d'hydrogène issus de la fragmentation des ions H_3^+ au contact de la surface ont tendance à s'implanter plus profondément dans le SiO₂ que dans le Si₃N₄. Ce phénomène est lié à la densité des deux matériaux en question : 2200 kg.m⁻³ pour le SiO₂ contre 3100 kg.m⁻³ pour le Si₃N₄. Concernant la gravure de la couche ONO, si l'on envisage un procédé basé sur une série d'étapes d'implantation puis de retrait, on peut faire les observations suivantes : la première couche de SiO₂ (~3.8 nm d'épaisseur) nécessite des ions H_3^+ à ~32 eV pour être implantée d'un seul tenant. La couche intermédiaire de Si₃N₄ (~4.2 nm d'épaisseur) ne peut être implantée en une seule fois sur la gamme d'énergies considérée ici, mais on pourrait proposer une gravure en deux étapes, permettant de graver ~2.1 nm chacune en envoyant des ions H_3^+ à 35 eV. Enfin, la couche inférieure de SiO₂ (~4.4 nm d'épaisseur) peut être implantée en seule fois grâce à des ions H_3^+ à ~44 eV.

5.7.2 Taux de gravure

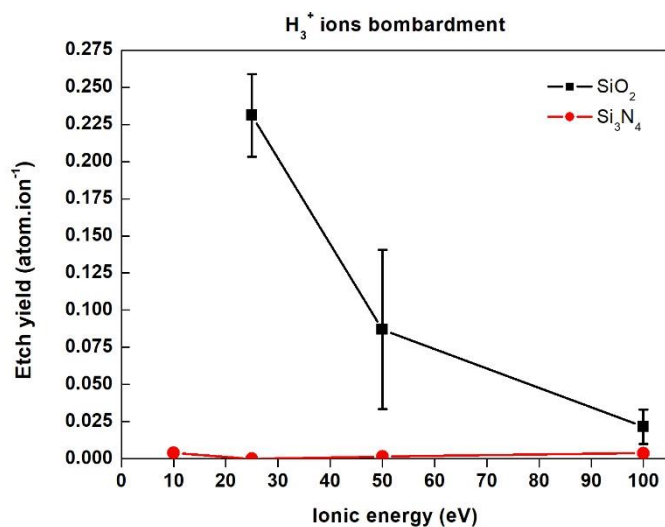


Figure 24- Implantation cumulative d'ions H_3^+ : Comparaison du taux de gravure à l'état stationnaire en fonction de l'énergie ionique incidente pour le SiO_2 et le Si_3N_4 .

La question du taux de gravure est un problème qui saute tout de suite aux yeux quand on observe la Figure 24. Cette dernière nous expose le taux de gravure en fonction de l'énergie ionique pour des ions H_3^+ impactant du SiO_2 et du Si_3N_4 . On voit tout de suite qu'il existe deux ordres de grandeur entre le taux de gravure des deux matériaux : à énergie correspondante le SiO_2 se grave environ 100 fois plus vite que le Si_3N_4 . Ce phénomène paraît étonnant, d'autant plus que le taux de gravure des deux matériaux durant l'exposition à un plasma d'hélium étaient très proches l'un de l'autre (voir Figure 27 du chapitre IV), mais on rappelle que dans le cas cité précédemment, seule la composante physique de la gravure intervenait alors qu'on se trouve ici dans un cas où les atomes d'hydrogène présents dans le matériau peuvent être amenés à réagir avec ce dernier. Toutefois, cela ne suffit pas à expliquer cette gravure anormalement élevée : on gagne par exemple ici un facteur 10 (à 25 eV) quand on la compare avec celle des ions H^+ (voir Figure 7). Plusieurs phénomènes pourraient expliquer une augmentation conséquente de la gravure entre ces deux cas : la brisure des ions H_3^+ en atomes de plus faible énergie au contact de la surface amenant au développement d'une composante plus orientée « chimique » ; une gravure s'effectuant de manière de plus en plus surfacique (épaisseur modifiée de 3 nm à 25 eV pour les ions H_3^+ contre 5 nm pour les H^+). Bien que ce type de comportement soit rapporté par d'autres études de dynamique moléculaire impliquant l'hydrogène [Martirosyan 2017], l'énergie déployée alors était bien plus faible (quelques eV). La raison de cette gravure suspecte est donc plutôt à chercher du côté de notre potentiel, qui semble enclin à la surcoordination (voir Section 5.4). Cette surcoordination entraîne la formation de produits de gravure n'existant tout simplement pas, ce qui augmente artificiellement le taux de gravure. On se trouve donc ici avec un taux de gravure qu'on peut définir sans trop de doute comme rassemblement surestimé.

Du point de vue du procédé Smart-Etch appliqué à l'ONO, la différence importante de gravure entre les deux matériaux n'est toutefois pas problématique si ces gravures restent « faibles », dans la mesure où les couches sont gravées successivement. Pour le SiO₂ et dans le cas d'ions H₃⁺ à 100 eV, nos simulations montrent que l'état stationnaire est atteint pour une dose d'environ 1.5×10^{17} ion.cm⁻², ce qui représente 13500 impacts ioniques ; Grâce au taux de gravure (0.0215 atome.ion⁻¹), à la densité volumique en atomique de notre matériau (environ 59 atome.nm⁻³) et à la surface de la cellule (30×30 Å), on peut remonter à l'épaisseur gravée lorsque l'état stationnaire est atteint : 0.55 nm. Ainsi, on pourrait conclure que le phénomène de gravure, qui dans le cas du Smart-Etch est un phénomène parasite, semble tout de même problématique dans le cas de l'implantation d'une des couches de l'ONO, ces dernières mesurant en moyenne aux alentours de 4 nm. Toutefois, en vérité, dans le cas de l'implantation par les ions H₃⁺, on se rend compte par nos expériences, qu'on n'assite pas à une perte d'épaisseur du matériau, ce qui tend à confirmer la surestimation de la gravure par nos simulations (bien qu'avec une épaisseur gravée annoncée de 0.55 nm on se trouve ici très proche de la résolution d'un ellipsomètre).

5.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'implantation du SiO₂ par des ions H_x^+ ($x=1,2,3$) issus d'un plasma d'hydrogène, aussi bien par des simulations de dynamique moléculaire statistiques et cumulatives, que par l'expérience. Dans un premier temps, nous nous sommes penchés sur l'évolution temporelle, en fonction de la dose ionique, de la profondeur modifiée et du nombre d'atomes H stockés dans le matériau lors d'un bombardement par des ions H⁺ monoatomiques. Cette approche a montré que ces deux grandeurs augmentent rapidement au début de l'implantation puis saturent pour atteindre un état stationnaire, mettant en avant un phénomène d'autolimitation sine qua non au bon fonctionnement du procédé Smart-Etch. Dans le même temps, nous avons observé un phénomène de léger gonflement du SiO₂ au fur et à mesure de l'implantation. Nous nous sommes ensuite intéressés à la modification chimique et structurelle du matériau une fois l'état stationnaire atteint. Le profil d'implantation des atomes d'hydrogènes dans le matériau a montré une distribution en cloche non symétrique (plus « concentrés » vers le fond du matériau qu'en extrême surface), accompagnée d'une déplétion en liaisons Si-O et de l'apparition de liaisons O-H au cœur du matériau. La suite de notre étude s'est concentrée sur l'influence de l'énergie ionique à l'état stationnaire, paramètre clef pour déterminer la profondeur d'implantation dans le cadre du procédé Smart-Etch envisagé. Sans surprise, nous avons pu déterminer qu'une énergie ionique initiale plus importante impliquait une profondeur modifiée plus importante. Cette même étude a montré que le rendement de pulvérisation associé aux ions H⁺ était minime du fait de leur faible masse, mais que ces derniers pouvaient engendrer une

gravure chimique (production de molécules H₂O volatiles) dans la couche mixte réactive SiOH_x créée en surface à faible énergie, ce phénomène restant cependant faible en termes de rendement ($< 3 \cdot 10^{-2}$ atome.ion⁻¹ à 15 eV). Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la nature ionique et avons constaté que, du fait de leur fragmentation à l'impact, des ions moléculaires H₃⁺ et H₂⁺ à X eV tendaient à se comporter comme des ions H⁺ possédant une énergie réduite (X eV divisée par leur atomicité). Par la suite, nous avons présenté le fruit de nos travaux expérimentaux, et notamment les profondeurs modifiées mesurées pour diverses énergies ioniques. Cette étude a montré que l'implantation d'une plaque de SiO₂ en plasma H₂ (étape 1) ne nécessitait pas obligatoirement de la graver instantanément en bain HF (étape 2), un délai d'une semaine entre ces 2 étapes n'induisant aucune différence sur la mesure finale d'épaisseur modifiée. Concernant la comparaison quantitative simulations MD/expériences, ce sont les résultats issus des simulations cumulatives et statistiques d'implantation d'ions H₃⁺ qui correspondaient le mieux aux données expérimentales. Cette étude a aussi montré les limites du logiciel SRIM pour déterminer des profondeurs d'implantation avec des ions réactifs (ici H⁺) de faible énergie. La deuxième grande partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'effet de l'angle d'incidence ionique (de 0° à 80°) sur une surface de SiO₂. Nous avons étudié le taux d'implantation des ions H⁺ et montré que plus l'angle d'incidence était élevé, plus les ions avaient tendance à être réfléchis, ce taux ne variant que de façon minime avec l'énergie ionique pour des incidences élevées. L'étude des ions réfléchis ou éjectés quittant les flancs, tant en termes de trajectoire que d'énergie, a montré une variété importante de trajectoires après impacts, sans grande influence de l'angle à basse énergie. A angle constant mais à énergies différentes, il semble qu'on observe une concentration angulaire plus importante des trajectoires à mesure que l'énergie augmente. Les comparaisons entre implantation d'ions He⁺ et d'ions H⁺ ont mis en avant des différences quantitatives dans les taux d'implantation, ainsi que des distributions angulaires post-réflexion plus larges pour les ions H⁺. Les implantations cumulatives d'ions H⁺ à 0° et 80° ont montré que la majorité des produits de gravure étaient des molécules H₂O (~70%) et des radicaux OH (~10%) sans influence notable de l'angle d'incidence. Ces molécules d'eau quittant les flancs avec des énergies faibles, on n'a donc peu à craindre des phénomènes de micro-trenching au pied des parois. La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à faire un comparatif entre l'implantation d'ions H₃⁺ (a priori majoritaires dans les plasmas H₂ étudiés ici) dans le SiO₂ et le Si₃N₄, dans le but de tirer une conclusion sur le procédé ONO. En termes de profondeur d'implantation, on a déterminé que les ions H₃⁺ s'implantaient environ deux fois plus profondément dans le SiO₂ que dans le Si₃N₄, en accord avec la différence de densité de ces deux matériaux. Concernant l'ONO gravé par Smart-Etch en plasma d'hydrogène, les résultats numériques préconisent une gravure couche par couche avec les énergies ioniques suivantes : 32 eV pour implanter la première couche de SiO₂, deux étapes à 35 eV pour implanter/graver la couche intermédiaire de Si₃N₄ en deux fois, puis une dernière étape à 44 eV pour

implanter le SiO₂ inférieur. Concernant les taux de gravure des deux matériaux, on a ici pu mettre en avant une très grande différence des deux matériaux, le SiO₂ se gravant environ 100 fois plus vite que le Si₃N₄, à conditions similaires. Ce phénomène a été ici expliqué par la proposition du SiO₂ à former des produits de gravure de type H₂O alors que le Si₃N₄ a tendance quant à lui à recombinaison des produits de gravure (NH₃ et SiH₄) afin de former des molécules de H₂. Quoi qu'il en soit, la gravure n'est pas ici problématique dans le sens où SiO₂ ne perd pas d'épaisseur durant le processus d'implantation, les atomes gravés étant remplacés par l'hydrogène implanté. Cela étant dit, il serait désormais intéressant de se pencher sur la question de l'implantation de la couche ONO non plus dans l'optique de cycles d'implantation/retrait successifs mais plutôt d'une seule étape d'implantation des trois couches.

RÉFÉRENCES

- [Arnold 1973] Arnold G. W., « Ion-implantation effects in noncrystalline SiO₂ », IEEE Transactions on Nuclear Science, 1973, vol. 20, no 6, p. 220-223
- [Bakos 2002] Bakos T., Rashkeev S. N., Pantelides S. T., « Reactions and diffusion of water and oxygen molecules in amorphous SiO₂ », Physical review letters, 2002, vol. 88, no 5, 055508
- [Brichon 2015] Brichon P., « Vers une gravure plasma de précision nanométrique : simulations de dynamique moléculaire en chimie Si-Cl », 2015
- [Dubois 2016] Dubois J., « Nouvelle technologie utilisant les plasmas H₂ et He pour contrôler la gravure de couches ultraminces à l'échelle nanométrique », 2016.
- [Geballe 1996] Geballe T. R., Oka T., « Detection of H₃⁺ in Interstellar Space », Nature, 1996, vol. 384, no 6607, p. 334-335
- [Gurvich 1991] Gurvitch L. V., Veyts I. V., Alcock C. B., « Thermodynamic Properties of Individual Substances », Hemisphere, New York, 1991, vol. 2
- [Hu 1992] Hu Y. Z., Li M., Andrews J. W., Conrad K. A., Irene E. A., « A Comparison of Argon and Hydrogen Ion Etching and Damage in the Si - SiO₂ System », Journal of the Electrochemical Society, 1992, vol. 139, no 7, p. 2022
- [Knotter 2000] Knotter D. M., « Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions », Journal of the American Chemical Society, 2000, vol. 122, no 18, p. 4345-4351
- [Lan 2012] Lan C., et al., « Molecular dynamics simulations of ion range profiles for heavy ions in light targets », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2012, vol. 286, p. 45-50
- [McCall 2004] McCall B. J., et al., « Dissociative Recombination of Rotationally Cold H₃⁺ », Physical Review A, 2004, vol. 70, no 5, 052716
- [Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017
- [Mizotani 2015] Mizotani K., Isobe M., Hamaguchi S., « Molecular dynamic simulation of damage formation at Si vertical walls by grazing incidence of energetic ions in gate etching processes », Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2015, vol. 33, no 2, 021313.
- [O'Hare 1999] O'Hare P. A. G., Tomaszkiwicz I., Beck I. I., Seifert H. J., « Thermodynamics of silicon nitride. I. Standard molar enthalpies of formation $\Delta_f H_{m,0}$ at the temperature 298.15 K of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ », The Journal of Chemical Thermodynamics, 1999, vol. 31, no 3, p. 303-322
- [Pauling 1960] Pauling L., « The Nature of the Chemical Bond », Cornell University Press, 1960, vol. 260, p. 3175-3187
- [Posseme 2014] Posseme N., Pollet O., Barnola S., « Alternative process for thin layer etching: Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium », Applied Physics Letters, 2014, vol. 105, no 5, 051605.

[Samuell 2015] Samuell C. M., Corr C. S., « Low-pressure hydrogen plasmas explored using a global model », *Plasma Sources Science and Technology*, 2015, vol. 25, no 1, 015014.

[Sode 2013] Sode M., Schwarz-Selinger T., Jacob W., « Quantitative determination of mass-resolved ion densities in H₂-Ar inductively coupled radio frequency plasmas », *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, no 9, 093304

[Swaddle 1997] Swaddle T.W, « *Inorganic Chemistry* », Academic Press: San Diego, 1997, p 419

[Tetelbaum 2001] Tetelbaum D. I., Trushin S. A., Burdov V. A., Golovanov A. I., Revin D. G., Gaponova D. M., « The influence of phosphorus and hydrogen ion implantation on the photoluminescence of SiO₂ with Si nanoinclusions », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2001, vol. 174, no 1-2, p. 123-129

[Vincent 2018] Vincent G., « Collisions », <http://physique.belledonne.monsite-orange.fr/mecanique/07-Collisions.pdf>, consulté le 01/10/2020

[Zeghlache 2011] Zeghlache H., « Bases de la Mécanique Physique », http://res-nlp.univ-lemans.fr/NLP_C_M01_G03/co/Contenu20.html, consulté le 01/10/2020

[Zorat 2000] Zorat R., Vender D., « Global model for an rf hydrogen inductive plasma discharge in the deuterium negative ion source experiment including negative ions », *Journal of Physics D*, 2000, vol. 33, no 14, p. 1728

Chapitre 6

Implantation d'ions He^+ et H_x^+ dans la couche ONO

Sommaire

6.1	Motivations et objectifs de l'étude	148
6.2	Caractérisation de la couche ONO avant implantation	149
	6.2.1 Nature des interfaces	149
6.3	Procédure et paramètres numériques	151
	6.3.1 Paramètres de simulations	151
6.4	Implantation par les ions He^+	152
	6.4.1 Influence de la dose ionique sur l'implantation	152
	6.4.2 Structure et composition à l'état stationnaire	153
	6.4.3 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée	155
	6.4.4 Influence de l'énergie ionique sur la gravure	156
6.5	Implantation par les ions H_x^+	157
	6.5.1 Influence de la dose ionique sur l'implantation	157
	6.5.2 Structure et composition à l'état stationnaire	157
	6.5.3 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée	160
	6.5.4 Influence de l'énergie ionique sur la gravure	161
6.6	Conclusion	162

6.1 Motivations et objectifs de l'étude

Ce dernier chapitre de résultats étudie la possibilité d'implanter la couche ONO en une seule et même étape, et non en une suite d'implantations/retraits successifs comme cela était le cas dans les deux chapitres précédents. La couche étudiée sera la même que la couche ONO des mémoires Flash M40 de STMicroelectronics, soit un empilement de trois couches : un SiO_2 supérieur de 3.8 nm, un Si_3N_4 intermédiaire de 4.2 nm et un SiO_2 inférieur de 4.4 nm. On vérifiera ici la capacité des ions He^+ et H_x^+ à pénétrer cet empilement de couches, afin d'essayer de déterminer une valeur d'énergie ionique idéale permettant l'implantation de ces dernières en une seule étape. On s'intéressera tout particulièrement aux interfaces qui représentent ici une réelle inconnue. En effet, la transition entre le SiO_2 et le Si_3N_4 , deux matériaux de propriétés connues, se traduit par une phase amorphe

d'oxynitride de silicium dont la composition varie de manière continue entre ces deux derniers. D'une manière générale, l'oxynitride de silicium est un matériau qui a déjà été étudié par le passé, à propos duquel on retrouve des études très complètes dans la littérature [Balland 1999]. Ce matériau a même été étudié pour l'implantation d'ions hydrogène [Schalch 1988]. Même si dans ce cas, les énergies utilisées étaient bien supérieures aux nôtres (10 keV), on y apprend que des liaisons Si-Si ont été formées et que des liaisons Si-N et Si-O ont quant à elles été détruites. Beaucoup plus récemment, on peut aussi citer des travaux sur l'interface entre Si₃N₄ et SiO₂ lors du « *bonding* » entre deux couches de ces matériaux, et y faisant état d'oxynitride [Pasternak 2018]. Dans ce chapitre, nous débuterons par un rappel sur la couche ONO et sur les méthodes numériques employées pour créer cet empilement dans nos simulations MD, ainsi que sur une brève analyse des interfaces Si₃N₄/SiO₂ avant bombardement. Après avoir détaillé les paramètres de simulation utilisés dans cette étude, nous étudierons l'implantation d'une couche ONO par des ions He⁺ selon la méthodologie développée dans cette thèse : premièrement une étude de la profondeur modifiée et du nombre d'atomes He stockés dans la couche en fonction de la dose ionique, deuxièmement une analyse des modifications structurelles apportées à l'empilement une fois l'état stationnaire atteint, puis une étude portant sur l'influence de l'énergie ionique. On ne trouvera malheureusement pas de partie expérimentale dans ce chapitre, ces dernières mesures n'ayant pu être effectuées faute de temps. La dernière partie sera consacrée à l'étude de l'implantation d'une couche ONO par des ions hydrogène selon le même schéma. Bien que les plasmas H₂ considérés ici semblent majoritairement constitués d'ions H₃⁺, nous nous intéresserons uniquement aux ions H⁺. En effet, les ions H₃⁺ s'implantant bien moins profondément que les ions H⁺ pour une même énergie initiale, il aurait fallu déployer des énergies ioniques très élevées pour avoir une chance de traverser les trois couches de l'ONO, ce qui aurait engendré des temps de calcul prohibitifs en cette fin de thèse (cf. pas de temps prédéfini en fonction de la vitesse de la particule la plus rapide de la cellule).

6.2 Caractérisation de la couche ONO

6.2.1 Nature des interfaces

Avant d'entrer dans le vif du sujet, concentrons-nous un moments sur les interfaces, celle entre le SiO₂ supérieur et le Si₃N₄ étant exposée en Figure 1. On se rend compte que malgré une distinction encore visible entre les deux couches (séparées arbitrairement sur la figure par un trait noir vertical), on a une certaine mixité au niveau de la frontière, avec un nombre non négligeable d'atomes d'oxygène ayant pénétré le Si₃N₄ et quelques atomes d'azote ayant intégré le SiO₂. Afin d'étudier la composition de cet oxynitride de silicium à travers l'interface, on scanne la cellule de haut en bas par bin/tranche de 1.5 Å pour déterminer la profondeur à laquelle apparaît le premier atome d'azote :

cette profondeur correspondra à la « dernière tranche de SiO_2 pur » avant la zone qu'on appelle l'interface. On poursuit ensuite le scan de la cellule à partir de cette profondeur en comptant à chaque fois le nombre d'atomes Si, O et N présents par bin de 1.5 Å, et ce jusqu'à tomber sur la première tranche ne comportant plus d'atome d'oxygène : cette deuxième profondeur représentera pour nous la fin de l'interface.

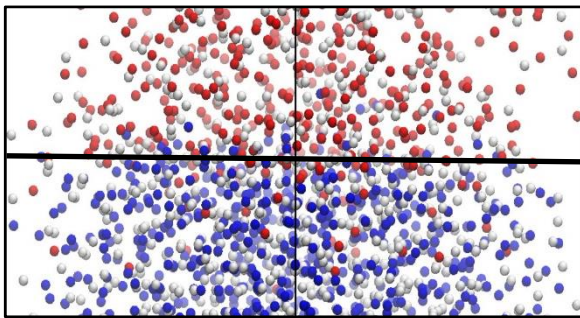


Figure 1- Zoom sur l'interface entre le SiO_2 supérieur et le Si_3N_4 . La taille des atomes est volontairement réduite afin de faciliter la vision. Le trait noir horizontal représente la distinction arbitraire entre les deux couches.

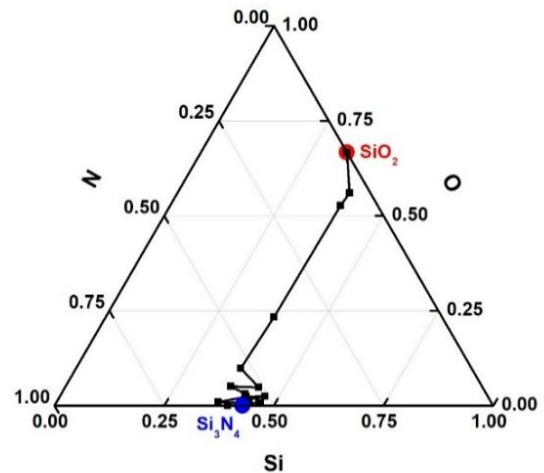


Figure 2- Composition de l'oxynitride de silicium à l'interface entre la dernière tranche de SiO_2 supérieur pur (point rouge) et la première tranche de Si_3N_4 pur (point bleu). Chaque point de la courbe représente un bin de 1.5Å.

Le diagramme présenté en Figure 2 reprend les résultats de cette analyse en présentant la composition de l'oxynitride de silicium le long de l'interface entre le SiO_2 pur et le Si_3N_4 pur. L'évolution de la composition de l'oxynitride n'est pas linéaire. En effet, chaque point du graphe représentant une profondeur de 1.5 Å, on constate qu'on passe très vite d'une composition proche du SiO_2 à une composition plus proche du Si_3N_4 . L'accumulation de points dans la zone proche du Si_3N_4 montre que la composition de l'interface est plus proche de celle de ce dernier, confirmant que plus d'atomes O ont pénétré le Si_3N_4 que d'atomes N ont infiltré le SiO_2 . Pour comparaison, la Figure 3 présente les profils du silicium, de l'azote et de l'oxygène dans une couche d'ONO posée sur du silicium, obtenus expérimentalement par analyse SIMS et fournie par STMicroelectronics. On se rend compte que les couches ne sont pas aussi bien définies que ce que laisse à penser nos simulations. On observe une évolution plus continue de la composition atomique au passage d'une couche à l'autre et des interfaces, la quantité d'O détectée n'atteignant par exemple zéro qu'en un seul point. La figure de droite, représentant le SiO_2 en rouge, le Si_3N_4 en bleu et le silicium en blanc, permet de mieux appréhender ce à quoi ressemble réellement la couche ONO. Nous garderons donc à l'esprit que notre

cellule ONO numérique initiale ne représente pas idéalement la réalité, et ce malgré plusieurs tentatives afin d'obtenir un mélange plus important entre les couches.

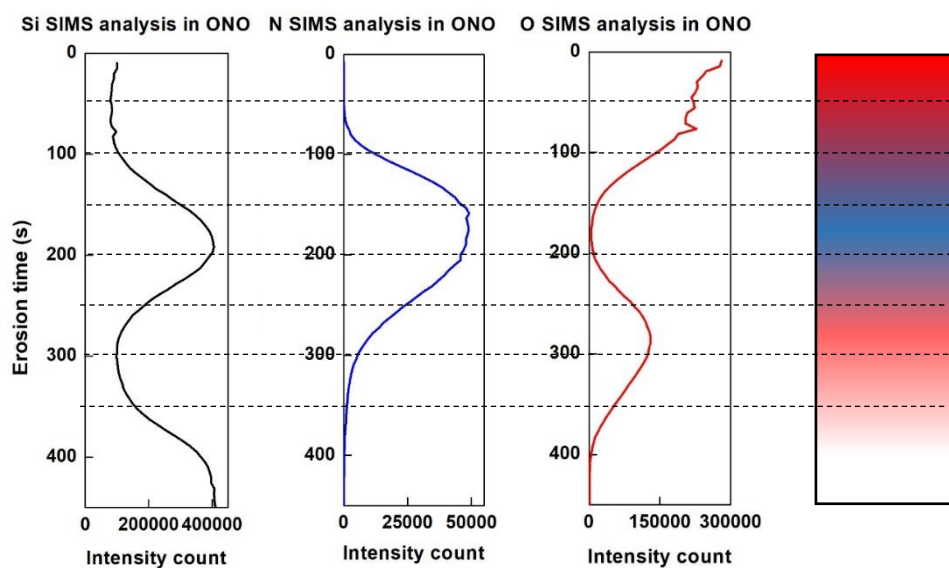


Figure 3- Profils atomiques SIMS mesurés dans la couche ONO ; De gauche à droite : Si, N, O. A droite : Représentation schématique de la couche ONO telle que décrite par les analyses SIMS ; Le rouge représente le SiO₂, le bleu le Si₃N₄, le blanc le Si, tandis que les zones intermédiaires représentent les compositions intermédiaires (tel que l'oxynitride de silicium).

6.3 Procédure et paramètres numériques

6.3.1 Paramètres de simulations

Le tableau suivant récapitule les paramètres de simulations employés pour les différentes simulations présentées dans la suite du chapitre. La détermination de ces valeurs a été déduite des précédentes simulations effectuées, sauf pour l'implantation des ions He⁺ à 150 eV, qui a demandé de nouveaux tests.

Espèce	Energie (eV)	Largeur cellule (Å)	Profondeur cellule (Å)	Runtime (ps)	Dt (fs)	Thermalisation
He ⁺	50	30 x 30	80	30	0.5 fs sur 0.5 ps puis 1 fs sur 29.5 ps	τ = 100 pendant 0.1 ps
He ⁺	100	30 x 30	80	30	0.5 fs sur 0.5 ps puis 1 fs sur 29.5 ps	τ = 100 pendant 0.1 ps
He ⁺	150	30 x 30	110	40	0.5 fs sur 0.5 ps puis 1 fs sur 29.5 ps	τ = 100 pendant 0.1 ps
H ⁺	50	30 x 30	80	1	0.05 fs sur 0.05 ps puis 0.1 fs sur 0.95 ps	τ = 100 pendant 0.1 ps
H ⁺	100	30 x 30	80	1	0.02 fs sur 0.05 ps puis 0.1 fs sur 0.95 ps	τ = 100 pendant 0.1 ps

6.4 Implantation par les ions He⁺

6.4.1 Influence de la dose ionique sur l'implantation

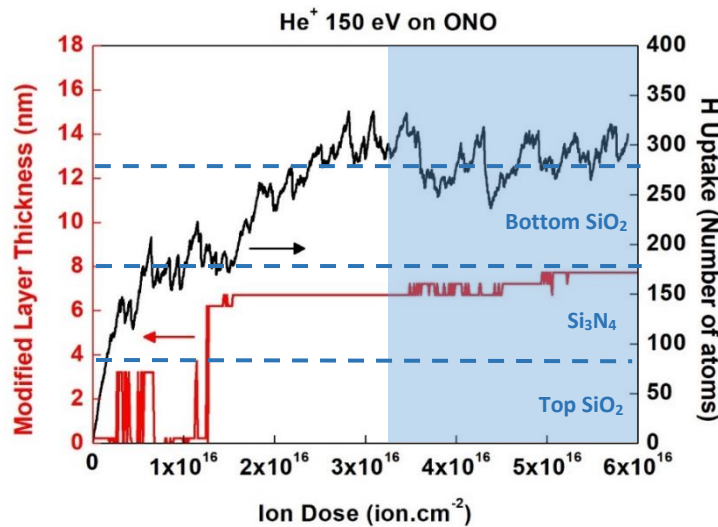


Figure 4- Implantation cumulative de l'ONO par des ions He⁺ à 150 eV : Influence de la dose ionique. En noir : Nombre d'atomes d'hélium présents dans le matériau. En rouge : Épaisseur de la couche modifiée. En bleu : état stationnaire.

Intéressons-nous dans un premier temps à l'influence de la dose ionique sur l'implantation de l'ONO par des ions He⁺. La Figure 4 représente l'épaisseur de la couche modifiée ainsi que le nombre d'atomes d'hélium dans le matériau en fonction de la dose ionique, pour une implantation d'ions He⁺ à 150 eV. On retrouve encore une fois un phénomène d'autolimitation. Ces deux quantités augmentent au début de l'implantation avant d'atteindre un état stationnaire, et ne semblent pas impactées par le fait de se trouver en présence d'une succession de couches et non d'une seule couche uniforme. Les soubresauts initiaux observés sur la courbe associée à l'épaisseur modifiée sont liés à l'algorithme utilisé pour détecter cette épaisseur. Pour rappel (voir chapitre 2), on scanne la cellule depuis le fond de cette dernière par tranche de 2Å : si on détecte un pourcentage d'atomes He présents dans la tranche dépassant une certaine valeur seuil (10% dans le graphique précédent), on considère que la profondeur à laquelle se trouve cette dernière correspond à l'épaisseur modifiée. On comprend donc aisément que la détermination numérique de cette épaisseur peut varier selon la valeur seuil choisie, ce critère étant lié à une interrogation concernant la deuxième étape du Smart-Etch : à partir de quel pourcentage d'atomes étrangers dans le matériau la vitesse de gravure du matériau implanté devient-elle suffisamment supérieure à celle du matériau non-implanté pour parler de gravure sélective ? Les données en notre possession ne nous permettant pas de répondre clairement à cette question, on peut donc remettre en question le seuil défini en Section 2.3.5 du Chapitre II (initialement fixée à 5% pour l'hélium) et on trouvera donc dans la suite de ce chapitre les annotations 10% et 5% sur les graphiques, qui correspondront au pourcentage utilisé pour la détection

de l'épaisseur modifiée, afin que le lecteur puisse se faire une idée de l'erreur potentielle sur cette dernière.

6.4.2 Structure et composition à l'état stationnaire

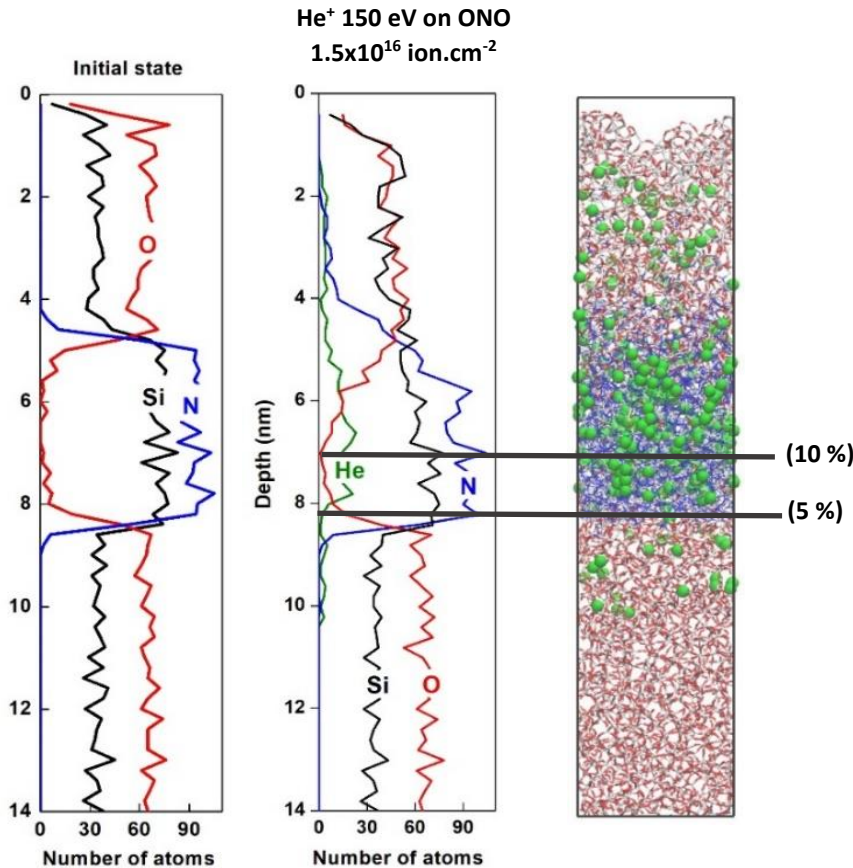


Figure 5- Structure de l'ONO avant et après implantation cumulative par des ions He⁺ à 150 eV. Profils de composition atomique (nature et nombre d'atomes en fonction de la profondeur) à l'état initial (à gauche) et à l'état stationnaire (au centre). Instantané de la cellule à l'état stationnaire (à droite). Les lignes horizontales grises montrent l'épaisseur modifiée estimée selon le critère choisi (5% ou 10%).

La Figure 5 compare la structure et à la composition de la couche ONO avant et après implantation par des ions He⁺ à 150 eV (pour une dose de 1.5×10^{16} ions.cm⁻²). Comme discuté précédemment, on constate une différence d'épaisseur modifiée selon le pourcentage seuil choisi, respectivement 7.1 nm (si 10%) et 8.3 nm (si 5%). La distribution de l'hélium à l'intérieur de la couche ONO montre que si quelques atomes He ont réussi à atteindre la couche SiO₂ inférieure, la grande majorité est stockée dans les deux couches supérieures de l'ONO. Le nombre d'atomes He stockés dans le SiO₂ supérieur est plus faible que dans le Si₃N₄ : il augmente lentement depuis la surface avant d'atteindre un maximum autour de 7 nm puis de décroître rapidement. En effet, les ions envoyés arrivant tous avec la même énergie, il est normal d'en trouver un grand nombre stocké à la même profondeur. La couche ONO implantée jusqu'à 7.1 nm contient un taux moyen en hélium de 6%, la couche de SiO₂ supérieur ayant perdu 15% de sa densité (0.0477 atomes.A⁻³ par rapport aux 0.0560 atomes.A⁻³ initiaux) et sa couche de Si₃N₄ 6% (0.1012 atomes.A⁻³ par rapport aux 0.1078 atomes.A⁻³ initiaux). La comparaison entre le profil atomique initial et celui à l'état stationnaire montre l'effet de

l'implantation sur la structure interne du matériau. Dans la partie modifiée, on observe une réorganisation des atomes de silicium : la disparition de la frontière initiale entre la couche de SiO₂ supérieure et celle de Si₃N₄ laisse apparaître un léger gradient en atomes Si depuis la surface vers le fond du matériau. Les profils de l'azote et de l'oxygène sont également perturbés/lissés au niveau de l'interface entre le SiO₂ supérieur et le Si₃N₄ : on observe une remontée d'atomes N depuis la partie supérieure du Si₃N₄ vers le SiO₂ supérieur et une migration d'atomes O vers le Si₃N₄. Par ailleurs, une pulvérisation préférentielle durant le bombardement He⁺ vient déléter l'extrême surface en atomes d'oxygène, comme présenté sur la Figure 6, qui expose la répartition des produits de gravure. Cette pulvérisation préférentielle est encore une fois due au rapport de masse entre les atomes de silicium et d'oxygène ($m_o = 15.999u < m_{Si} = 28.0855u$) dans le SiO₂ supérieur.

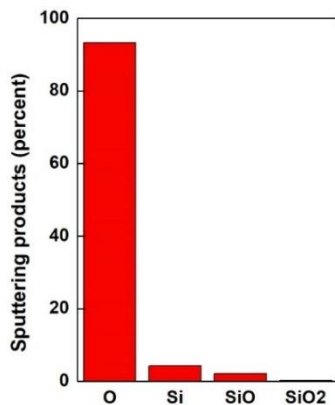


Figure 6- Implantation cumulative de l'ONO par des ions He⁺ à 150 eV :
Distribution en pourcentage des produits de pulvérisation.

La Figure 7 permet d'analyser la nature des liaisons chimiques dans le matériau, à l'état initial et à l'état stationnaire. Dans la couche ONO modifiée, on observe une diminution du nombre de liaisons Si-O dans le SiO₂ supérieur, consécutive à la pulvérisation préférentielle des atomes O décrite précédemment. Le profil des liaisons Si-N est aussi perturbé au niveau de l'interface, montrant une légère migration des liaisons Si-N depuis la partie supérieure du Si₃N₄ vers le SiO₂ supérieur, en accord avec la migration atomique décrite précédemment. Concernant les liaisons Si-Si, ces dernières fleurissent en extrême surface, phénomène déjà observé lors de l'implantation d'hélium sur une couche de SiO₂ seule (Chapitre IV, Section 4.4) et dû à la déléation en atomes d'oxygène, qui vient forcer les atomes de silicium à se lier les uns aux autres. Bien que présentes en très faible nombre à l'état initial, on observe une recrudescence de liaisons N-N, notamment aux alentours de 6 nm, profondeur à laquelle le nombre d'atomes Si a déjà commencé à diminuer alors que le nombre d'atomes N est encore égal à son niveau originel. Ce « manque » de silicium par rapport au ratio 3:4 du matériau Si₃N₄ initial explique sans doute la propension des azotes à se lier entre eux. Enfin, on détecte la création de quelques rares liaisons O-N. L'ensemble de ces réarrangements (migrations atomiques, création de nouvelles liaisons) induit une perte d'interface franche entre les matériaux SiO₂

et Si₃N₄, ainsi que la création d'une couche mixte moins dense et désorganisée, qui devrait faciliter son retrait lors de la seconde étape du Smart-Etch.

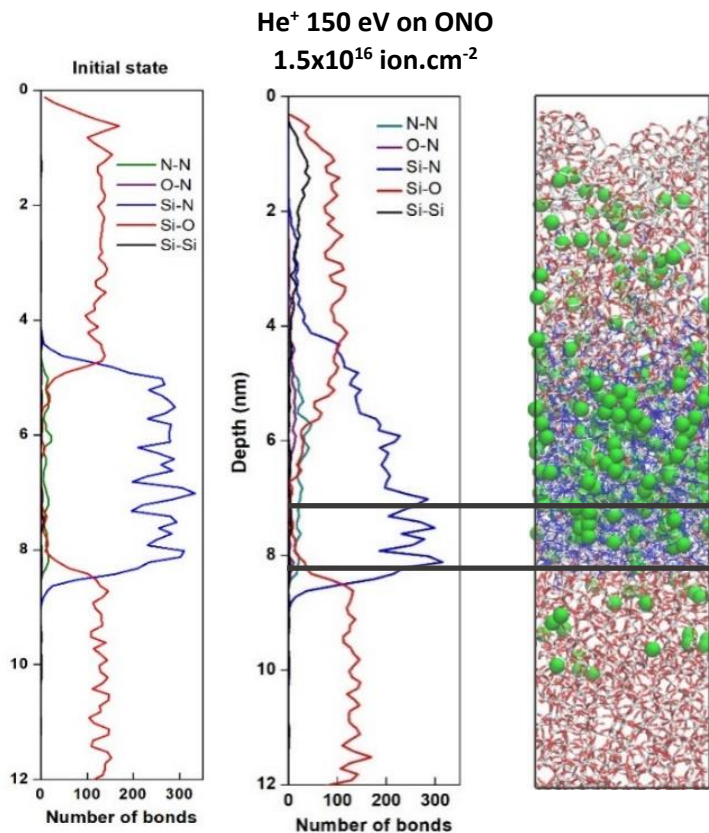


Figure 7- Structure de l'ONO avant et après implantation cumulative par des ions He⁺ à 150 eV. Profils des liaisons chimiques (nature et nombre en fonction de la profondeur) à l'état initial (à gauche) et à l'état stationnaire (au centre). Instantané de la cellule à l'état stationnaire (à droite). Les lignes horizontales grises montrent l'épaisseur modifiée estimée selon le critère choisi (5% ou 10%).

6.4.3 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée

La Figure 8 présente l'influence de l'énergie ionique sur la profondeur modifiée lors d'une implantation par des ions He⁺ dans une couche de SiO₂ seule, une couche de Si₃N₄ seule [Martirosyan 2017] et dans l'empilement de couches ONO. On observe, tel qu'attendu, que la profondeur modifiée augmente avec l'énergie ionique. On remarque aussi qu'une énergie ionique de 150 eV est tout juste suffisante pour atteindre la partie inférieure du Si₃N₄, mais pas pour modifier la couche ONO dans son intégralité. On regrette a posteriori de ne pas avoir lancé de simulations à des énergies plus élevées pour déterminer l'énergie nécessaire à cette dernière action, mais cela aurait nécessité des temps de simulations de nettement plus importants. Le point à 50 eV soulève par ailleurs une interrogation : comment se fait-il que les ions He⁺ semblent pénétrer plus profondément dans le cas de l'ONO que dans le cas d'une couche de SiO₂ seule ? Un critère de détection à 5% donnant le même résultat qu'un critère à 10%, on ne peut pas parler d'incertitude sur l'estimation de la profondeur modifiée. Après investigation, ceci pourrait être lié à un déficit de densité atomique détecté dans la cellule initiale utilisée pour nos simulations. En effet, si l'on observe la Figure 9, qui présente le nombre d'atomes total dans la cellule ONO en fonction de la profondeur, on aperçoit un déficit atomique à 4.2 nm. Cette

déplétion en atomes (d'origine inconnue mais sûrement liée à la procédure numérique viendrait combler les lacunes du matériau. Il faut donc considérer avec prudence le point associé à l'énergie ionique de 50 eV. Nous pouvons néanmoins statuer sur le fait qu'une énergie ionique supérieure à 150 eV est nécessaire afin d'implanter totalement la couche ONO.

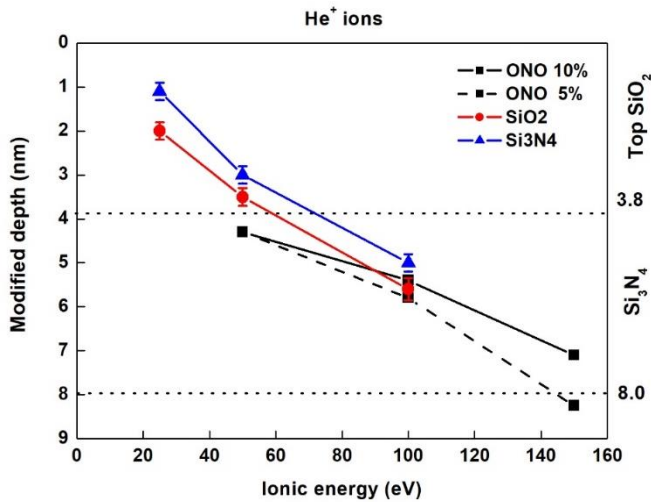


Figure 8- Profondeur modifiée lors d'un bombardement par des ions He⁺ en fonction de l'énergie ionique. Les courbes rouge et bleu représentent respectivement l'implantation dans une couche simple de SiO₂ et de Si₃N₄ [Martirosyan 2017]; Les courbes noires représentent l'implantation dans l'ONO avec un seuil de détection de 10% ou de 5%.

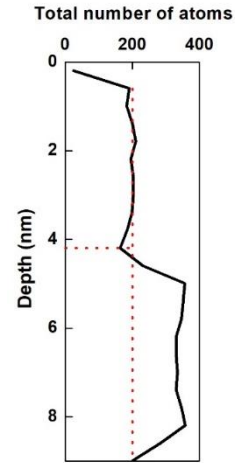


Figure 9- Nombre total d'atomes en fonction de la profondeur dans la couche ONO initiale. Les traits rouges pointillés mettent en évidence une déplétion localisée.

6.4.4 Influence de l'énergie ionique sur la pulvérisation

La pulvérisation de l'ONO est similaire à celle obtenue sur du SiO₂ pur. Dans le cas d'un bombardement par des ions He⁺ (non réactifs), seule la couche supérieure du matériau est impactée par ce phénomène. Ainsi la Figure 10, qui présente la répartition des produits pulvérisés en fonction de l'énergie ionique, ne fait jamais état d'atomes N éjectés. Cela confirme que dans la partie modifiée, la seule zone réellement déplétée en atomes est la couche de SiO₂ supérieure, les autres couches étant juste soumises à un réarrangement chimique. La zone la plus implantée, à savoir ici le Si₃N₄, ne subit pas de pulvérisation étant donné sa profondeur. Concernant la nature des produits, on retrouve sans surprise une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène qui représentent plus de 90% des produits éjectés.

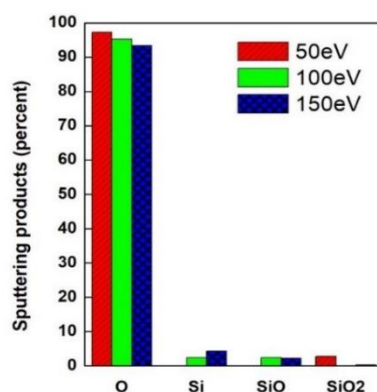


Figure 10- Répartition en pourcentage des produits issus de la pulvérisation de l'ONO par des ions He⁺ en fonction de l'énergie ionique.

6.5 Implantation par les ions H_x⁺

6.5.1 Influence de la dose ionique sur l'implantation

Passons désormais au cas des ions H_x⁺ qui, on le rappelle, s'implantent plus en profondeur que les ions He⁺ et peuvent être amenés à réagir chimiquement avec les atomes du matériau. La Figure 11 expose l'épaisseur modifiée ainsi que le nombre d'atomes d'hydrogène stockés dans le matériau en fonction de la dose ionique pour un bombardement par des ions H⁺ à 100 eV. On retrouve le schéma classique d'une implantation auto-limitée composé de deux étapes : l'augmentation de l'épaisseur modifiée allant de pair avec l'augmentation du nombre d'atomes H stockés, puis l'atteinte d'un état stationnaire où ces deux paramètres n'évoluent plus. Les fluctuations existantes sur l'épaisseur de la couche modifiée sont encore une fois liées à l'algorithme utilisée pour détecter cette dernière (voir Section 6.4.1).

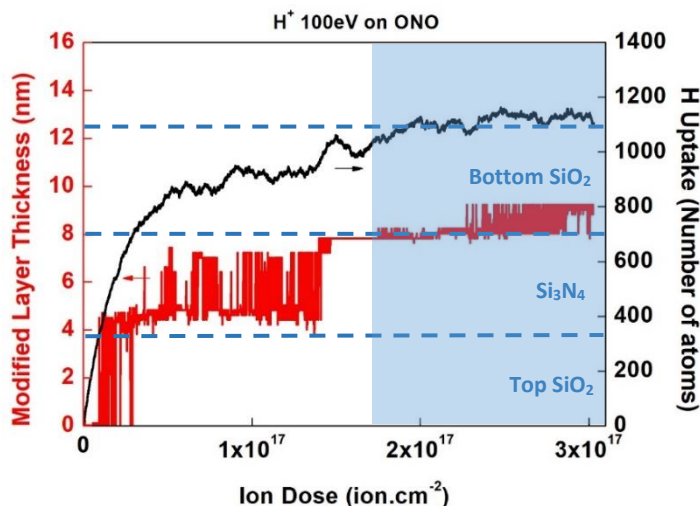


Figure 11- Implantation cumulative de l'ONO par des ions H⁺ à 100 eV : Influence de la dose ionique. En noir : Nombre d'atomes d'hydrogène présents dans le matériau. En rouge : Épaisseur de la couche modifiée. En bleu : état stationnaire.

6.5.2 Structure et composition à l'état stationnaire

Penchons-nous maintenant sur la structure et la composition de l'ONO à l'état stationnaire. La Figure 12 compare les profils de composition atomique (nombre d'atomes en fonction de la profondeur) avant et après implantation par des ions H⁺ à 100 eV. Le nombre d'atomes H implantés augmente linéairement depuis l'extrême surface (sans soubresaut particulier au passage de l'interface) jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 7.5 nm. Leur nombre chute ensuite de manière assez douce jusqu'à disparaître totalement aux alentours de 11 nm. L'épaisseur de couche modifiée est estimée à 8.8 nm pour un seuil de 20% (seuil identique à celui employé pour l'implantation d'ions H_x⁺ sur le SiO₂ et le Si₃N₄ seuls [Martirosyan 2017]). En comparaison, cette même épaisseur est estimée à 9.8 nm pour un seuil de 10%, ce qui prouve combien cette valeur est dépendante du seuil choisi. Toutefois, l'accord entre simulation et expérience obtenu sur l'implantation d'ions H_x⁺ dans le SiO₂ seul

(voir Chapitre V, Section 5.5.5) suggère que le paramètre seuil de 20% avait été correctement choisi. Dans la partie modifiée, le taux moyen en hydrogène est de 16%, la couche de SiO₂ supérieur ayant perdu 15% de sa densité (0.0475 atomes.Å⁻³ par rapport aux 0.0560 atomes.Å⁻³ initiaux) et la couche de Si₃N₄ 17% (0.0896 atomes.Å⁻³ par rapport aux 0.093 atomes.Å⁻³ initiaux). Concernant les atomes de silicium, contrairement au cas des ions He⁺ qui avaient fortement remodelé leur répartition, on retrouve ici un profil similaire avant/après implantation, avec un saut de densité toutefois moins marqué au niveau de l'interface entre le Si₃N₄ et le SiO₂ supérieur. Cette différence tient sûrement au mode d'action des deux espèces ioniques, les ions He⁺ étant responsables d'une pulvérisation et d'un réarrangement structurel (physique) plus important du fait de leur masse 4 fois plus importante. Ainsi, les ions He⁺ induisent une désorganisation structurelle importante dès l'extrême surface, quand les ions H⁺ favorisent plutôt une réorganisation chimique autour de la profondeur présentant un maximum d'atomes d'hydrogène (7.8 nm ici). On observe cependant une diminution du nombre d'atomes d'oxygène dans le SiO₂ supérieur.

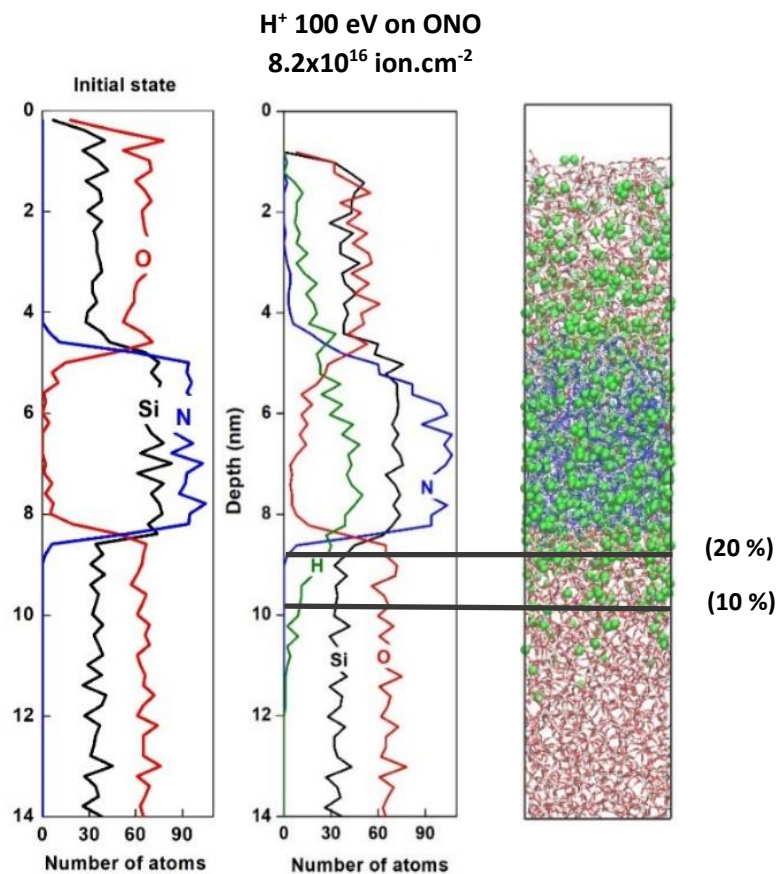


Figure 12- Structure de l'ONO avant et après implantation cumulative par des ions H⁺ à 100 eV. Profils de composition atomique (nature et nombre d'atomes en fonction de la profondeur) à l'état initial (à gauche) et à l'état stationnaire (au centre). Instantané de la cellule à l'état stationnaire (à droite). Les lignes horizontales matérialisent la profondeur modifiée selon la valeur du seuil de détection choisie.

La Figure 13, qui expose la distribution des produits de gravure dans cette simulation, explique en partie cette déplétion puisque l'intégralité des produits de gravure détectés (32% d'atomes O, 20% de radicaux OH, 41% de molécules H₂O) contiennent de l'oxygène. L'augmentation simultanée du nombre d'atomes O dans le Si₃N₄ supérieur suggère aussi une migration de l'oxygène depuis le SiO₂

supérieur vers le fond du matériau sous l'effet du bombardement. Le profil en oxygène est en revanche inchangé dans la couche de SiO₂ inférieure et on n'observe qu'un nombre extrêmement réduit d'atomes O dans la zone inférieure du Si₃N₄.

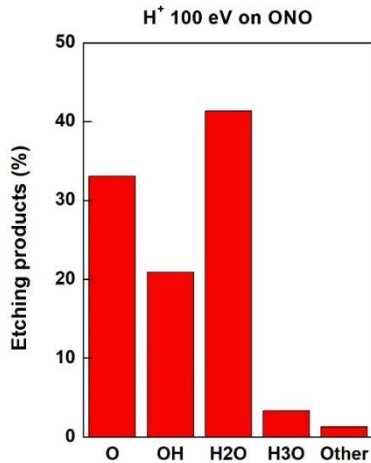


Figure 13- Implantation cumulative de l'ONO par des ions H⁺ à 100 eV : Distribution en pourcentage des produits de gravure.

La Figure 14 compare les profils des liaisons chimiques détectées dans l'ONO à l'état initial et à l'état stationnaire. La quantité de liaisons O-H croît avec la profondeur dans le SiO₂ supérieur pour atteindre un pic autour de 4.5 nm. Elle diminue ensuite dans le Si₃N₄ modifié, le nombre d'atomes d'oxygène présents dans cette partie étant plus faible, puis connaît de nouveau un pic à l'entrée du SiO₂ inférieur avant de décroître avec le nombre d'hydrogène stockés. On observe la présence de liaisons N-H uniquement dans la couche Si₃N₄ hydrogénée. De même, les liaisons Si-H se forment plus volontiers dans le Si₃N₄ modifié que dans le SiO₂, phénomène en partie dû à la stoechiométrie des matériaux et aux énergies des liaisons mises en jeu. En effet, une liaison Si-O possède une énergie de 4.82 eV [Smith 1991], ce qui est bien supérieur aux 3.34 eV de la liaison Si-H [Yin 1991] et aux 3.45 eV de la liaison Si-N [Yin 1991], la proximité de ces dernières valeurs pouvant induire une compétition dans la formation des liaisons. Le profil de ces liaisons hydrogène montre un autre phénomène intéressant : dans le Si₃N₄ modifié, bien que le nombre d'atomes O soit nettement inférieur au nombre d'atomes N et Si, la quantité de liaisons O-H demeure supérieure ou égale à celle des liaisons N-H et Si-H, suggérant une affinité chimique importante entre ces 2 espèces. Du point de vue des liaisons originelles Si-O et Si-N, les profils ne sont que peu perturbés. On observe une diminution du nombre de liaisons Si-O dans le SiO₂ supérieur, consécutive à la gravure préférentielle de l'oxygène et à la migration d'une partie des atomes O vers le Si₃N₄ modifié. Des liaisons Si-Si apparaissent aussi en extrême surface, phénomène lié à la déplétion en O et à l'impossibilité pour les atomes de silicium de trouver suffisamment d'oxygène pour former des liaisons Si-O. Concernant les liaisons Si-N, leur profil tend à s'éroder au niveau de l'interface entre le SiO₂ supérieur et le Si₃N₄, mais ce phénomène demeure limité. Enfin, on perçoit une très légère recrudescence de liaisons N-N dans le Si₃N₄ modifié. Pour conclure, contrairement aux ions He⁺ (plus lourds et inertes) qui induisaient une désorganisation

structurale importante (profils atomiques et liaisons originelles du matériau fortement perturbés avec disparition des interfaces), les ions H⁺ (plus légers et réactifs) favorisent une réorganisation chimique importante mais des changements structurels plus limités. L'importante hydrogénation (16%), la baisse de densité atomique (-15% à -17%) et la création de nombreuses liaisons O-H, N-H et Si-H dans l'ONO modifié contribuent à la création d'une couche mixte moins dense et fortement réactive, qui devrait faciliter son retrait lors de la seconde étape du Smart-Etch.

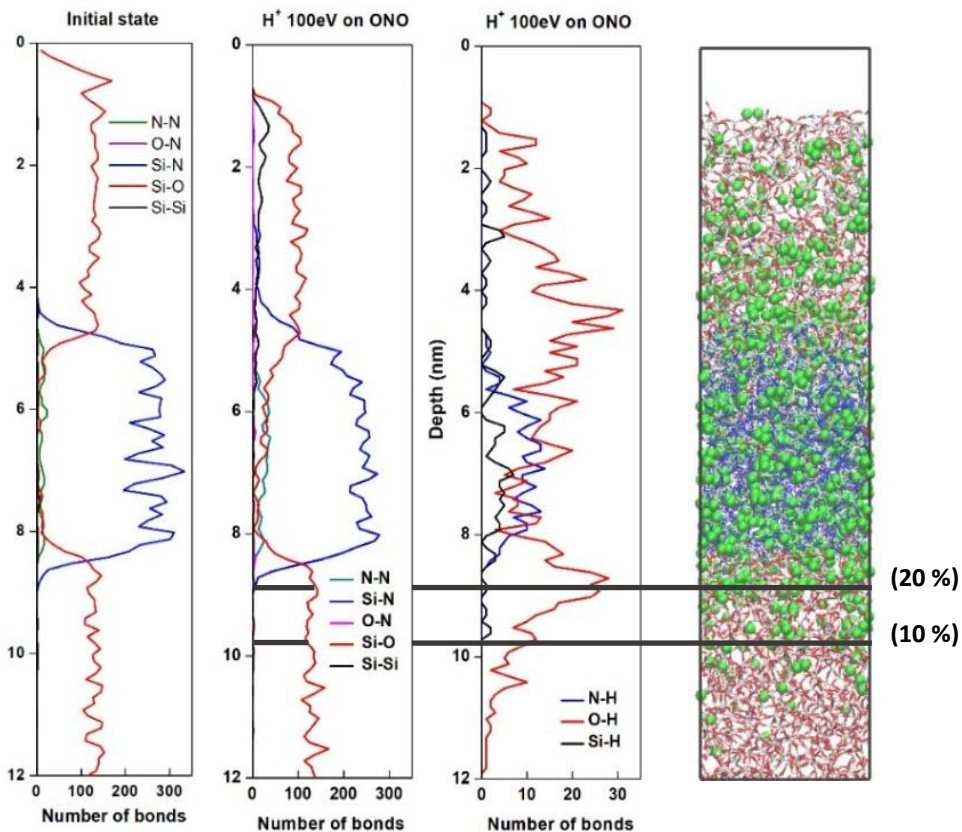


Figure 14- Structure de l'ONO avant et après implantation cumulative par des ions H⁺ à 100 eV. Profils des liaisons chimiques (nature et nombre en fonction de la profondeur) à l'état initial (à gauche) et à l'état stationnaire (au centre). Instantané de la cellule à l'état stationnaire (à droite). Les lignes horizontales grises montrent l'épaisseur modifiée estimée selon le critère choisi (10% ou 20%).

6.5.3 Influence de l'énergie ionique sur la profondeur d'implantation

La Figure 15 présente la profondeur modifiée (calculée avec un seuil de 20% et 10%) en fonction de l'énergie ionique pour un bombardement d'ions H⁺ dans une couche de SiO₂ seule, de Si₃N₄ seule [Martirosyan 2017] et dans l'empilement de couches ONO. Si l'on prend en compte l'incertitude liée au seuil de détection de la couche modifiée, on obtient une profondeur modifiée sensiblement égale (7.5 nm) entre une implantation à 50 eV dans du SiO₂ simple et dans la couche ONO. Cela peut s'expliquer par le fait que les premiers 3.8 nm de l'ONO sont composés de SiO₂ et que la partie supérieure de ce qu'on appelait initialement le Si₃N₄ est désormais « contaminée » avec un certain nombre d'atomes d'oxygène et d'hydrogène, qui viennent changer la stœchiométrie et baisser localement la densité de cet oxynitride de silicium hydrogéné. Dès lors, il paraît possible que les ions

se comportent de manière similaire à des ions impactant une couche de SiO_2 . Concernant l'implantation à 100 eV, la profondeur d'ONO modifiée (9 nm) est en revanche inférieure à la profondeur modifiée dans du SiO_2 simple (11.5 nm). En effet, les ions H^+ devant traverser l'intégralité de la couche de Si_3N_4 , ils finissent par subir l'effet du pouvoir d'arrêt de cette couche, qui est supérieur à celui du SiO_2 . Quantitativement, la profondeur modifiée par des ions H^+ à 100 eV (9 nm) est nettement supérieure à celle modifiée par des ions He^+ à 100 eV (5.5 nm). Cette énergie demeure malheureusement insuffisante pour implanter l'intégralité de la couche ONO.

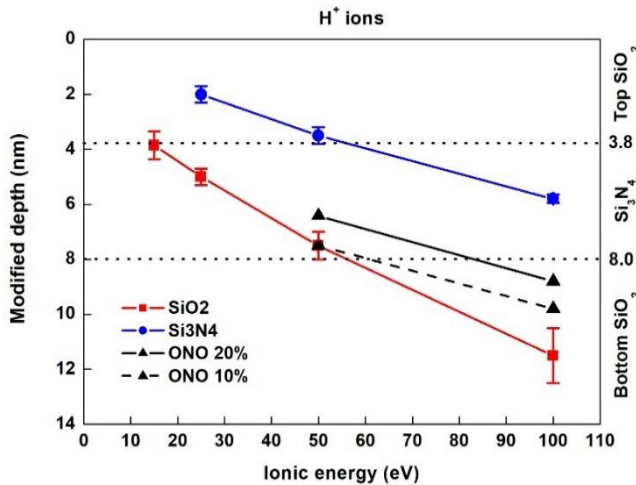


Figure 15- Profondeur modifiée en fonction de l'énergie ionique pour un bombardement d'ions H^+ . Les courbes rouge et bleu représentent respectivement l'implantation dans une couche simple de SiO_2 et de Si_3N_4 [Martirosyan 2017]. Les courbes noires représentent l'implantation dans l'ONO avec un seuil de détection de 20% et 10%. Des indications permettant de relier ces profondeurs avec l'épaisseur des couches de l'ONO sont présentes à droite.

6.5.4 Influence de l'énergie ionique sur la gravure

Enfin, évoquons ici rapidement l'influence de l'énergie ionique sur la gravure/pulvérisation de l'ONO. La Figure 16, qui expose la distribution des produits de gravure en fonction de l'énergie ionique (50 eV et 100 eV), confirme que plus l'énergie diminue plus on aura tendance à former des produits volatils saturés (jusqu'à 60% d' H_2O à 50 eV), tandis que le nombre de produits pulvérisés (atomes O seuls et radicaux OH insaturés) augmente lorsque l'énergie augmente. Sans surprise, on retrouve ici le même comportement que pour l'implantation d'une couche de SiO_2 seule (voir chapitre V, Section 5.5.2). Concernant les valeurs du taux de gravure en fonction de l'énergie ionique, présentées dans la Figure 17, elles augmentent avec l'énergie ionique mais demeurent faibles ($< 2 \cdot 10^{-2}$ atomes/ion). Le fait de retrouver les mêmes comportements que lors de l'implantation d'une couche SiO_2 seule confirme que malgré l'implantation en profondeur des atomes d'hydrogène, les mécanismes réactionnels à l'origine de la gravure/pulvérisation se déroulent en surface, dans la couche mixte réactive SiOH_x générée par le bombardement ionique.

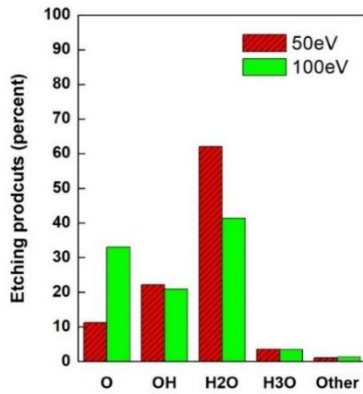


Figure 16- Répartition en pourcentage des produits issus de la pulvérisation de l'ONO par des ions H⁺ en fonction de l'énergie ionique.

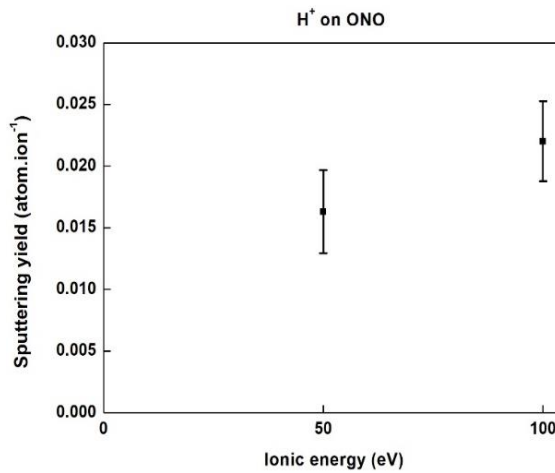


Figure 17-Taux de gravure en fonction de l'énergie ionique lors d'un bombardement d'ions H⁺ sur la couche ONO.

6.6 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié l'implantation de l'empilement ONO (constitué de 3 couches : SiO₂ supérieur de 3.8 nm, Si₃N₄ intermédiaire de 4.2 nm, SiO₂ inférieur de 4.4 nm) par des ions He⁺ et H⁺ de faible énergie (25 eV à 150 eV). Nous avons tout d'abord rencontré des difficultés à générer « numériquement » une couche ONO aux caractéristiques proches du matériau réel, et avons mis en évidence deux défauts : une interface trop franche entre les différentes couches de l'ONO par rapport à celles détectées par analyse SIMS, mais aussi une légère déplétion en atomes au niveau de la jonction entre le SiO₂ supérieur et le Si₃N₄, qui aura pu entraîner un léger biais dans nos prédictions quantitatives. Comme attendu, l'implantation de l'ONO par les ions hélium/hydrogène s'avère auto-limitée, la profondeur modifiée et le nombre d'atomes implantés atteignant un état stationnaire au-delà d'une certaine dose ionique. L'étude de la structure et de la composition de l'ONO modifié à l'état stationnaire a mis en évidence des modifications différentes dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène, dues à la nature (inerte ou chimique) et à la masse de ces deux espèces ioniques. Les ions He⁺ (inertes et 4 fois plus lourds que les ions H⁺) induisent une pulvérisation et une désorganisation structurelle importante du matériau. A 150 eV, les profils de composition atomique (Si, O, N) et des liaisons (Si-O, Si-N) originelles du matériau sont fortement perturbés, avec une perte totale de l'interface entre le SiO₂ supérieur et le Si₃N₄. Une déplétion importante en atomes d'oxygène est observée dans le SiO₂ supérieur, en partie due à la pulvérisation préférentielle de ces derniers en extrême surface et à des phénomènes de migration atomiques (O, N) à l'interface entre les deux couches SiO₂/Si₃N₄. A 150 eV, cette couche modifiée atteint une profondeur de 7.1 nm : elle contient un taux moyen d'hélium de 6%, le SiO₂ supérieur ayant perdu 15% de sa densité initiale et le Si₃N₄ 6%. L'ensemble de ces

réarrangements structurels (migrations atomiques, création de nouvelles liaisons Si-Si ou N-N, perte d'interface franche entre les matériaux SiO₂/Si₃N₄) conduit à la création d'une couche mixte moins dense et désorganisée, plus aisément retirée lors de la seconde étape du Smart-Etch. Cette étude nous aura aussi donné l'occasion de nous interroger sur le seuil de détection choisi pour définir la profondeur modifiée (initialement fixé à 10% d'atomes étrangers dans la strate la plus basse dans le cas de l'hélium). En passant ce critère à 5%, on obtient une couche modifiée d'une profondeur de 8.3 nm (contre 7.1 nm à 10%), qui souligne l'incertitude existante sur les profondeurs estimées. Quantitativement, nous avons conclu qu'une énergie ionique supérieure à 150 eV était nécessaire afin d'implanter totalement la couche ONO avec des ions He⁺, sans pouvoir malheureusement déterminer cette énergie, faute de simulations effectuées à plus haute énergie. Dans le cas d'un bombardement par des ions hydrogène, les mécanismes de modification diffèrent. Les ions H⁺ (plus légers que les ions He⁺ et réactifs) favorisent une réorganisation chimique importante mais des changements structurels plus limités. Les profils de composition atomique (Si, O, N) et des liaisons (Si-O, Si-N) originelles de l'ONO sont peu perturbés, malgré quelques phénomènes de migration atomique (O, N) au niveau des interfaces et une gravure préférentielle de l'oxygène en surface. On retrouve une implantation étendue des atomes d'hydrogène présents dans l'ensemble des couches modifiées. A 100 eV, la couche ONO est modifiée jusqu'à 8.8 nm : elle contient un taux moyen d'hydrogène de 16%, le SiO₂ supérieur ayant perdu 15% de sa densité initiale et la couche de Si₃N₄ 17%. Cette hydrogénation et cette baisse de densité atomique, tout comme la création de nombreuses liaisons O-H, N-H et Si-H dans l'ONO modifié, contribuent à la création d'une couche mixte moins dense et fortement réactive, qui facilite son retrait lors de la seconde étape du Smart-Etch. Quantitativement, des ions H⁺ à 100 eV modifient une épaisseur d'ONO (9 nm) nettement supérieure à celle modifiée par des ions He⁺ à 100 eV (5.5 nm). Cette énergie permet d'atteindre la couche inférieure de SiO₂ mais demeure insuffisante pour implanter l'intégralité de la couche ONO en une seule étape. Par ailleurs, les profondeurs annoncées par ces simulations doivent être considérées avec recul dans le cas d'un procédé réel, car nous savons que les ions majoritaires dans les plasmas ICP H₂ sont a priori les ions H₃⁺ et non les ions H⁺. Nous avons cependant dû nous cantonner à étudier l'implantation d'ions H⁺ (ces derniers s'implantant plus profondément que les ions H₃⁺ pour une même énergie) en raison des temps de calcul impliqués et faute de temps nécessaire en fin de thèse.

RÉFÉRENCES

[Balland 1999] Balland B., Glachant A., « Silica, silicon nitride and oxynitride thin films: An overview of fabrication techniques, properties and applications », *Instabilities in Silicon Devices*, 1999, vol. 3, p. 3-144

[Ippolito 2011] Ippolito M., Meloni S., « Atomistic structure of amorphous silicon nitride from classical molecular dynamics simulations », *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 16, p. 165209

[Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017

[Pasternak 2018] Pasternak L., Paz Y., « Low-temperature direct bonding of silicon nitride to glass », *RSC advances*, 2018, vol. 8, no 4, p. 2161-2172

[Schalch 1988] Schalch D., Scharmann A., Wolfrat R., « Hydrogen ion-implanted silicon nitride and silicon oxynitride films », *Physica Status Solidi. A, Applied Research*, 1988, vol. 105, no 2, p. K81-K86

[Smith 1991] Smith F. W., Yin Z., « Free energy model for bonding in a-Si alloys », *Journal of non-crystalline solids*, 1991, vol. 137, p. 871-874

[Yin 1991] Yin Z., Smith F. W., « Free-energy model for bonding in amorphous covalent alloys », *Physical Review B*, 1991, vol. 43, no 5, p. 4507

Chapitre 7

Conclusion générale

Dans ce dernier chapitre, nous allons tenter de compiler l'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit puis d'en tirer une conclusion générale. Le but de cette thèse était d'étudier, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire (MD), un procédé d'implantation par différents ions légers (He^+ et H_x^+) dans la couche ONO (empilement tri-couches $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$) des mémoires Flash. Ce procédé d'implantation constitue la première étape d'un procédé plus large appelé Smart-Etch, qui vise à obtenir une gravure anisotrope de précision nanométrique. Cette approche alternative, en rupture avec les méthodes conventionnelles de gravure plasma, repose sur deux étapes autolimitées découplant l'action des ions et des radicaux. Elle consiste, lors d'une première étape, à exposer et modifier le matériau à graver dans des plasmas ICP ou CCP d'hydrogène ou d'hélium, puis, dans une seconde étape, à retirer le matériau transformé de manière purement chimique, par voie humide (HF) ou par exposition à des réactifs gazeux. Afin d'améliorer le contrôle de la gravure du diélectrique fin ONO, le procédé Smart-Etch a été envisagé ici sous deux formes : une suite d'implantations et de retraits, couche après couche, ou une implantation des trois couches de l'ONO en une seule et même étape. On précise que la solution pratique à ce procédé ONO et les conditions opératoires associées seront discutées dans un paragraphe dédié.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur l'implantation d'une couche amorphe de SiO_2 par des ions He^+ de faible énergie (25 eV à 100 eV), ces derniers étant inertes chimiquement car issus d'un gaz noble et possédant une masse 4 plus importante que les ions H_x^+ . Dans cette première étude, nous avons tout d'abord montré que l'implantation ionique était autolimitée, le nombre d'atomes d'hélium stockés dans le matériau et l'épaisseur de la couche modifiée augmentant avec la dose ionique avant de saturer et atteindre un état stationnaire. L'analyse du SiO_2 à l'état stationnaire a permis de caractériser les modifications induites par le bombardement : une implantation d'hélium étendue en profondeur, une baisse de 15% de la densité atomique dans la couche implantée (à 100 eV), une déplétion en atomes d'oxygène pulvérisés préférentiellement du fait de leur masse, ainsi que la rupture consécutive de liaisons Si-O (4.8 eV) et l'apparition de liaisons Si-Si (2.6 eV) en surface, ces modifications expliquant pourquoi la gravure de la couche implantée est

facilité lors de la seconde étape du Smart-Etch. La pulvérisation du matériau est quant à elle très faible, ce qui s'inscrit aussi dans l'idée du procédé. Des mesures expérimentales ont permis d'estimer l'épaisseur modifiée pour trois énergies ioniques ≤ 100 eV, et d'établir une sélectivité entre couche modifiée et couche non-modifiée au retrait HF comprise entre 4 et 7 (seconde étape du Smart-Etch). Les prédictions quantitatives de nos simulations ont également été validées par ces expériences. Enfin, nous avons analysé l'effet de l'angle d'incidence afin d'étudier notamment l'impact d'ions déviant très légèrement de la trajectoire normale sur les flancs d'un motif composé de SiO_2 . Fort heureusement, ces travaux se sont conclus par le fait que les phénomènes de réflexion/pulvérisation observés à incidence rasante ne devraient pas avoir d'importance importante sur le procédé Smart-Etch, du fait du faible nombre d'ions implantés dans les flancs, de la faible énergie des produits pulvérisés depuis les flancs, et de l'autolimitation de l'implantation.

Dans une seconde partie, nous sommes restés sur l'étude d'une couche de SiO_2 seule mais cette fois-ci soumise à un bombardement d'ions H_x^+ de faible énergie (15 eV à 100 eV). Là encore nous avons observé la même évolution dynamique avec l'établissement d'un état stationnaire consécutif au phénomène d'autolimitation. Concernant la modification structurale et chimique apportée à la couche modifiée, nous avons observé des atomes d'hydrogène implantés selon une distribution en cloche non symétrique, la grande majorité des atomes se trouvant en bas de la couche modifiée, le haut de la cellule en étant presque dénué. Par ailleurs, nous avons pu observer une déplétion en atomes d'oxygène, corrélée au fait que la quasi-intégralité des produits de gravure contient de l'oxygène (30% d'atomes O seuls ou de radicaux OH, plus de 60% de molécules H_2O volatiles) et que seulement 1% contient du Silicium. Concernant les liaisons, la déplétion surfacique en liaisons Si-O et la présence de liaisons O-H dans le matériau était une bonne nouvelle pour la deuxième étape du procédé Smart-Etch, puisque le mécanisme de dissolution du SiO_2 dans le HF débute par une étape limitante [Knotter 2000] qui repose justement sur l'existence de groupements Si-OH. Un point intéressant ressorti durant cette étude est le comportement unique des atomes d'hydrogène dans la gravure du SiO_2 . En effet, il est apparu que le rendement de pulvérisation associé aux ions H^+ était minime du fait de leur faible masse, mais que ces derniers pouvaient engendrer à faible énergie une gravure chimique dans la couche réactive SiOH_x créée en surface, ce phénomène restant cependant faible en termes de rendement. Nous avons par ailleurs pu comparer l'implantation avec trois espèces ioniques différentes (H^+ , H_2^+ , H_3^+) pour nous rendre compte que, du fait de la fragmentation des ions moléculaires à l'impact sur la surface, leur profondeur d'implantation était réduite (\sim divisée par leur atomicité) à énergie incidente égale. Concernant les mesures expérimentales, nous avons encore une fois eu la satisfaction d'obtenir un très bon accord avec les prédictions MD en termes de précision de la profondeur modifiée en fonction de l'énergie déployée. Ce sont néanmoins les résultats issus des

simulations d'implantation d'ions H_3^+ (et non H^+) qui correspondent le mieux aux données expérimentales, suggérant que ces ions sont majoritaires dans les plasmas ICP H_2 considérés. Concernant l'effet de l'angle d'incidence, l'étude de l'impact des ions H^+ à angle rasant sur les flancs d'un motif n'a permis de détecter que peu de produits gravés (molécules H_2O et radicaux OH) ainsi qu'une implantation d'atomes H dans le matériau bien moindre qu'à angle normal. De plus, si des molécules d'eau quittent bien les flancs, elles le font avec des énergies faibles et nous avons donc conclu que nous n'avons pas à craindre de phénomène de micro-trenching au pied des parois.

Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la couche ONO (empilement $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$) et l'avons soumise au bombardement d'ions He^+ et H^+ de faible énergie (15 eV à 150 eV). Dans les deux cas, nous avons pu encore une fois observer une implantation autolimitée indispensable au Smart-Etch. A l'état stationnaire, on remarque toutefois des différences marquées au niveau de l'impact du bombardement sur la structure et la composition chimique de l'empilement, particulièrement au niveau des interfaces. L'implantation des ions He^+ (inertes et 4 fois plus lourds que les ions H^+) conduit à un véritable réarrangement structurel des deux couches supérieures, avec notamment un phénomène de migration des atomes d'oxygène et d'azote conduisant à une perte totale d'interface franche entre les deux couches SiO_2/Si_3N_4 . Concernant les ions H^+ (réactifs mais 4 fois plus légers que les ions He^+), la désorganisation structurelle induite est moins marquée mais on observe une modification chimique importante, caractérisée par une forte hydrogénation et la création de nombreuses liaisons O-H, N-H et Si-H dans l'ONO modifié. Dans le cas des ions He^+ comme des ions H^+ , on assiste à une baisse du nombre d'atomes d'oxygène et des liaisons Si-O en surface, corrélée à une gravure préférentielle de ces atomes. D'une manière générale, les principales modifications apportées à l'ONO sont les suivantes : Pour les He^+ à 150 eV, la couche modifiée atteint une épaisseur de 7.7 nm avec un taux moyen en hélium de 6%, une perte de 15% de la densité du SiO_2 supérieur et de 6% pour le Si_3N_4 ; Pour les ions H^+ à 100 eV, l'épaisseur modifiée atteint 8.8 nm avec un taux moyen en hydrogène de 16%, une perte de 15% de la densité du SiO_2 supérieur et de 17% pour le Si_3N_4 . Ainsi, même si l'on regrette de n'avoir pu déterminer l'énergie ionique nécessaire à l'implantation de l'ensemble des trois couches (les énergies déployées ici étant trop faibles), on peut quand même se prononcer sur le fait que les modifications induites (création de couches mixtes moins denses, déstructurées ou fortement réactives) semblent suffisantes pour annoncer un retrait sélectif durant la 2^{ème} étape du Smart-Etch.

Concernant le procédé Smart-Etch appliqué à l'ONO et en compilant les différents résultats présentés précédemment, on peut conclure qu'il existe plusieurs manières de procéder. Premièrement, une implantation par des ions He^+ générés dans un plasma ICP/CCP d'hélium, couche

après couche. Cette solution requiert environ 58 eV pour implanter d'un seul coup les 3.8 nm de SiO₂ supérieur ; environ 78 eV pour implanter d'un seul coup les 4.2 nm de Si₃N₄ [Martirosyan 2017] ; environ 71 eV pour implanter d'un seul coup les 4.4 nm du SiO₂ inférieur. La sélectivité entre couche modifiée et couche non-modifiée au retrait HF est alors comprise entre 4 et 7 pour le SiO₂ ce qui, sans que cela soit un résultat exceptionnel, permet tout de même d'envisager le Smart-Etch. Concernant l'implantation de l'empilement tri-couches en une seule étape, nos simulations tendent à prouver que le procédé en lui-même est envisageable, du fait des fortes modifications structurelles apportées au matériau. Toutefois, concernant sa mise en pratique, on peut juste dire qu'il faudra employer une énergie supérieure à 150 eV, mais cette énergie exacte reste à définir. Une autre solution est d'utiliser un plasma ICP/CCP d'hydrogène. Dans une gamme de pression où les ions majoritaires sont des ions H₃⁺, on préconise une première étape à 32 eV pour implanter la première couche de SiO₂ ; deux étapes à 35 eV pour venir implanter/graver la couche intermédiaire de Si₃N₄ en deux fois [Martirosyan 2017] ; une dernière étape à 44 eV pour implanter le SiO₂ inférieur. Concernant l'implantation de l'empilement tri-couches en une seule étape, les fortes modifications chimiques apportées à l'ONO par les ions H⁺ étant similaires à celles apportées aux couches seules, le Smart-Etch semble bien applicable. Toutefois, nous sommes malheureusement dans l'incapacité de donner l'énergie ionique requise pour une telle implantation, d'autant que les simulations effectuées ici l'ont été pour des ions H⁺ et non des ions H₃⁺, a priori majoritaires dans les plasmas H₂ considérés. Très grossièrement, on peut supposer qu'une énergie supérieure à 300 eV (si on estime que les ions H⁺ pénètrent trois fois plus profondément que les ions H₃⁺ à énergie égale) serait nécessaire pour implanter la couche ONO complète, mais une telle mise à l'échelle H⁺ ↔ H₃⁺ n'étant pas rigoureuse, nous préférons ne pas nous avancer sur ce résultat. En revanche, une série de simulations MD statistiques, plus rapides et capables de prédire une profondeur d'implantation moyenne sur matériau vierge, permettrait sans doute d'en donner une estimation fiable (voir chapitres 4 et 5).

Enfin, tentons ici une analyse critique sur la méthode de simulation employée dans cette thèse, à savoir la dynamique moléculaire appliquée aux ions légers, comme outil pour répondre à une problématique industrielle. En effet, cette thèse est aussi une bonne occasion d'évaluer les forces et les faiblesses de cette technique numérique. Premièrement, on peut parler de ses prédictions quantitatives, et force est de constater que ces dernières sont en bon accord avec l'expérience, en termes de précision sur la profondeur modifiée lors de l'implantation d'ions He⁺ et H_x⁺ sur le SiO₂. Nous avons notamment pu comparer les prédictions MD avec des données issues du logiciel SRIM et le résultat est sans appel lorsqu'on les compare avec l'expérience : les données issues de la dynamique moléculaire correspondent parfaitement aux mesures expérimentales ce qui n'est pas le cas de SRIM. On ne peut toutefois pas évaluer la précision sur la couche ONO complète car nos simulations n'ont

pas permis d'établir une valeur d'énergie idéale dans ce cas, et car nous n'avons surtout pas eu le temps d'effectuer les expériences qui auraient permis de valider ces prédictions. Cette étude de l'implantation de l'ONO en une seule et même étape nous amène à nous pencher sur l'un des points limitants de la dynamique moléculaire appliquée aux ions légers : le temps de calcul. En effet, les simulations cumulatives effectuées durant cette thèse prennent toutes un certain temps de calcul si l'on souhaite atteindre un état stationnaire, allant de quelques jours pour l'hélium à plus d'un mois dans le cas le plus énergétique pour l'hydrogène. Comme ce temps de calcul est directement lié à la vitesse de la particule la plus rapide du système et donc à la masse et à l'énergie ionique, on comprend qu'appliquée aux ions légers, une augmentation de l'énergie ionique induit un temps de calcul qui devient rapidement problématique si l'on désire obtenir des résultats rapidement. C'est notamment ce temps de calcul qui nous a freinés dans le lancement de simulations à des énergies plus importantes lors de l'étude de l'ONO complète. Ainsi, pour conclure cette thèse, on formulera l'avis personnel suivant : la dynamique moléculaire appliquée aux interactions entre ions légers et matériaux est un formidable outil en ce qui concerne la précision et peut être utilisée de manière efficace, même pour l'industrie, dès lors qu'on se situe à de faibles énergies (< 100 eV). On précise que cette spécificité est liée à la masse des ions employés ici, et que la dynamique moléculaire peut être utilisée à plus haute énergie dès lors qu'on étudie des systèmes composés d'atomes plus lourds. Par ailleurs, le point positif majeur de la dynamique moléculaire par rapport aux outils d'analyse de surface classique (XPS, MEB, AFM, ...) se situe ici dans sa capacité à pouvoir « observer » l'hydrogène dans les matériaux : elle devrait donc être privilégiée (de même que des techniques encore plus précises, mais encore plus chronophages, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité) lorsqu'il s'agit d'étudier un mécanisme impliquant l'hydrogène. En dernier lieu, on tient à préciser que ce dernier paragraphe est basé sur notre ressenti vis-à-vis de l'utilisation d'un code de dynamique moléculaire donné, à un instant t , et que l'ensemble des technologies liées à la dynamique moléculaire ne pouvant qu'évoluer, nous sommes convaincus que cette technique sera de plus en plus accessible, efficace et utilisée pour l'étude des interactions plasma/surface.

RÉFÉRENCES

[Knotter 2000] Knotter D. M., « Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions », *Journal of the American Chemical Society*, 2000, vol. 122, no 18, p. 4345-4351

[Martirosyan 2017] Martirosyan V., « Atomistic simulations of H₂ and He plasmas modification of Si and Si₃N₄ thin-films materials for advanced etch processes », 2017