

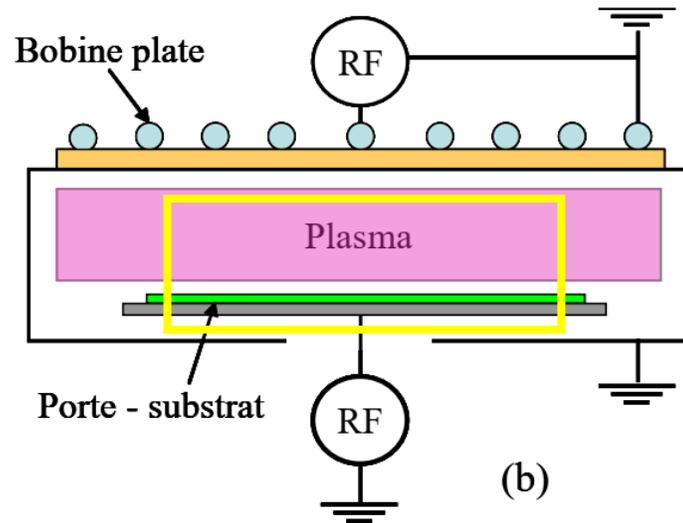


## **Etude des interactions plasma-surface par dynamique moléculaire : quels apports pour la modélisation des plasmas froids ?**

Emilie Despiau-Pujo

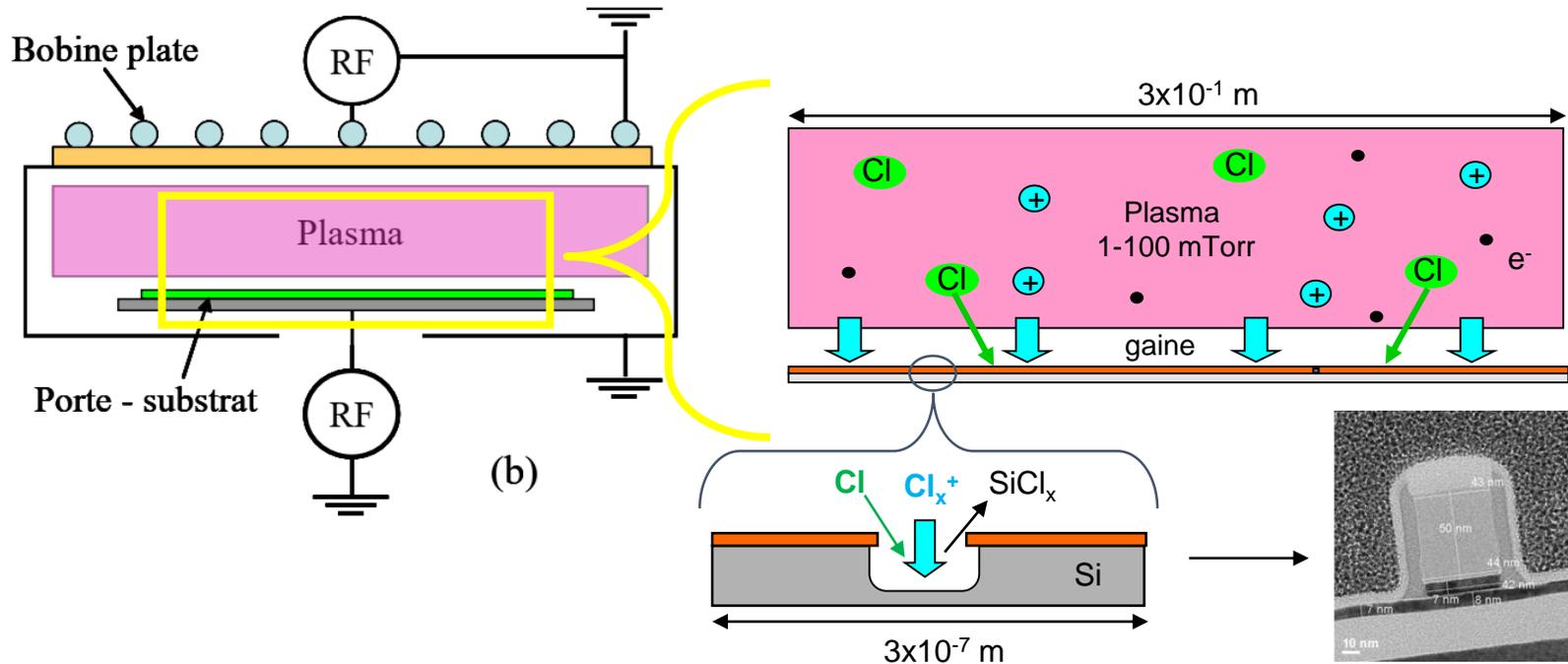
Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM)  
Université Grenoble Alpes/CNRS, Grenoble, France

Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP  $\text{Cl}_2$  basse pression





## Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP Cl<sub>2</sub> basse pression



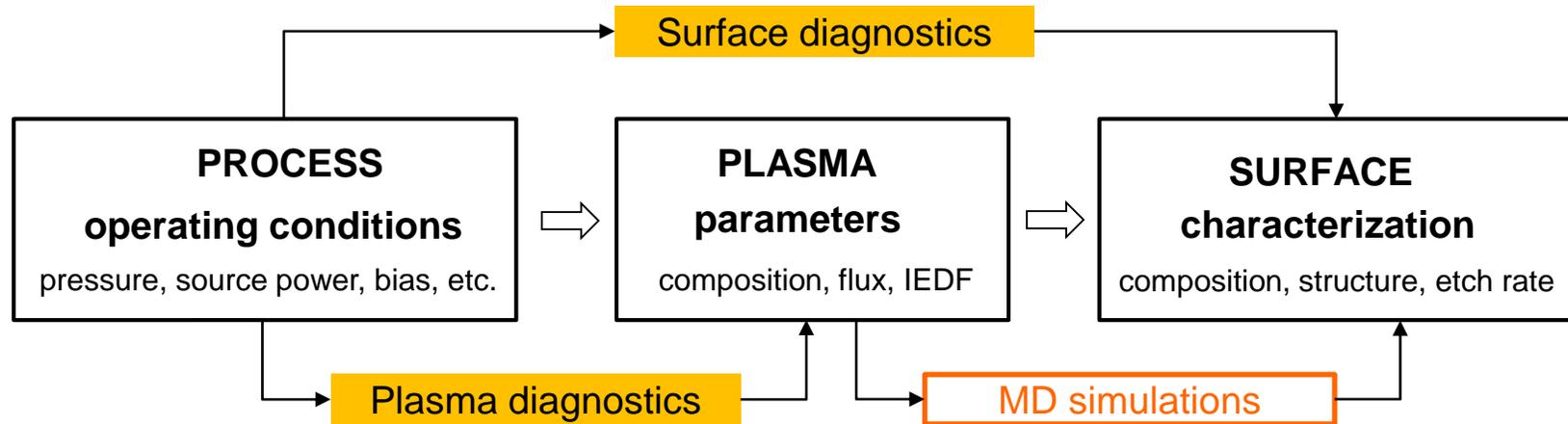
Reactive Ion Etching (RIE)  
 =  
 energetic **ion** bombardment  
 +  
 chemical attack by **reactive radicals**  
 +  
 [formation of passivation layers]

+ surface recombination/chimisorption/physisorption/diffusion, électrons, photons...

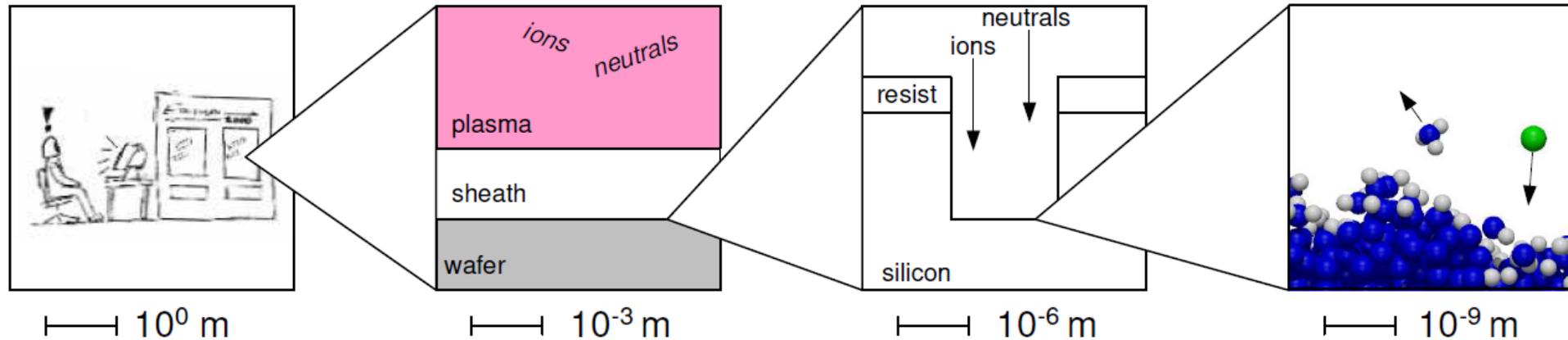
→ synergistic processes difficult to identify and control :

- parameter space (nature, energies and fluxes of plasma species, etc.) to explore is huge
- experimental analysis of plasma-surface interaction in situ and in real time is difficult

⇒ difficult to optimize a given process without a good understanding of the impact of the operating conditions on the plasma parameters and, in turn, on the etching characteristics



⇒ difficult to optimize a given process without a good understanding of the impact of the operating conditions on the plasma parameters and, in turn, on the etching characteristics



## Classical molecular dynamics :

- Provide a microscopic overview of reactions processes at the **atomic scale**
- Allow to study **elementary surface processes** difficult to probe experimentally
- Understand the impact of given parameters (nature, flux, energy of plasma species) on the **macroscopic modification** of **exposed materials**

**Goal** : simulate the **motion of N interacting particles** (temporal evolution of positions  $\vec{r}_i$  and velocities  $\vec{v}_i$ ) through the integration of Newton equations, using interatomic potentials that can account for **bond breaking and bond formation**

## Principles

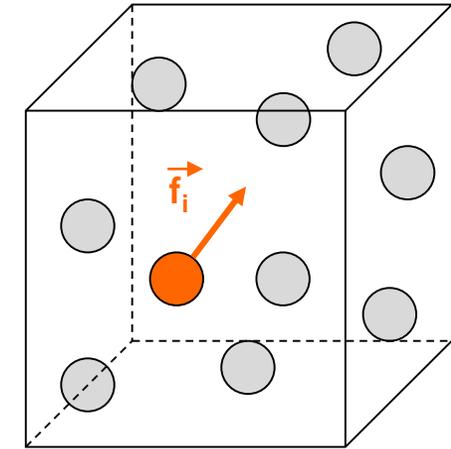
- **classical** description of atomic motion
- description of the e- structure based on semi-empirical **many-body potentials**

At each timestep, for each atom i in the system :

$$f_i = m_i \ddot{r}_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial r_i}\right)$$

$$U(r_1, r_2, \dots) = \sum_{i < j} U_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

- **statistical mechanics** to retrieve information about macroscopic quantities

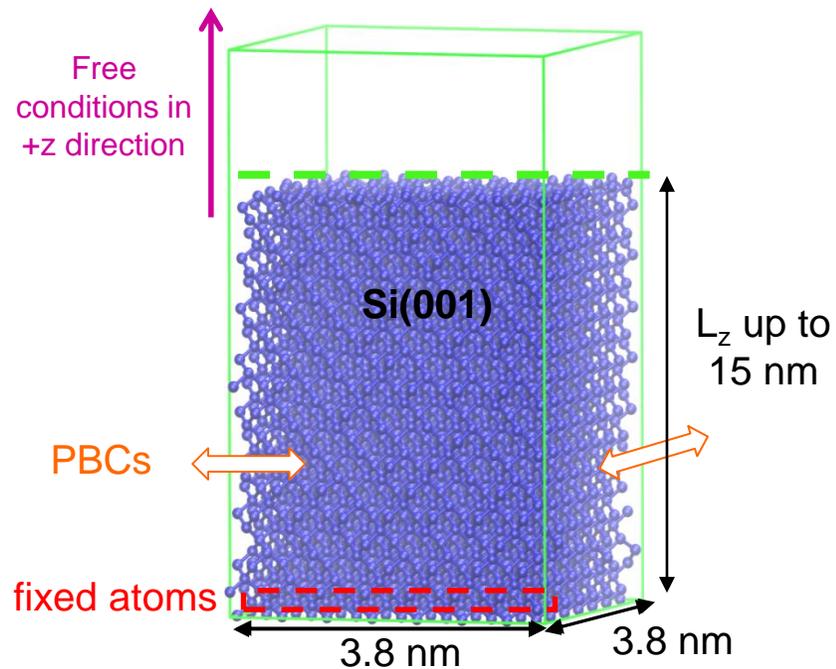


deterministic  
≠  
Monte-Carlo

Exemple : Gravure du Silicium en plasma  $\text{Cl}_2$

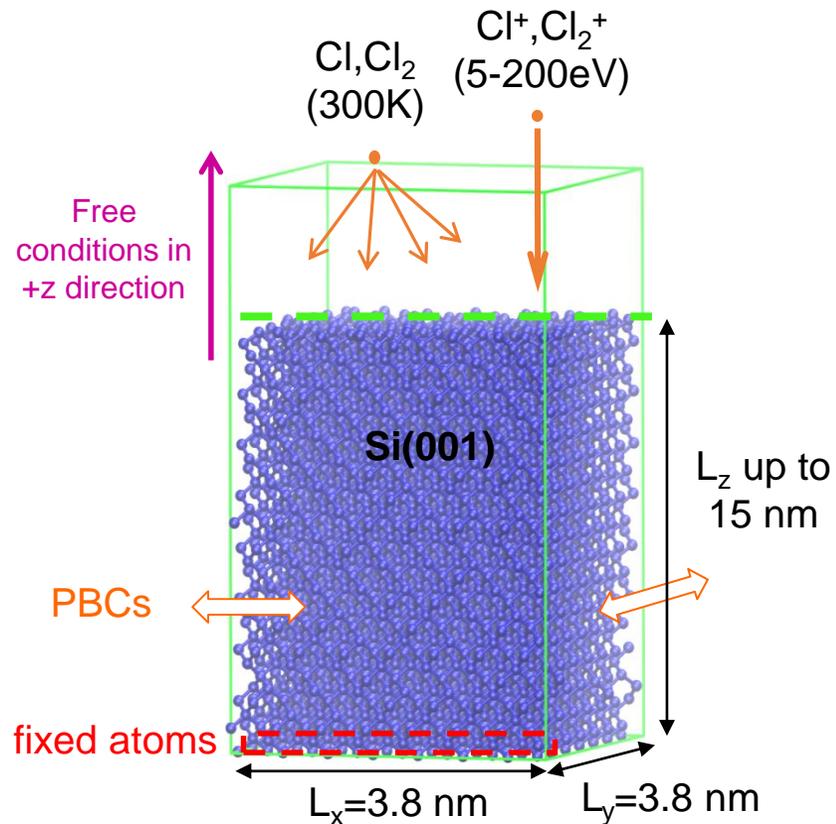
## Substrate

- **Dimensions:**  $L_x=L_y= 3\text{-}4\text{ nm}$  ;  $L_z= 2\text{-}15\text{ nm}$
- 1000 - 10 000 atoms
- **PBC** in lateral dimensions (infinite surface)
- **Free top-cell** to allow etching/deposition
- 1 layer of atoms **fixed at bottom**



## Exemple : Gravure du Silicium en plasma $\text{Cl}_2$

Top surface exposed to ion and neutral flux  
(random location)



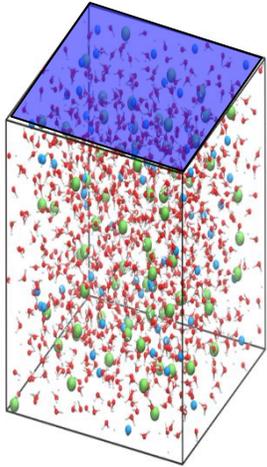
### Substrate

- **Dimensions:**  $L_x=L_y= 3-4$  nm ;  $L_z= 2-15$  nm
- 1000 - 10 000 atoms
- **PBC** in lateral dimensions (infinite surface)
- **Free top-cell** to allow etching/deposition
- 1 layer of atoms **fixed at bottom**

### Plasma species impacts

- **Ions:** energetic (5-200 eV)  
directed ( $90^\circ$ )  
no charge = fast neutrals
- **Radicals:** thermal [300K]  
isotropic [ $0^\circ ; 90^\circ$ ]  
chemically reactive
- **Dose:** [ $10^{16}; 10^{18}$ ] ions/cm<sup>2</sup> ~ 10s -5min ICP

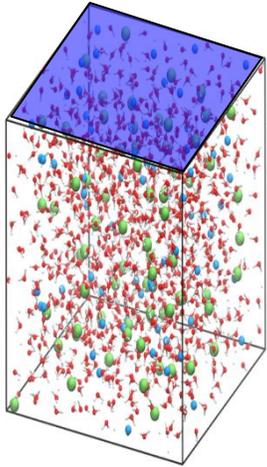
$S \sim 10 \text{ nm}^2$



In real ICP : ion flux  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$   $\Leftrightarrow$  1 impact ionique/**millisecond** on  $\sim 10 \text{ nm}^2$  (MD cell)  
 $\Leftrightarrow$  1 impact neutre/**microsecond** (if  $\Gamma_n/\Gamma_{\text{ion}} = 1000$ )

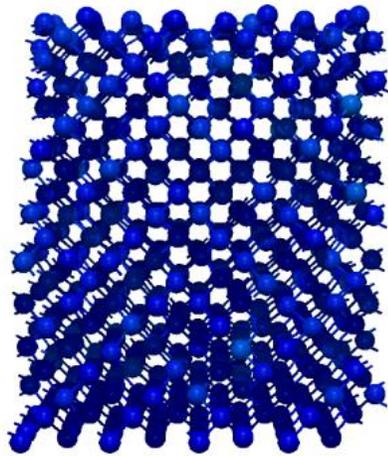
HUGE COMPUTING  
COST

$S \sim 10 \text{ nm}^2$

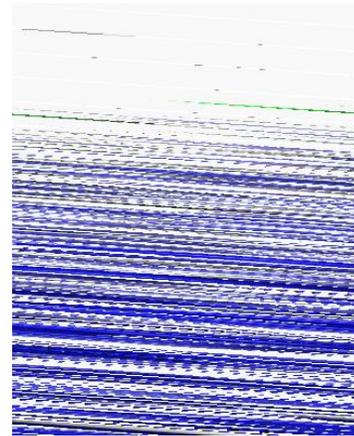


In real ICP : ion flux  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$   $\Leftrightarrow$  1 impact ionique/**millisecond** on  $\sim 10 \text{ nm}^2$  (MD cell)  
 $\Leftrightarrow$  1 impact neutre/**microsecond** (if  $\Gamma_n/\Gamma_{ion} = 1000$ )

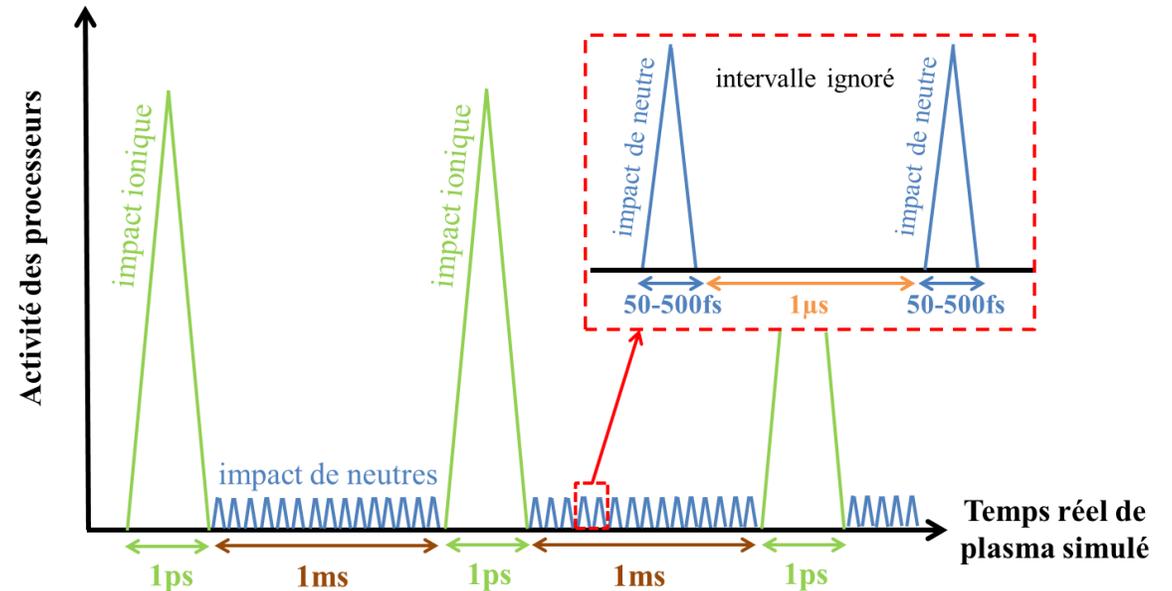
HUGE COMPUTING COST



ion impact  
MD: 1-100 ps

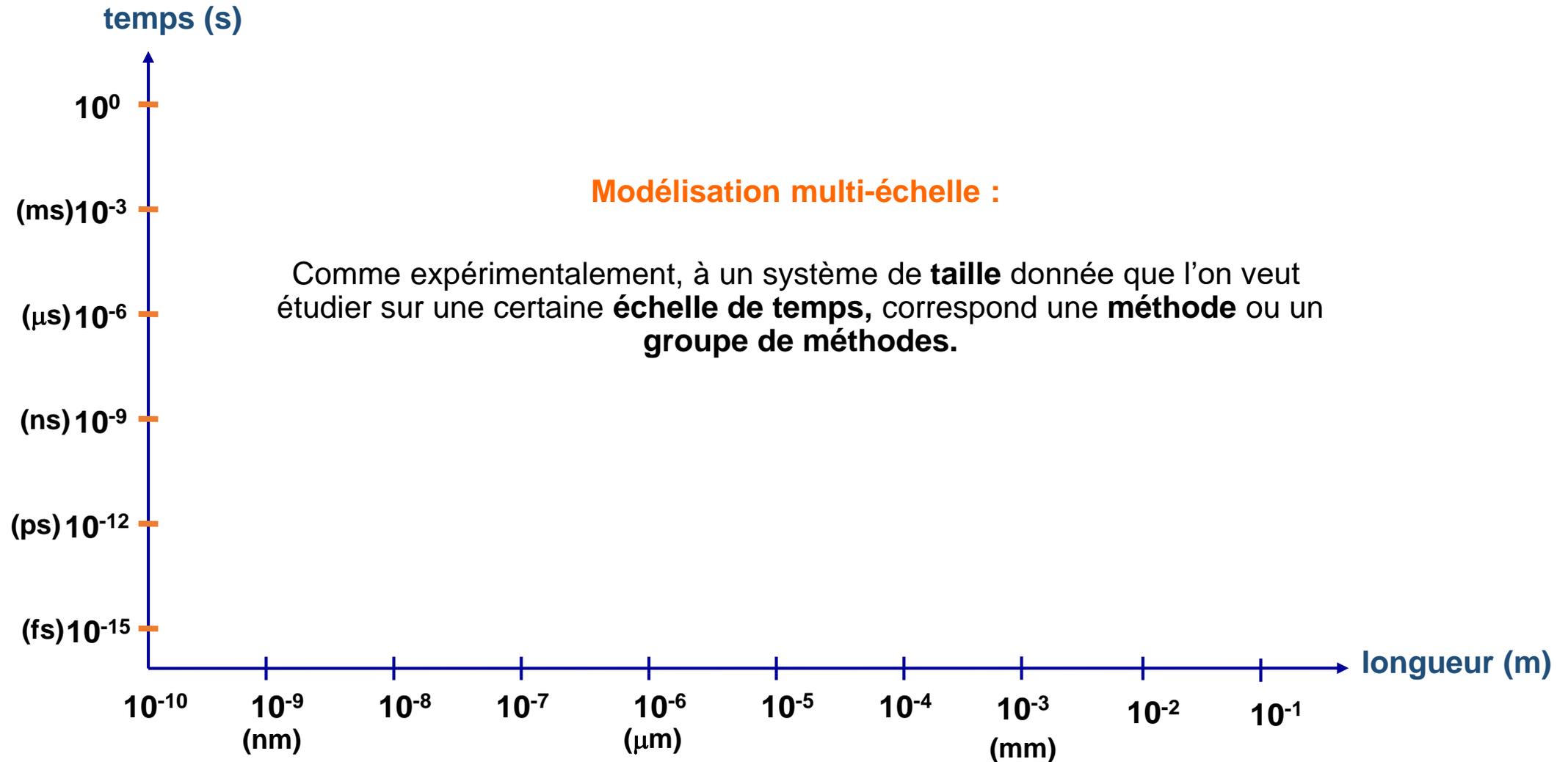


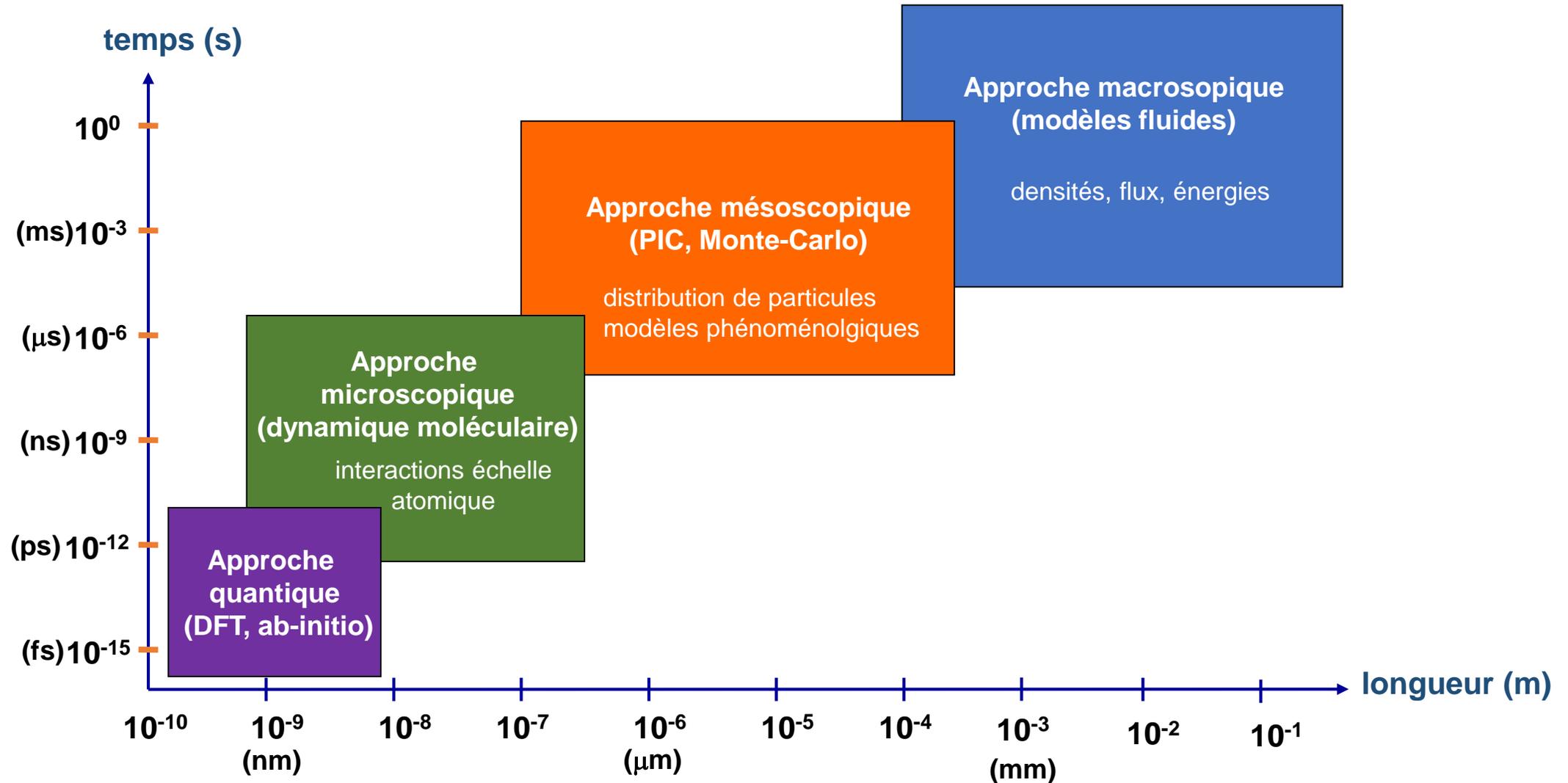
radical impact  
MD: 50fs – 1ps

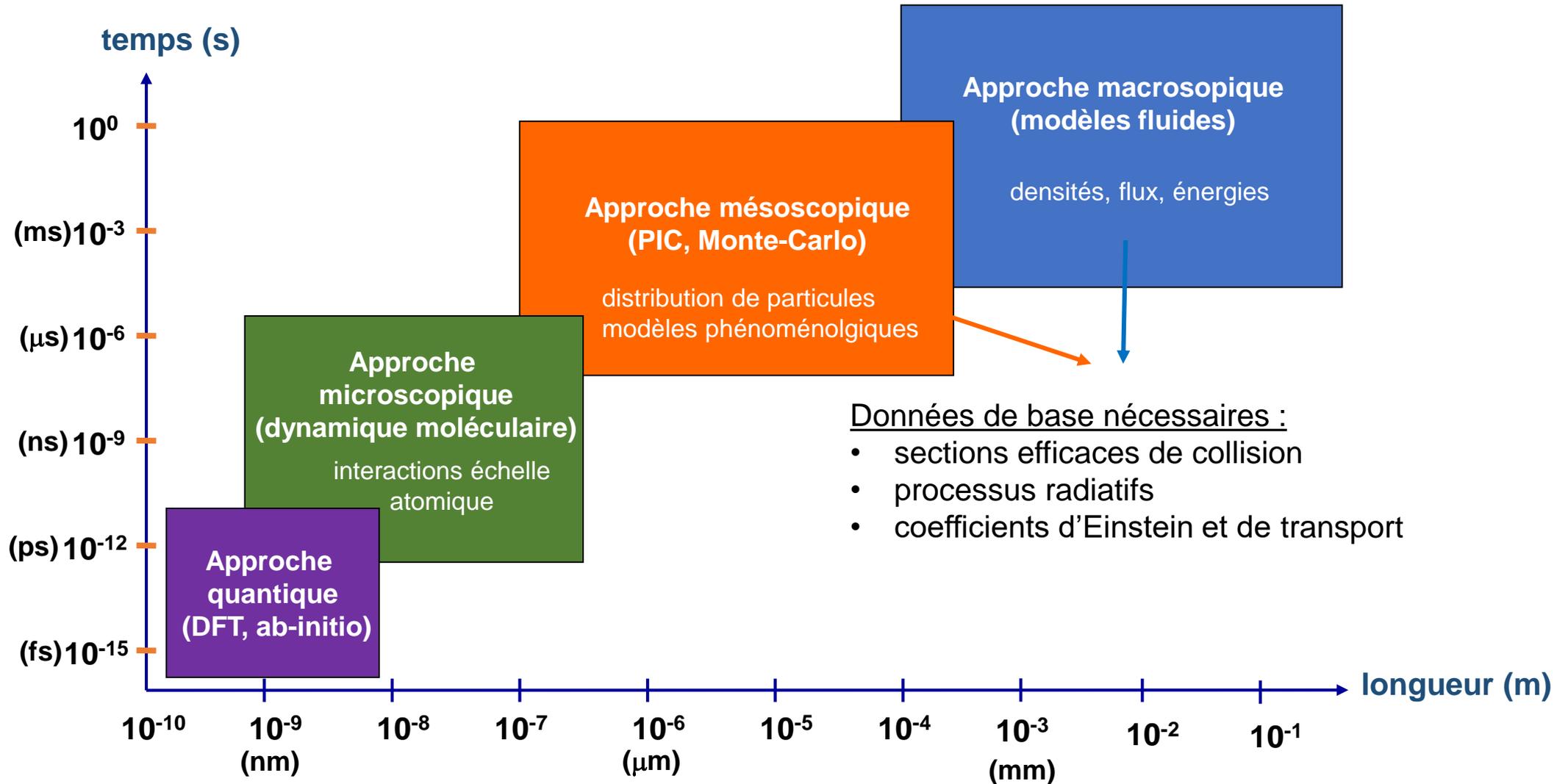


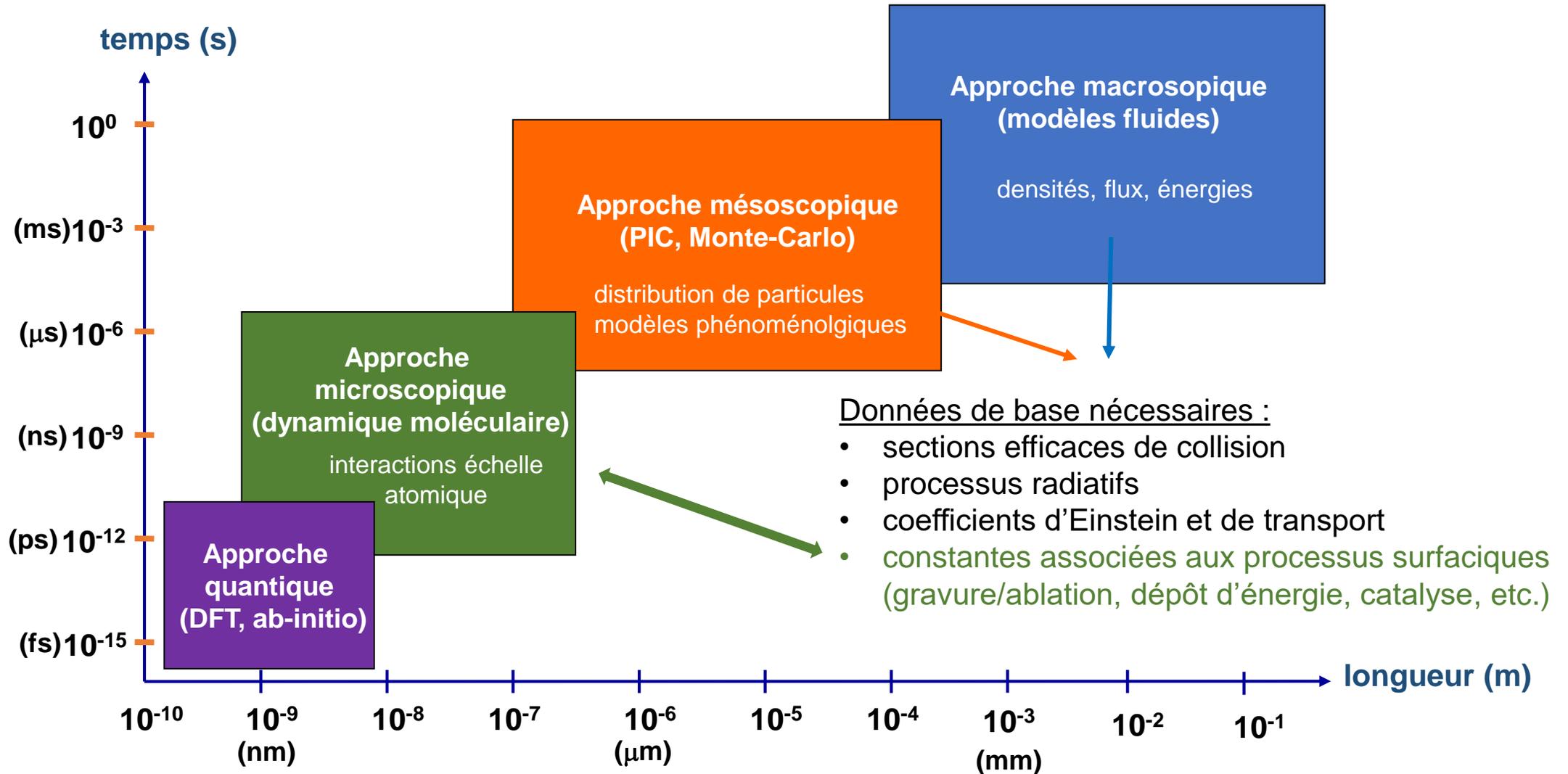
- Main physico-chemical reactions occur in 1-100 ps  $\Rightarrow$  **long intervals inter-impacts ignored**
- Cell is **thermalized** to 300 K after each impact (e.g. Berendsen heat bath)

Diffusion or relaxation processes on long timescales cannot be simulated  
 If important, other strategies must be used (accelerated MD, MC/MC coupling, etc.)





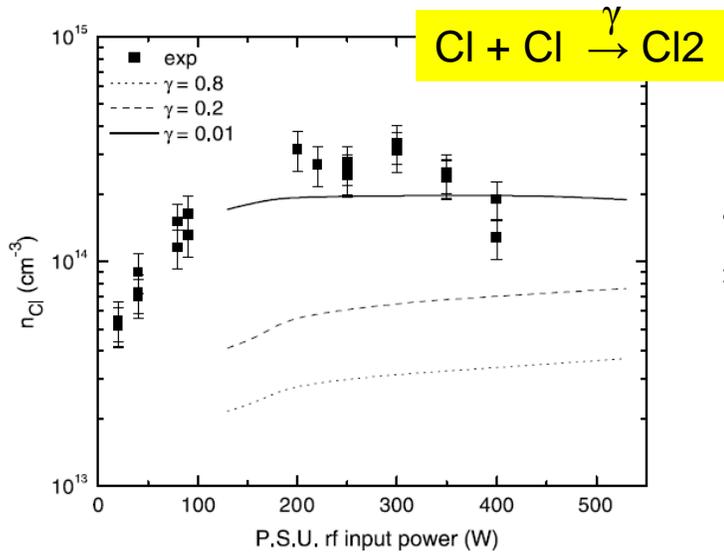




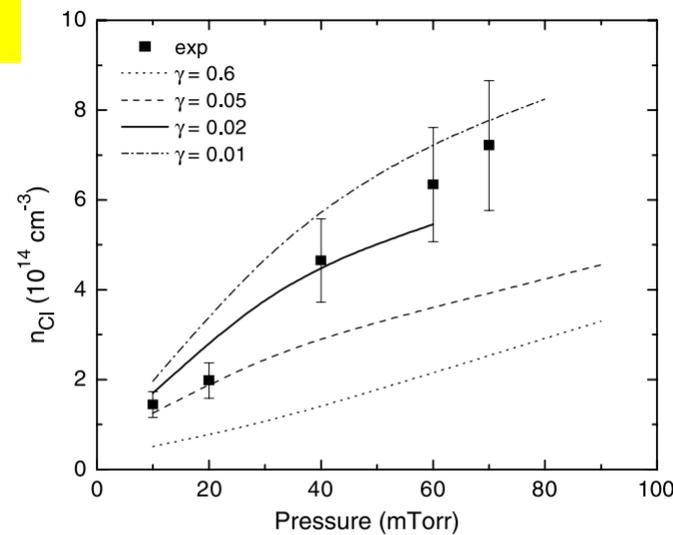
- ❑ Les **taux de perte/création d'espèces en surface** en fonction de la **nature ou de la température des surfaces** sont des données nécessaires pour l'établissement des autres modèles, données souvent mal connues bien qu'elles puissent changer fortement l'équilibre du plasma en phase gazeuse.

Reactions	Probability	
$X \rightarrow X$	1	Collage ? Recombinaison ? Gravure ? etc.
$X^+ \rightarrow X$	1	Implantation ? Pulvérisation ? etc.

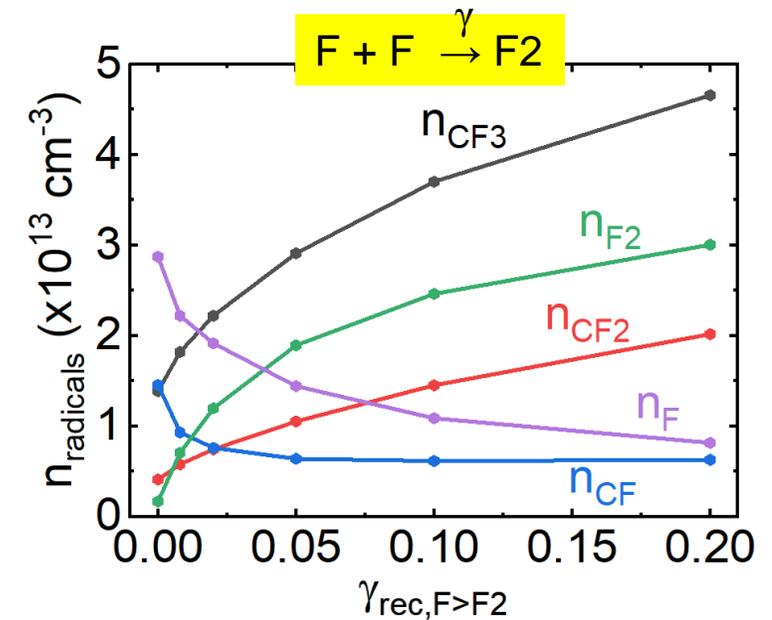
- Les **taux de perte/création d'espèces en surface** en fonction de la **nature ou de la température des surfaces** sont des données nécessaires pour l'établissement des autres modèles, données souvent mal connues bien qu'elles puissent changer fortement l'équilibre du plasma en phase gazeuse.



**Figure 3.** The atomic chlorine dependence on power for a pure chlorine plasma at 10 mTorr. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.



**Figure 2.** The atomic chlorine dependence on pressure for a pure chlorine plasma at 400 W. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.



**Modèle fluide 2D plasma CCP CF4**

These P. Ducluzaux (2023)

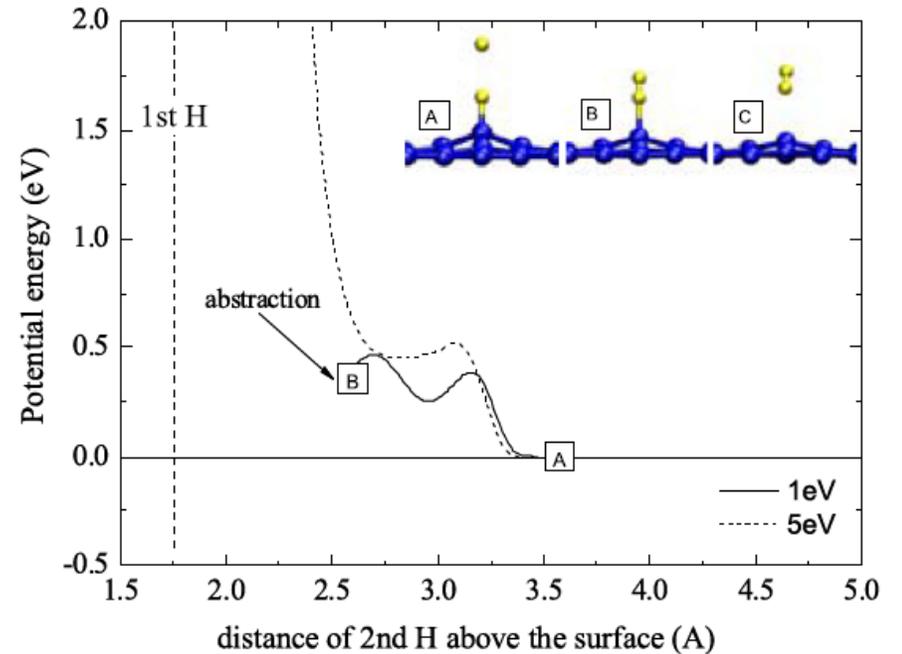
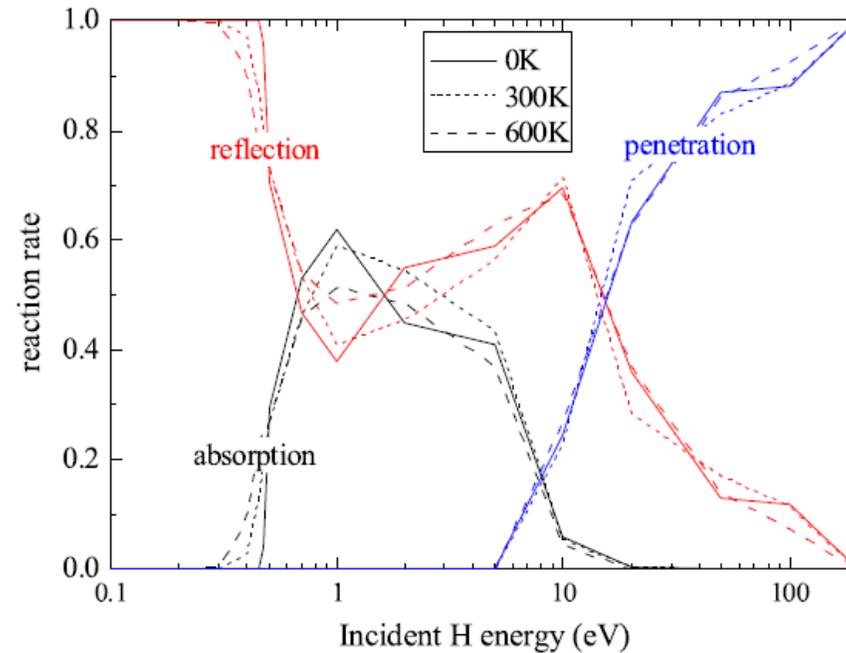
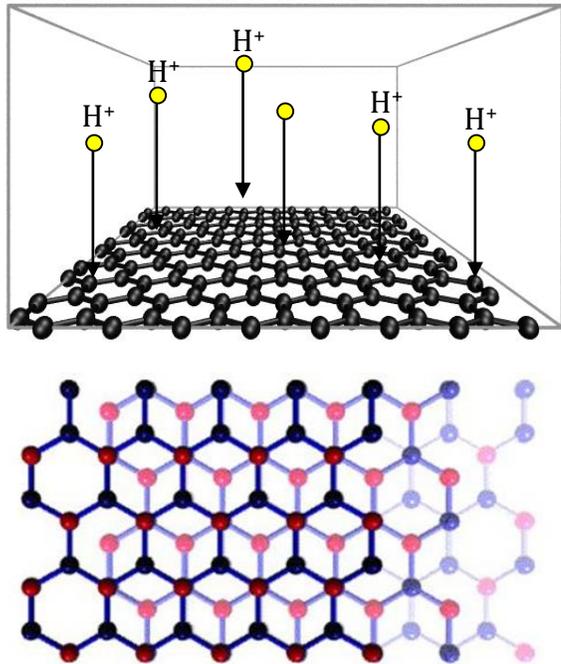
## Modèle fluide 2D plasma ICP Cl2/Ar

Corr, Despiau-Pujo, Chabert, Graham, Marro, Graves, JPD 41, 185202 (2008)

**Exemple DDB** : probabilités de collage (chemisorption), réflexion, implantation ou recombinaison en surface

## MD : Interactions ions H<sup>+</sup> - graphene

(collab avec L. Magaud, Institut Néel, pour test du potentiel C-H de Tersoff-Brenner)



Despiau-Pujo, Davydova, Cunge, Delfour, Magaud, Graves, JAP 113, 114302 (2013)

**Exemple DDB : probabilités** de collage (chemisorption), réflexion, implantation ou recombinaison en surface

## MD : Interactions ions Cl<sup>+</sup>/Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> - silicium

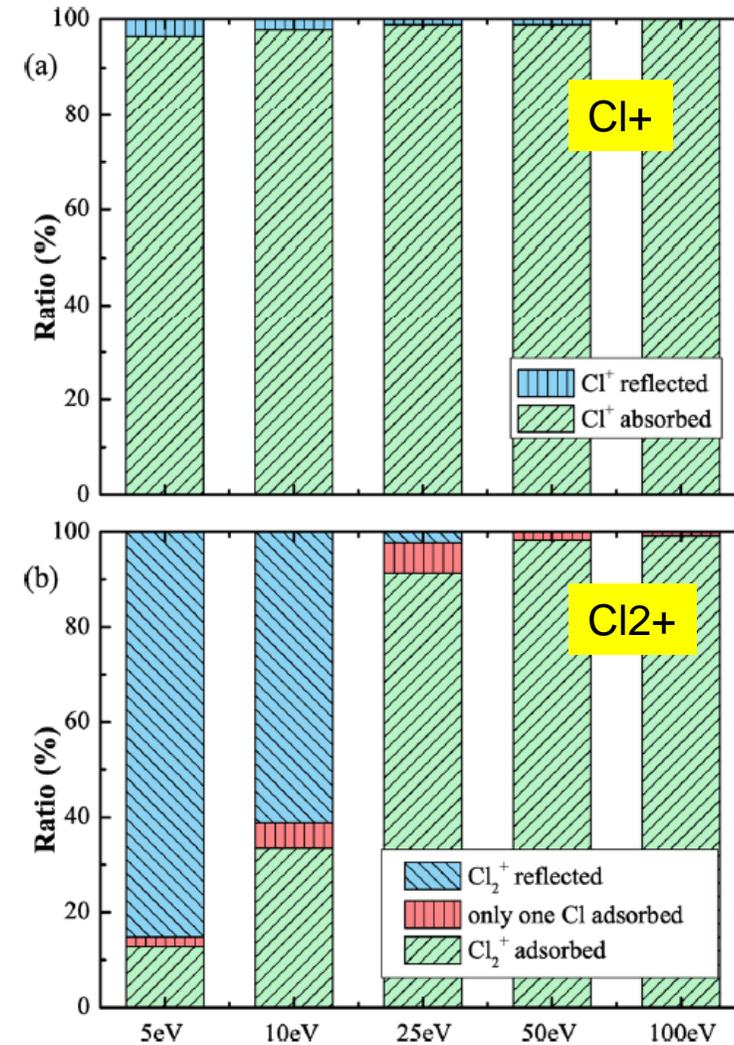
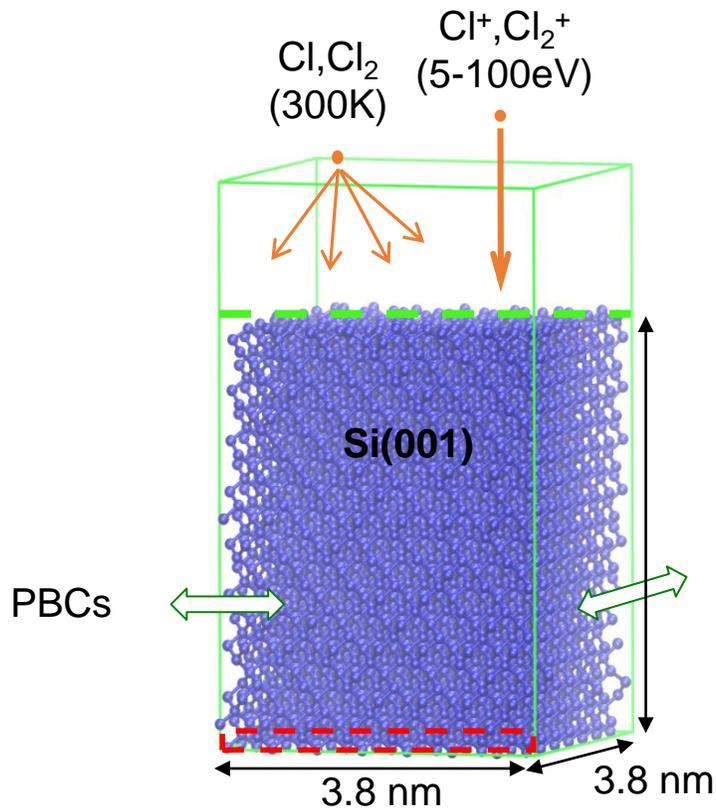
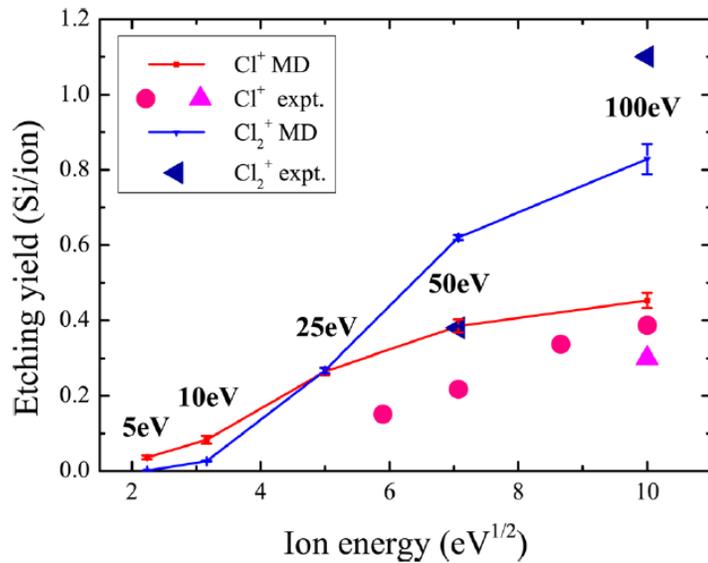


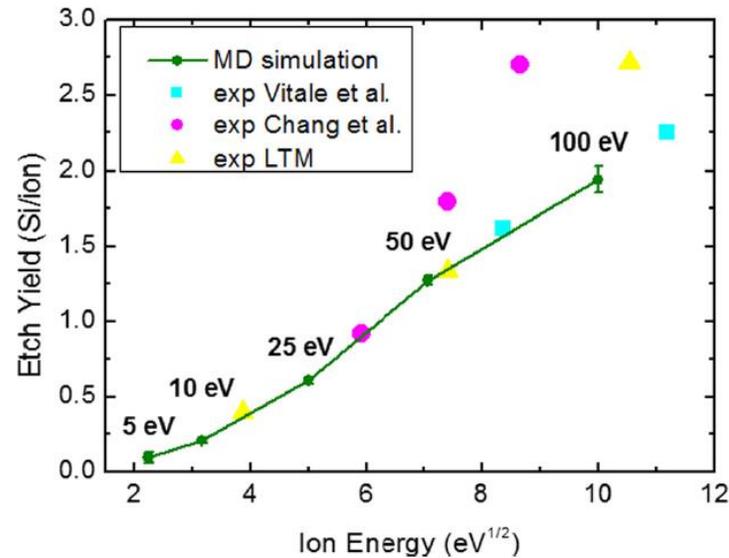
FIG. 6. (Color online) Statistical results of the behavior of the (a) Cl<sup>+</sup> and (b) Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> impacts on a cell at its steady state. For the Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> case, when one or both Cl is/are absorbed, the bond of the ion is always broken.

**Exemple DDB : taux de pulvérisation ou de gravure** d'une surface en fonction de l'énergie ionique, de la nature de l'ion ou du rapport flux d'ion/flux de neutres

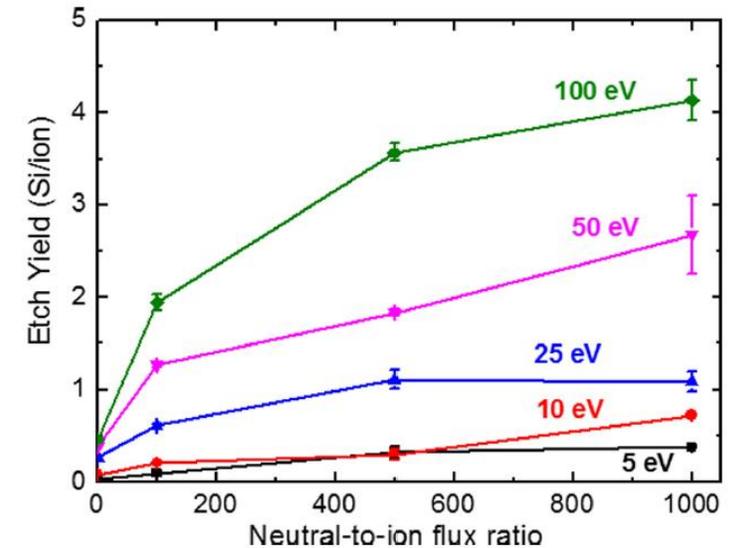
Cl<sup>+</sup> ou Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> sur Si



Cl/Cl<sup>+</sup> sur Si ;  $\Gamma_n/\Gamma_i = 100$



Cl/Cl<sup>+</sup> sur Si

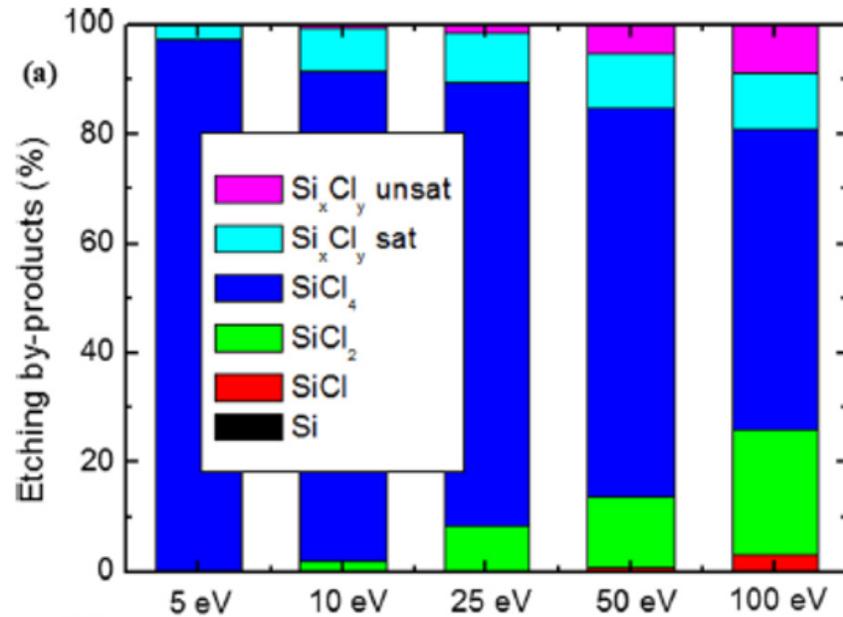


Brichon, Despiou-Pujo, Mourey, Joubert, JAP 118, 053303 (2015)

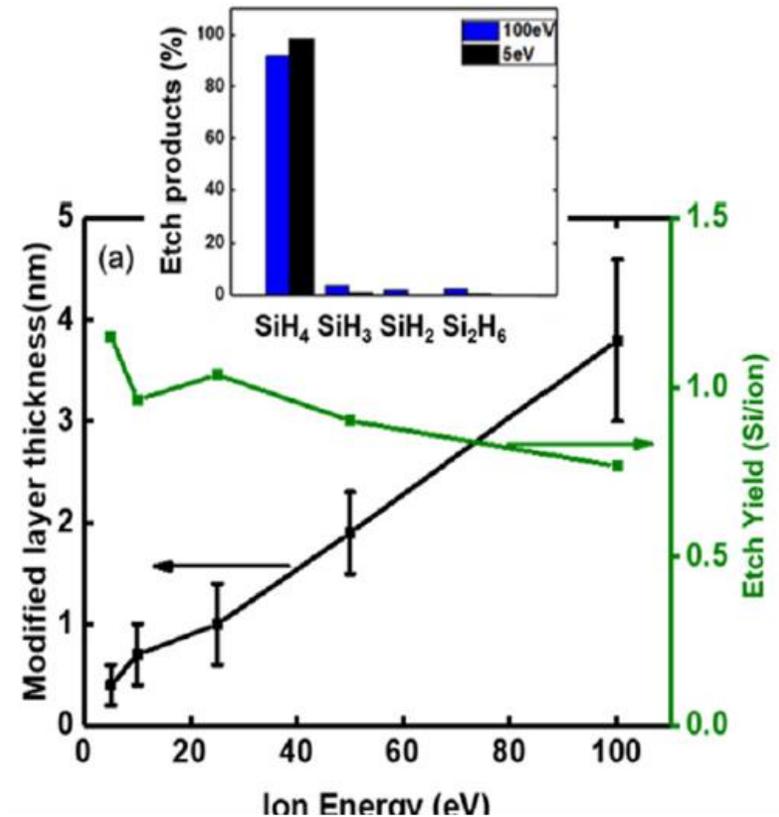
Brichon, Despiou-Pujo, Joubert, JVST A 32, 021301 (2014)

**Exemple DDB** : nature et énergie des espèces pulvérisées ou chimiquement gravées et qui retournent potentiellement en phase gazeuse

Cl/Cl<sup>+</sup> sur Si ;  $\Gamma_n/\Gamma_i = 100$



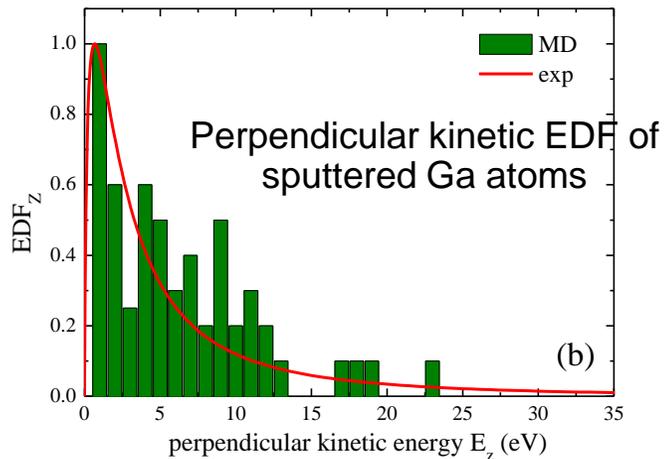
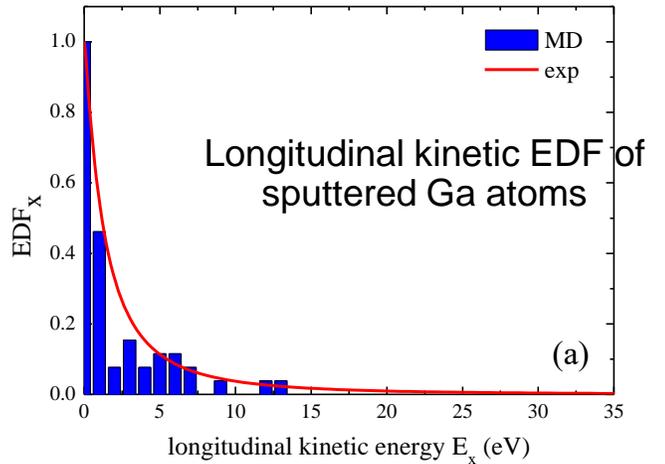
H/H<sup>+</sup> sur Si ;  $\Gamma_n/\Gamma_i = 10$



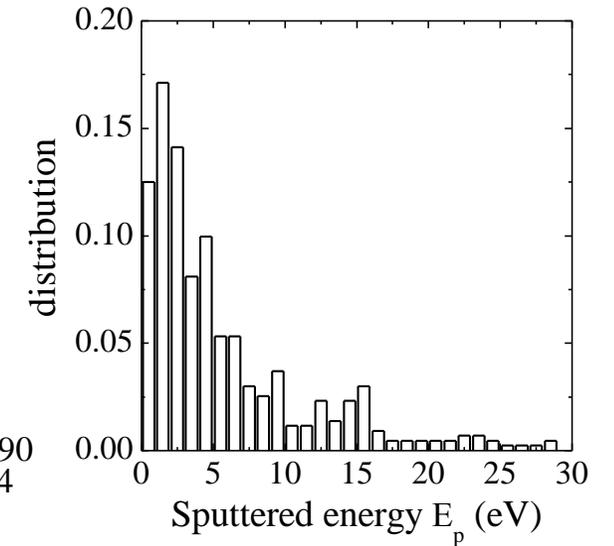
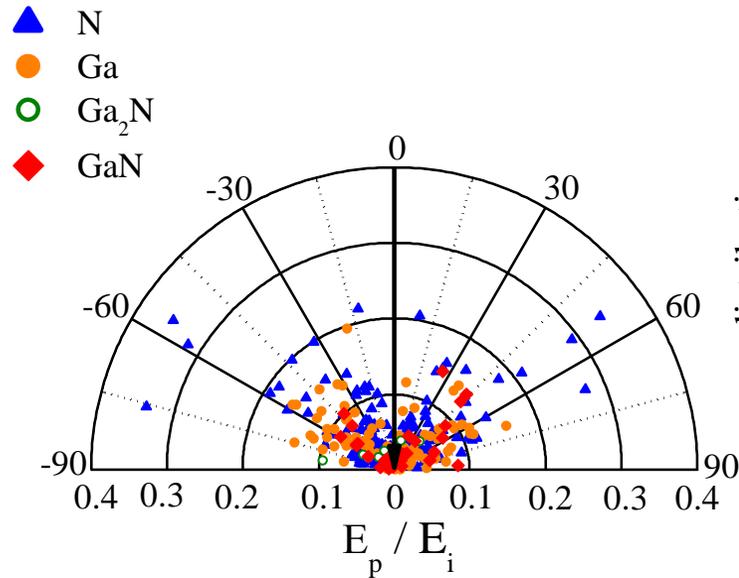
Brichon, Despiou-Pujo, Mourey, Joubert, JAP 118, 053303 (2015)  
 Martirosyan, Joubert, Despiou-Pujo, JPD 52, 055204 (2019)

**Exemple DDB : Vitesse/énergie** des espèces émises en surface -> infos sur les coefficients d'acomodation ?

Ar+ (200 eV) sur GaAs



Ar+ (100 eV) sur GaN



Despiau-Pujo, Chabert, Ramos, Cunge, Sadeghi, JVSTA 27, 356 (2009)  
Despiau-Pujo, Chabert, JVSTA 28, 1105 (2010)

- ❖ Dans une **approche multi-échelles**, les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction plasma-surface peuvent fournir des « **données de base** » utiles/nécessaires aux autres types de modèles/approches (ex. modèles fluides).
- ❖ Ces DDB sont relatives aux processus physico-chimiques liés aux interactions entre le plasma et son environnement au sens large (dépôt d'énergie, gravure, catalyse, etc.).  
Exemples : **Taux de perte ou de création d'espèces en surface** (collage, recombinaison, gravure/érosion), **coefficients d'accomodation** thermique, en fonction de la nature/température des surfaces, qui sont des données importantes pour l'établissement des autres modèles car elles peuvent changer l'équilibre du plasma.
- ❖ Néanmoins, le **champ d'investigation** accessible à la dynamique moléculaire demeure **limité** par :
  - les échelles de temps et d'espace associées aux systèmes à étudier
  - Le développement de potentiels interatomiques robustes pour des systèmes chimiques variés