

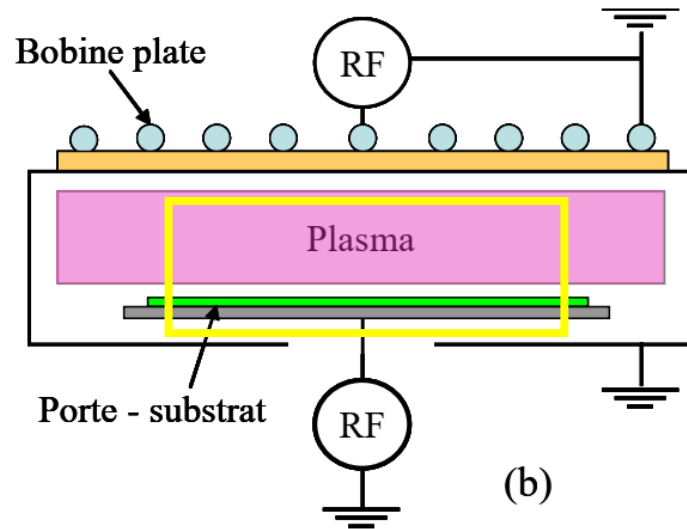


Etude des interactions plasma-surface par dynamique moléculaire : quels apports pour la modélisation des plasmas froids ?

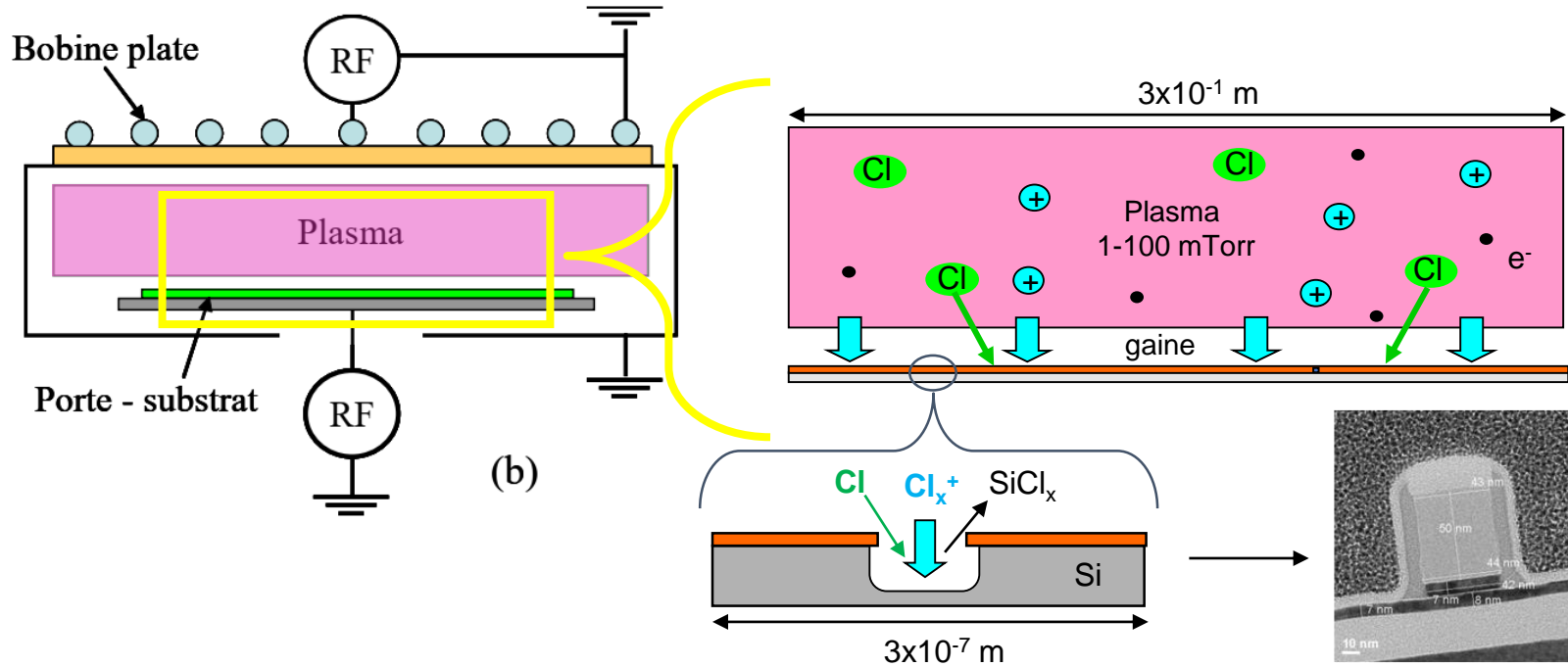
Emilie Despiau-Pujo

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

Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP Cl_2 basse pression



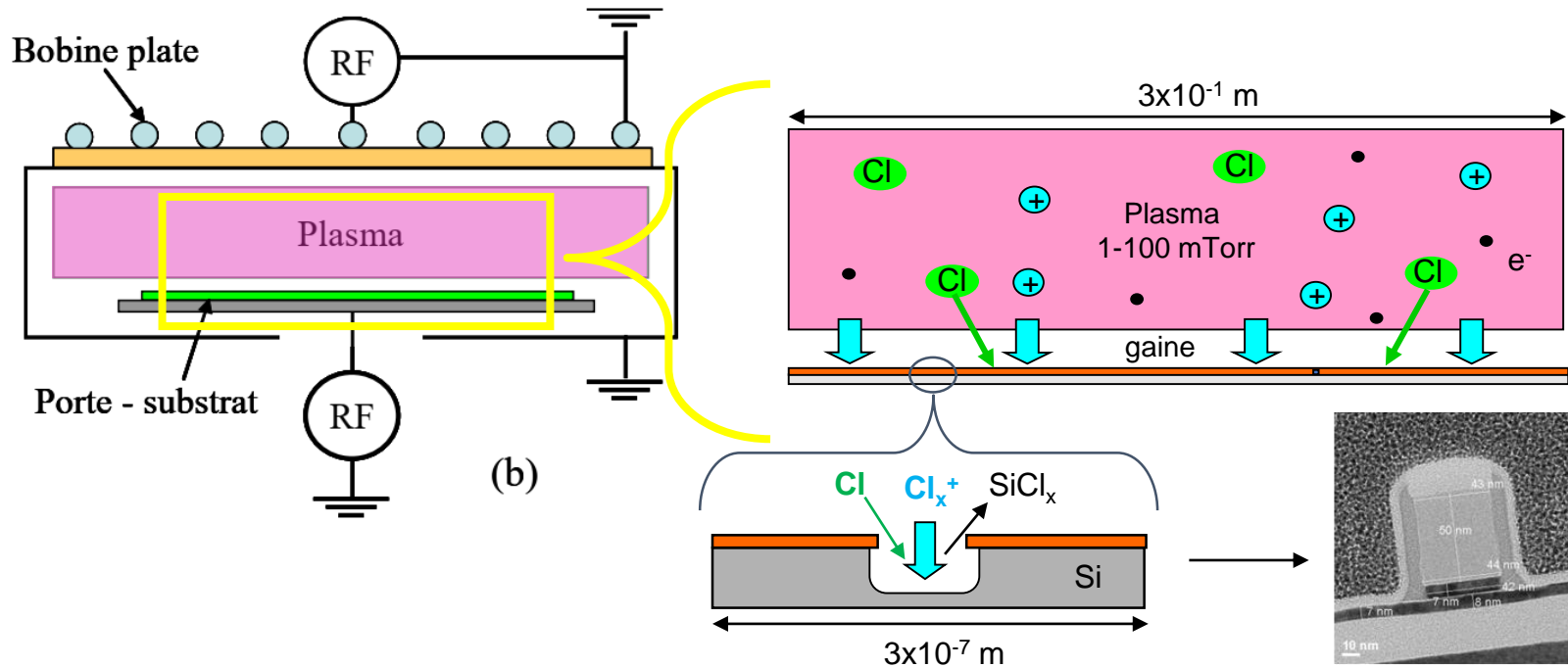
Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP Cl₂ basse pression



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

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

Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP Cl₂ basse pression



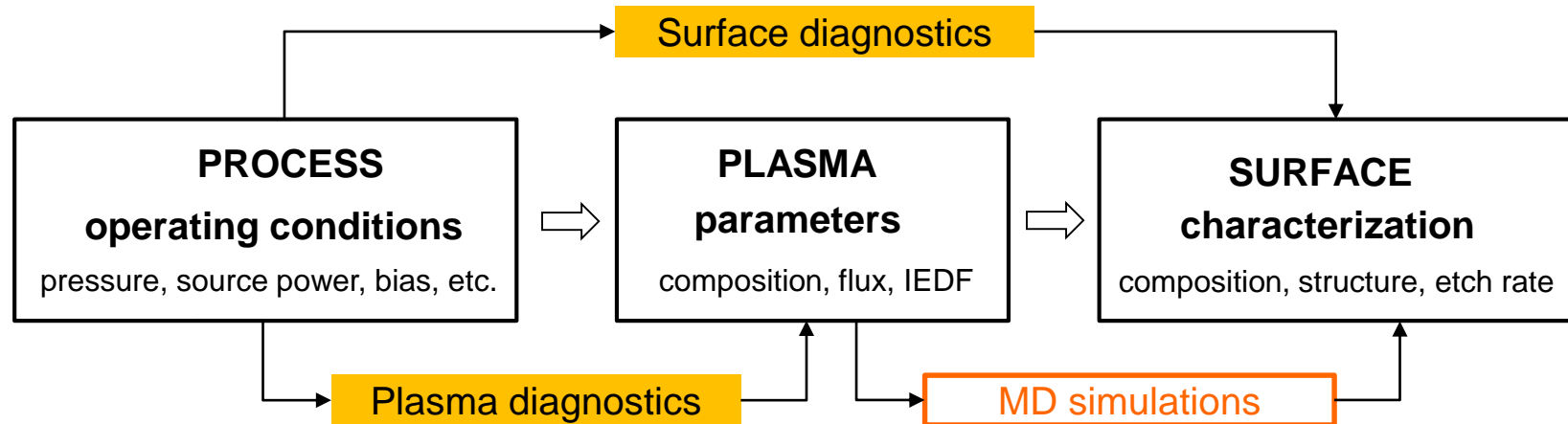
Reactive Ion Etching (RIE)
 =
 energetic **ion** bombardment
 +
 chemical attack by **reactive radicals**
 +
 [formation of passivation layers]

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

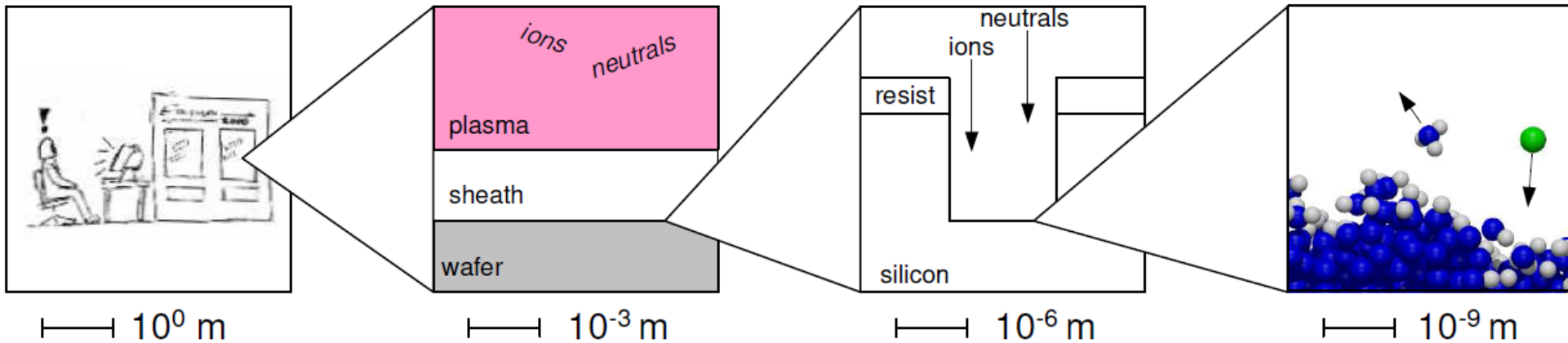
→ synergistic processes difficult to identify and control :

- 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

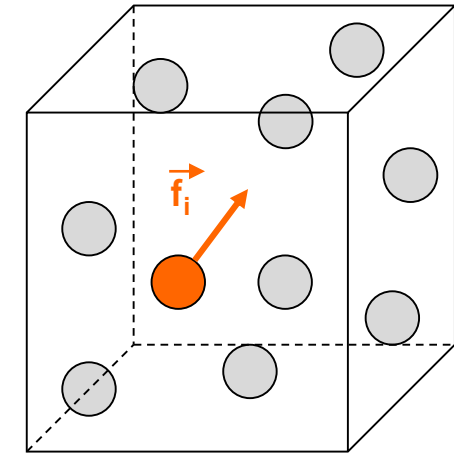
- **classical** description of atomic motion
- description of the e- structure based on semi-empirical **many-body potentials**

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

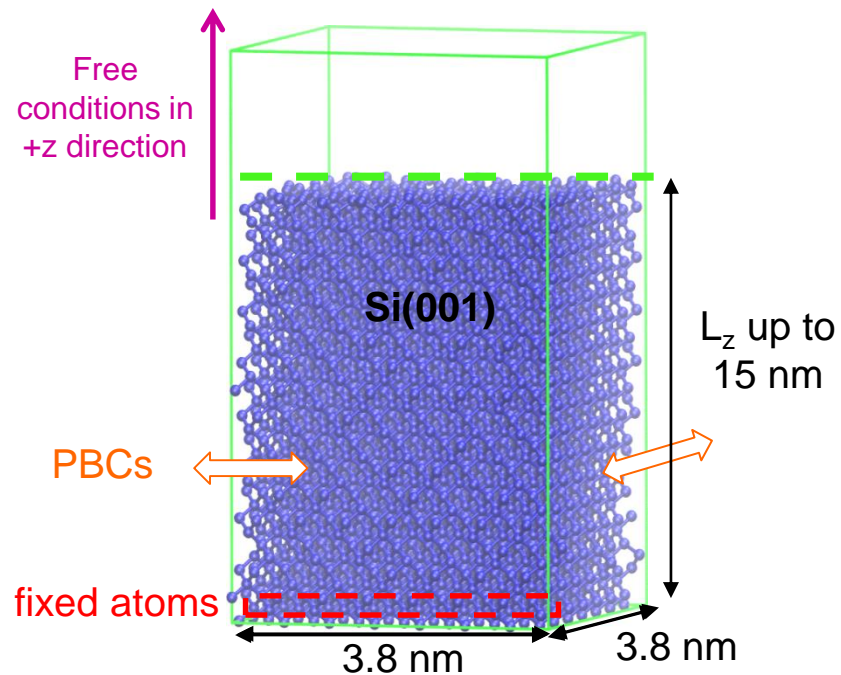


deterministic
≠
Monte-Carlo

Exemple : Gravure du Silicium en plasma Cl_2

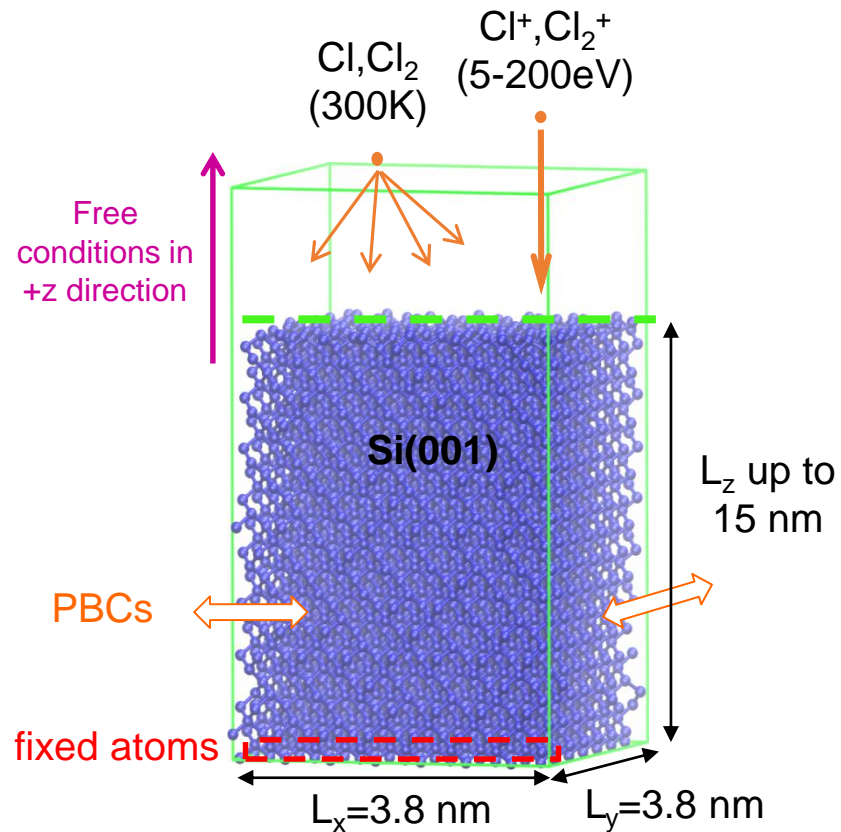
Substrate

- **Dimensions:** $L_x=L_y= 3-4 \text{ nm}$; $L_z= 2-15 \text{ nm}$
- 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 Cl_2

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



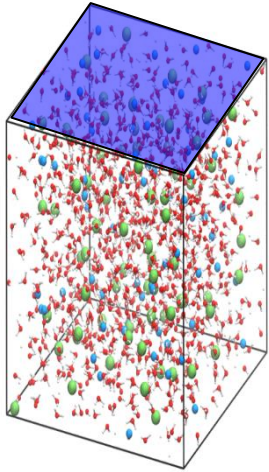
Substrate

- **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°)
no charge = fast neutrals
- **Radicals:** thermal [300K]
isotropic [$0^\circ ; 90^\circ$]
chemically reactive
- **Dose:** [$10^{16}; 10^{18}$] ions/cm² ~ 10s -5min ICP

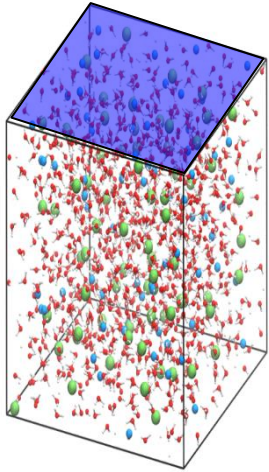
$S \sim 10 \text{ nm}^2$



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

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

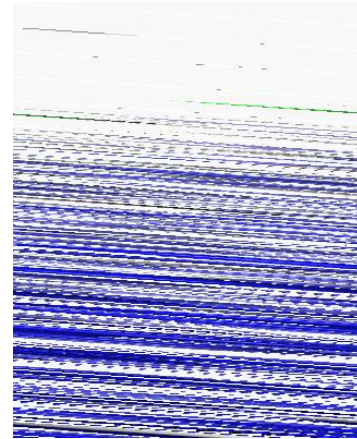


In real ICP : ion flux $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ \Leftrightarrow 1 impact ionique/**millisecond** on $\sim 10 \text{ nm}^2$ (MD cell)
 \Leftrightarrow 1 impact neutre/**microsecond** (if $\Gamma_n/\Gamma_{\text{ion}} = 1000$)

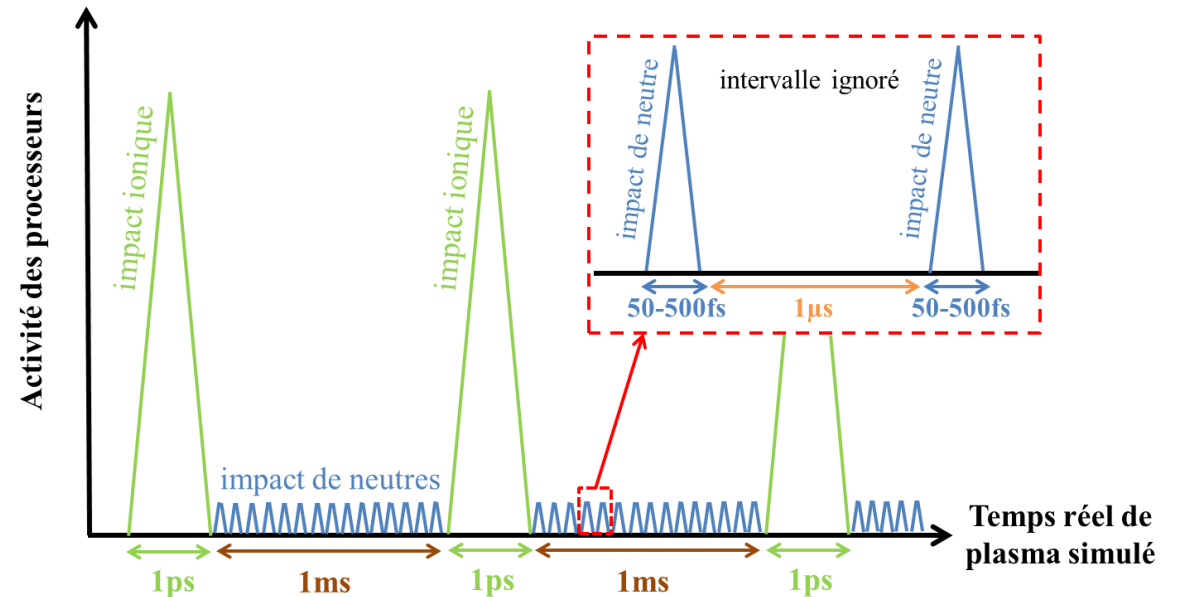
HUGE COMPUTING COST



ion impact
MD: 1-100 ps

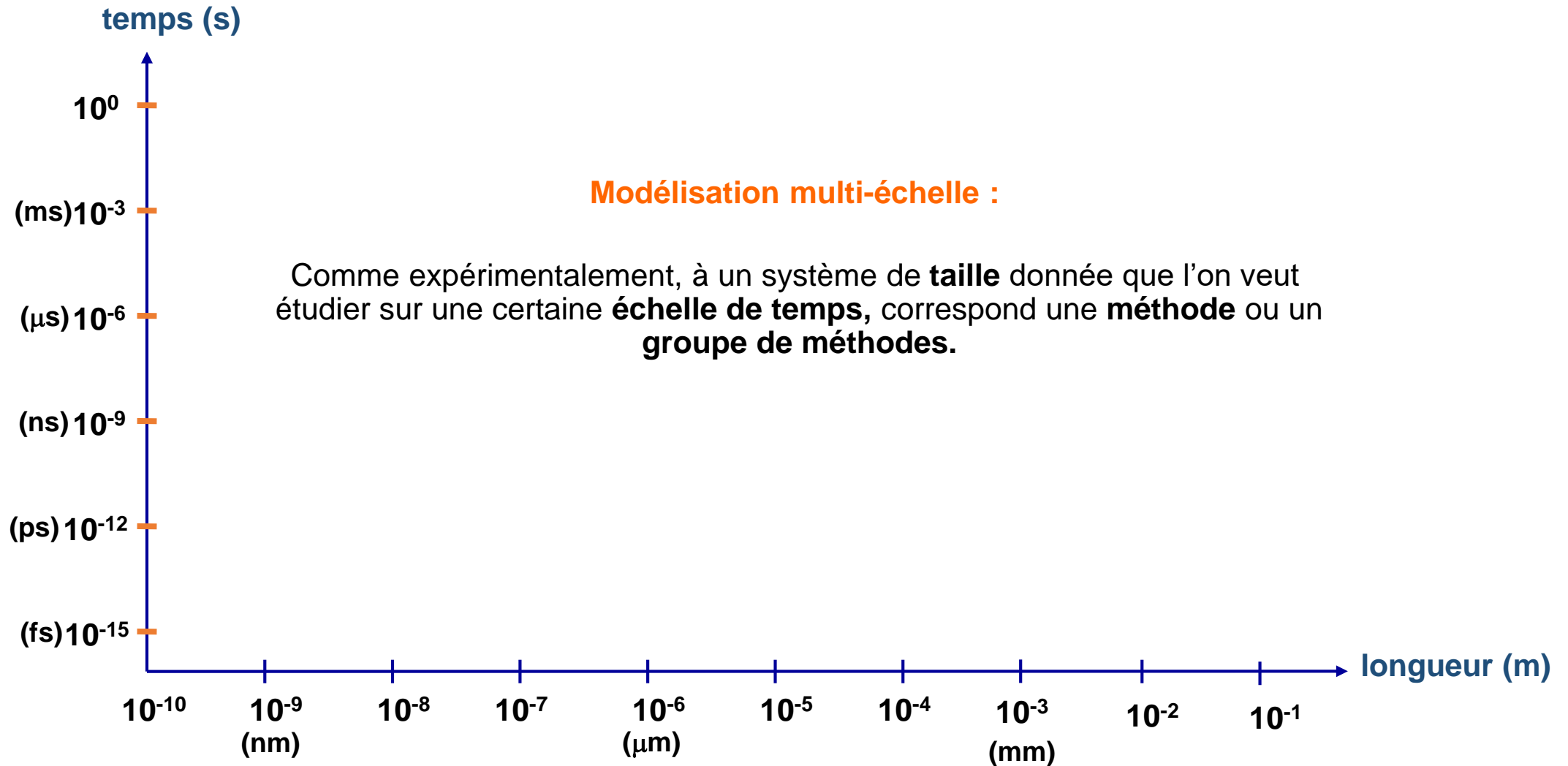


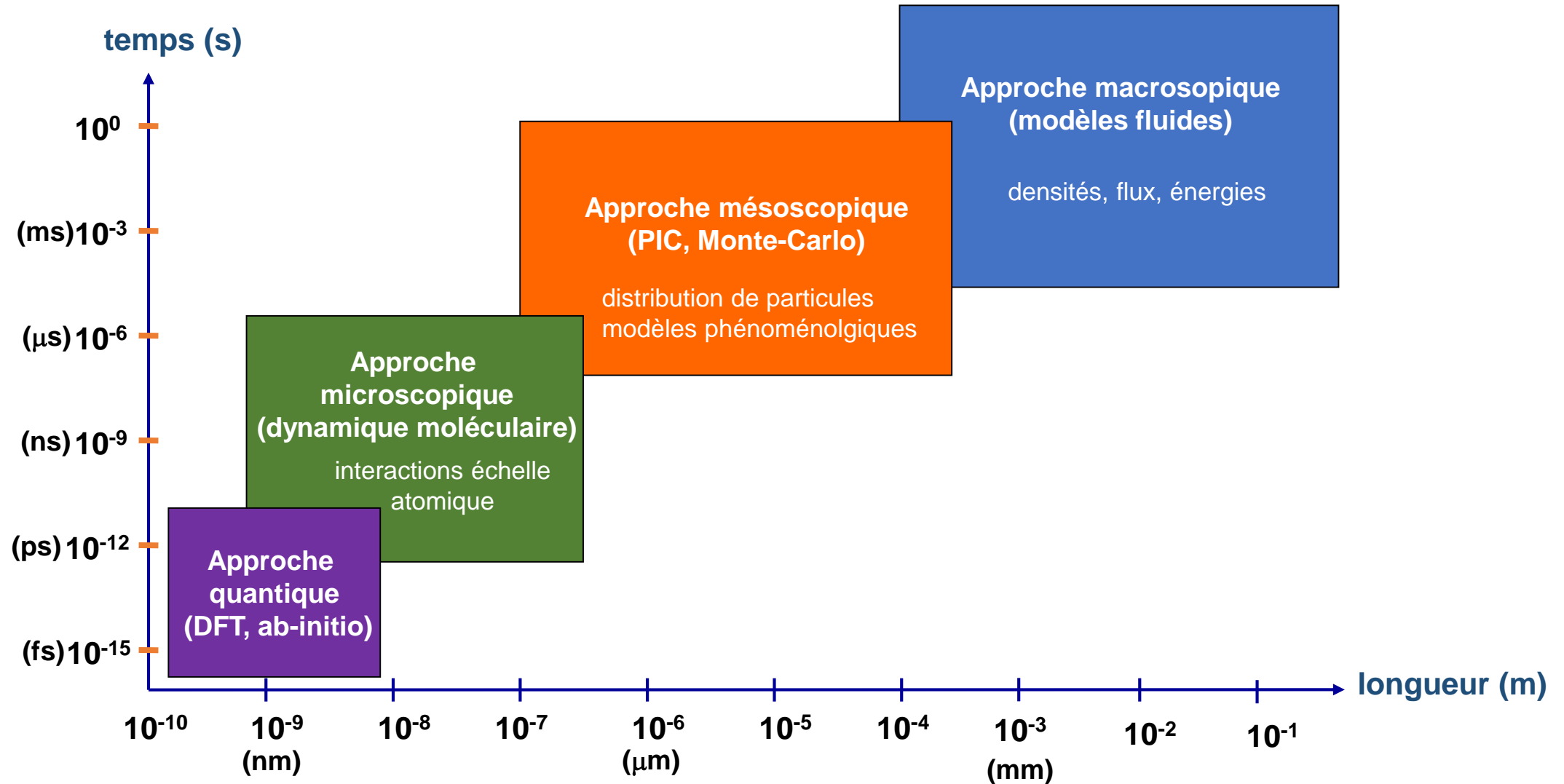
radical impact
MD: 50fs – 1ps

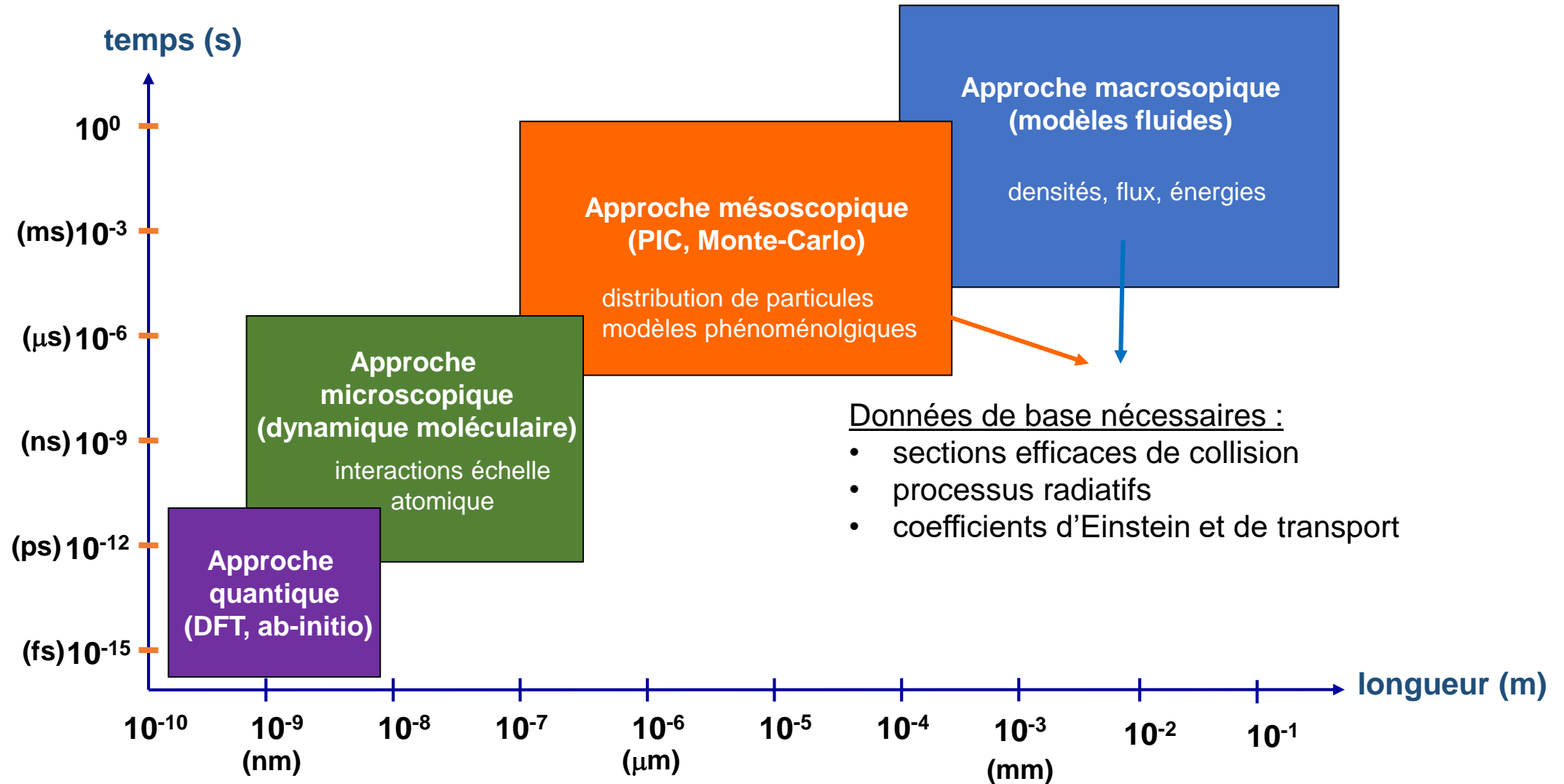


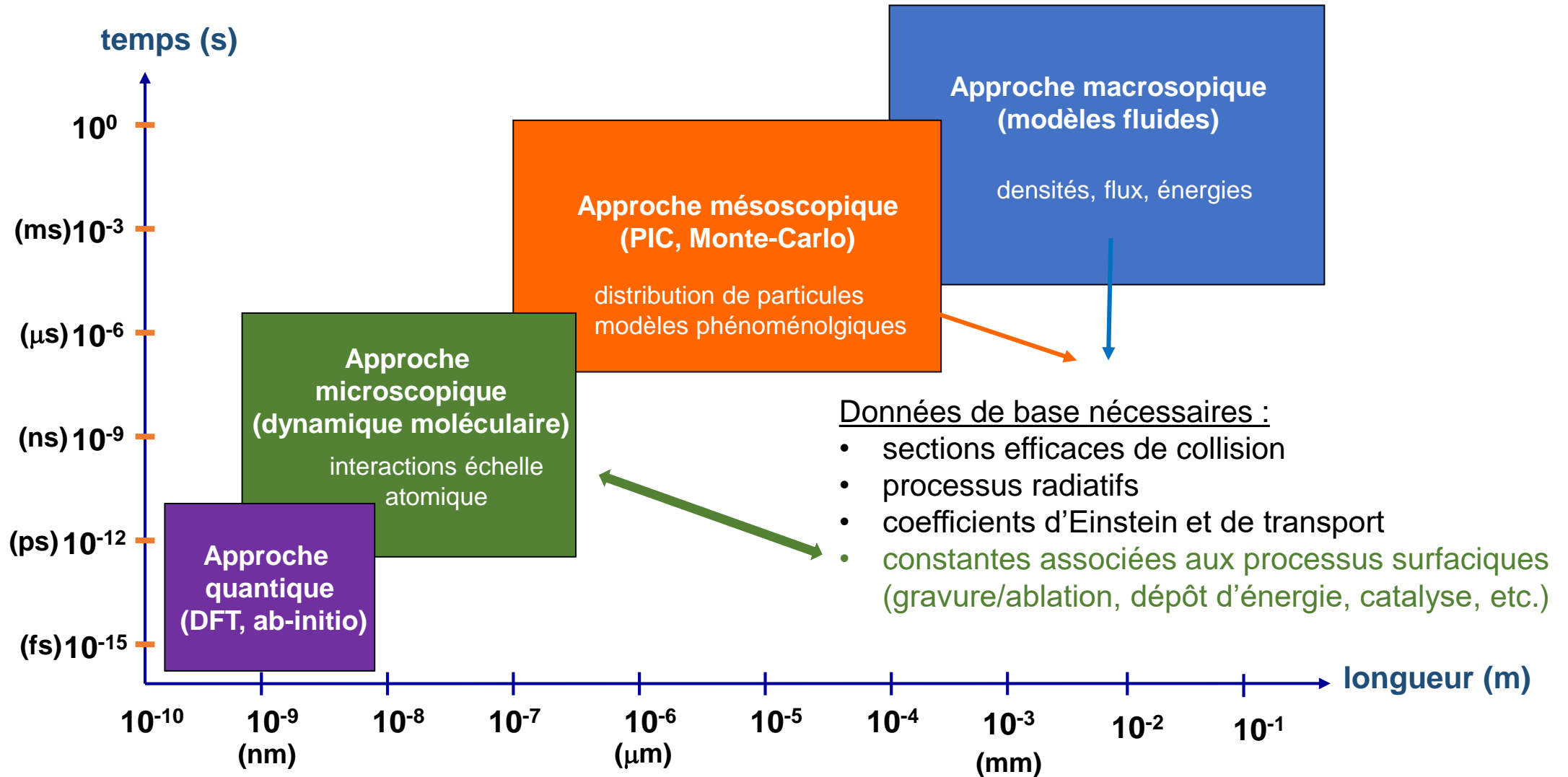
- Main physico-chemical reactions occur in 1-100 ps \Rightarrow **long intervals inter-impacts ignored**
- Cell is **thermalized** to 300 K after each impact (e.g. Berendsen heat bath)

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.

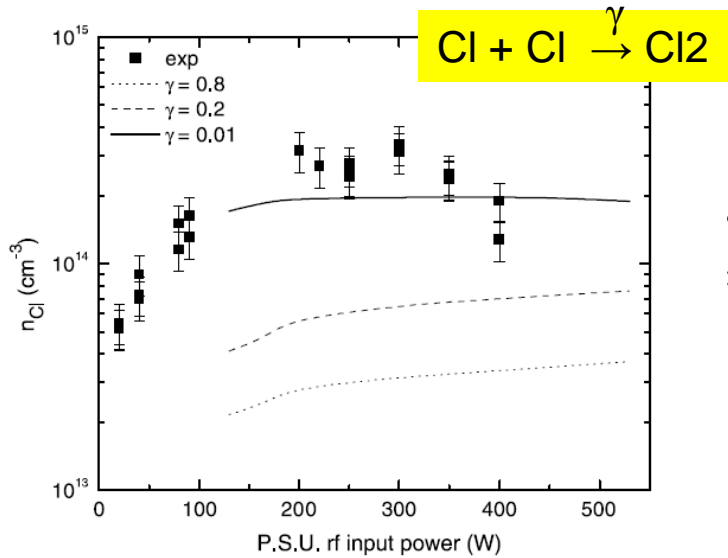


Figure 3. The atomic chlorine dependence on power for a pure chlorine plasma at 10 mTorr. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.

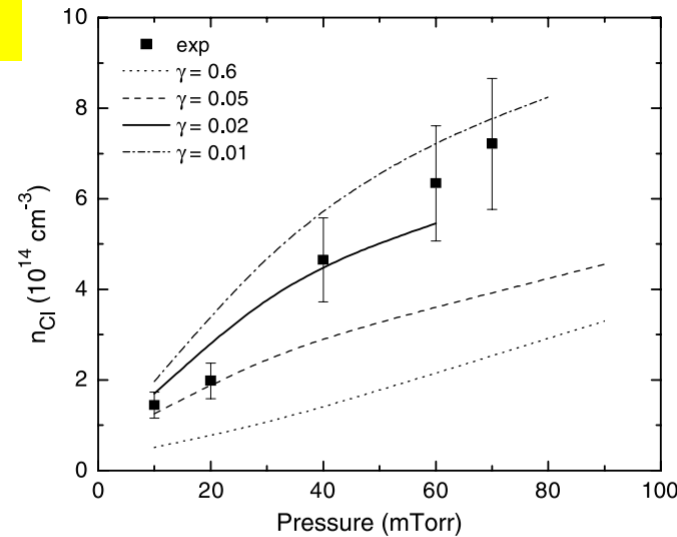
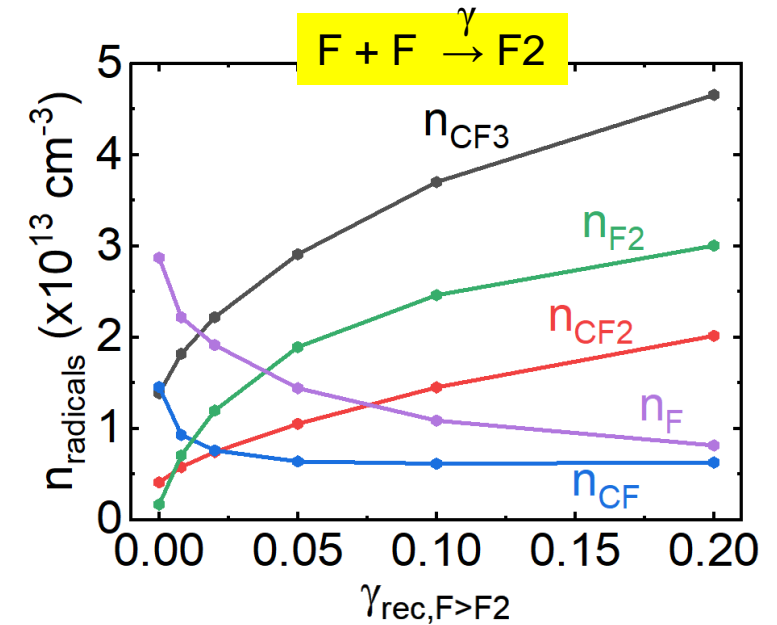


Figure 2. The atomic chlorine dependence on pressure for a pure chlorine plasma at 400 W. The dots represent experimental data while lines represent modelling results, for various wall recombination coefficients of Cl atom.



Modèle fluide 2D plasma CCP CF4

These P. Ducluzaux (2023)

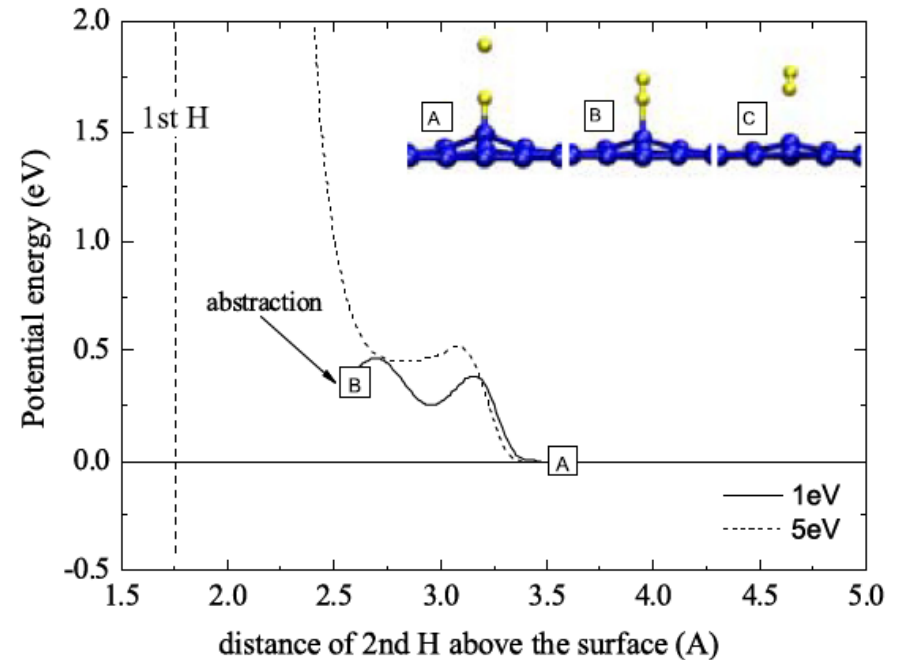
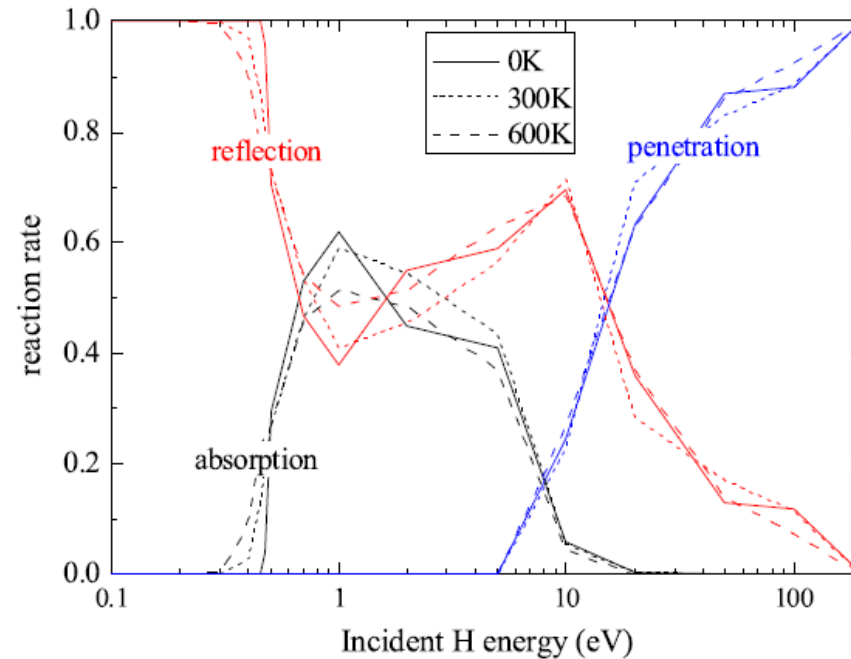
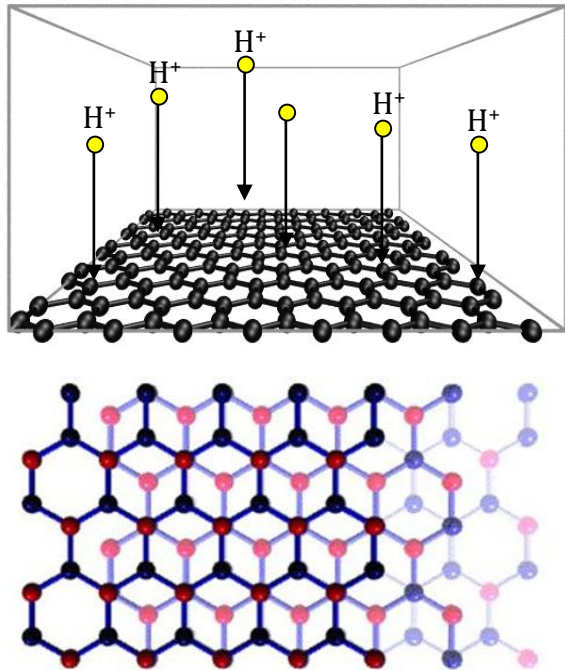
Modèle fluide 2D plasma ICP Cl2/Ar

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⁺ - 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⁺/Cl₂⁺ - silicium

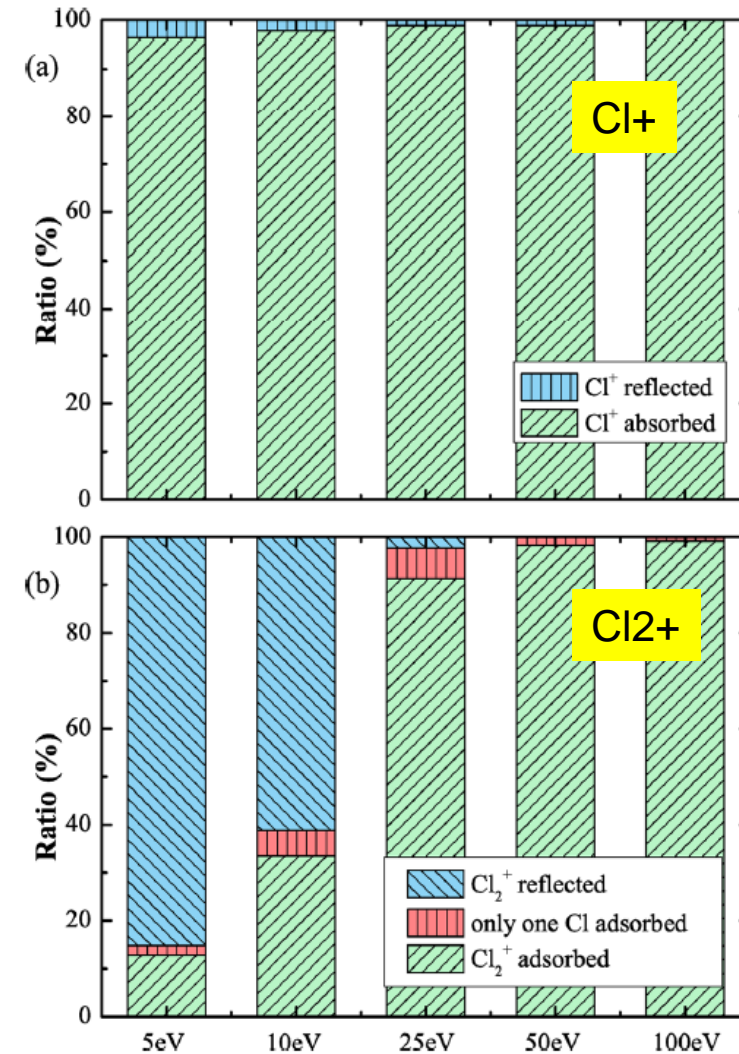
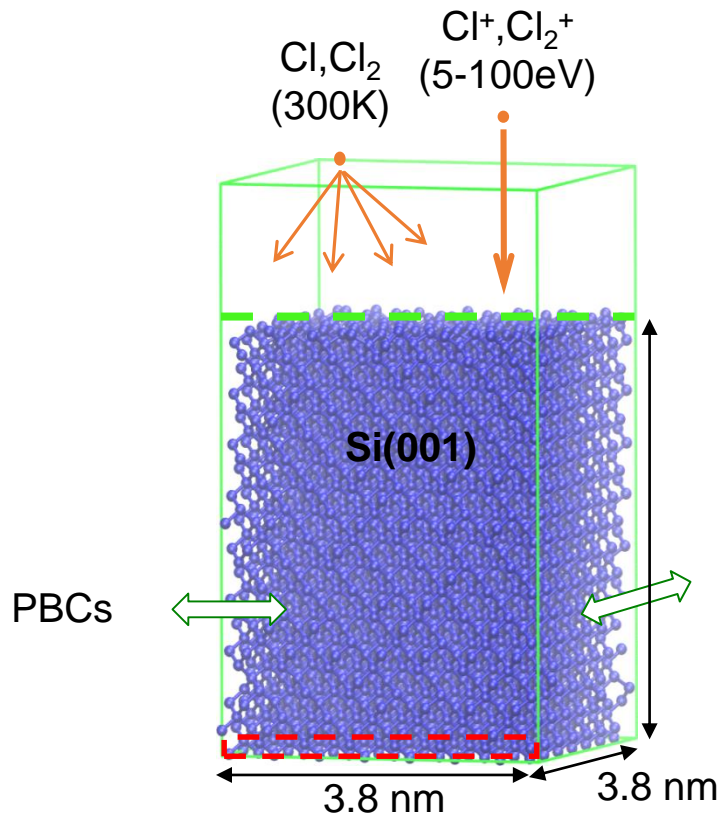
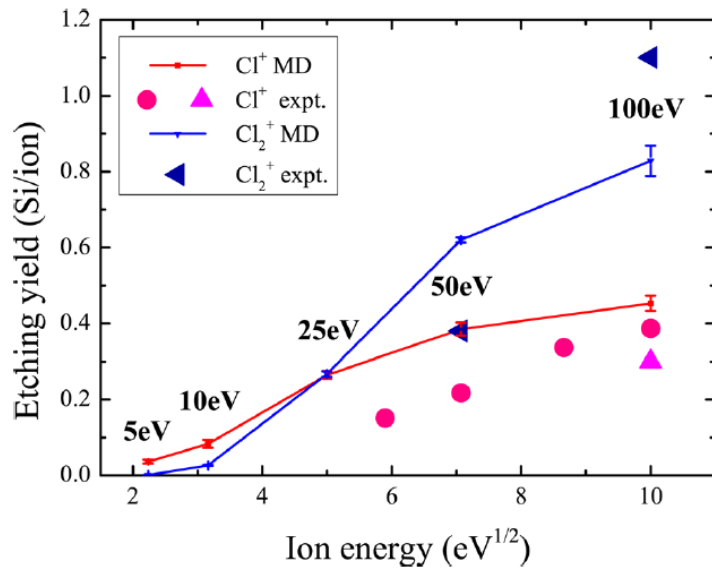


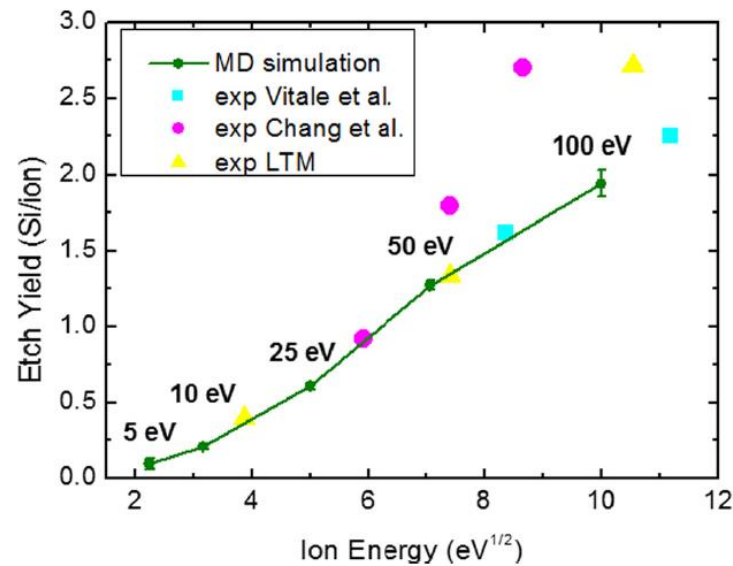
FIG. 6. (Color online) Statistical results of the behavior of the (a) Cl⁺ and (b) Cl₂⁺ impacts on a cell at its steady state. For the Cl₂⁺ case, when one or both Cl is/are absorbed, the bond of the ion is always broken.

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

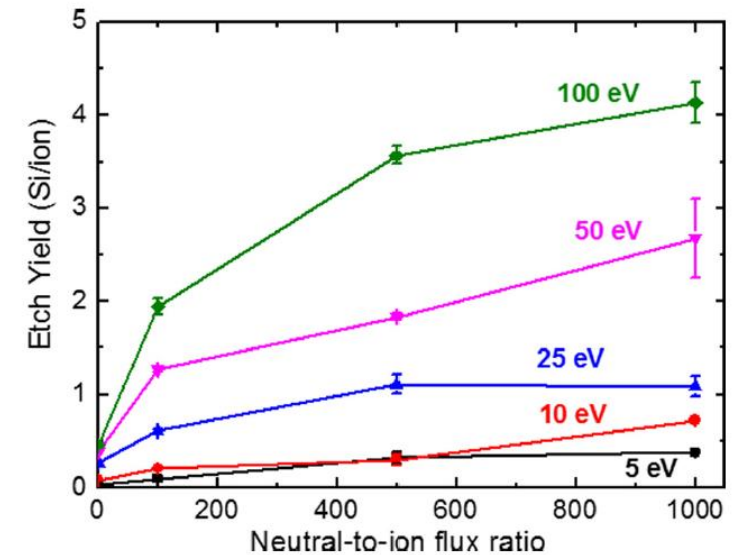
Cl⁺ ou Cl₂⁺ sur Si



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



Cl/Cl⁺ sur Si

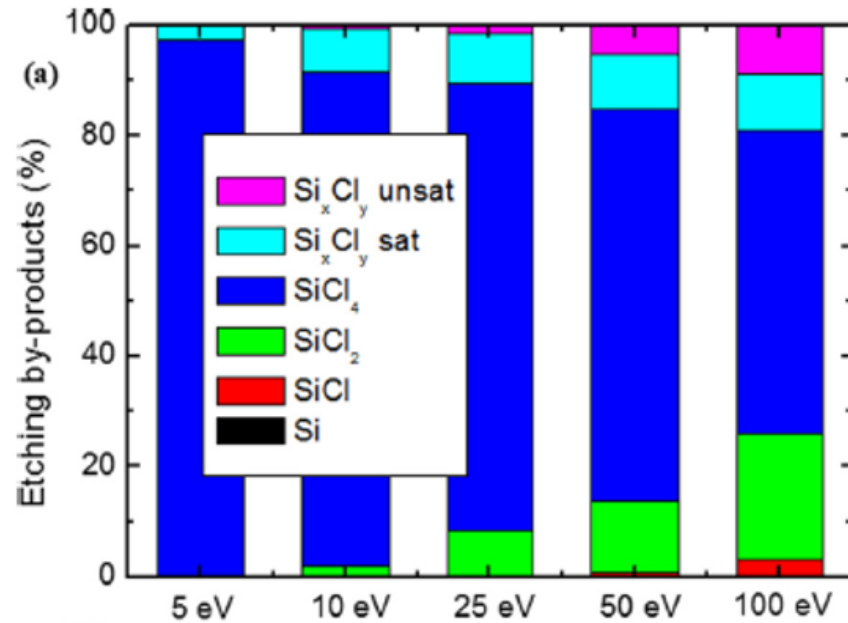


Brichon, Despiou-Pujo, Mourey, Joubert, JAP 118, 053303 (2015)

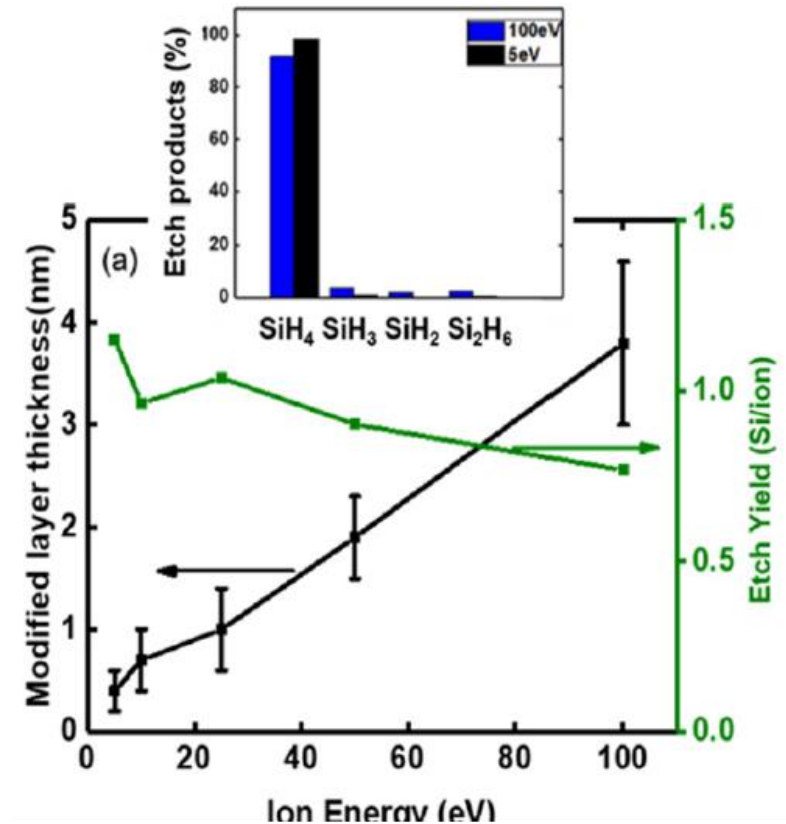
Brichon, Despiou-Pujo, Joubert, JVST A 32, 021301 (2014)

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

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

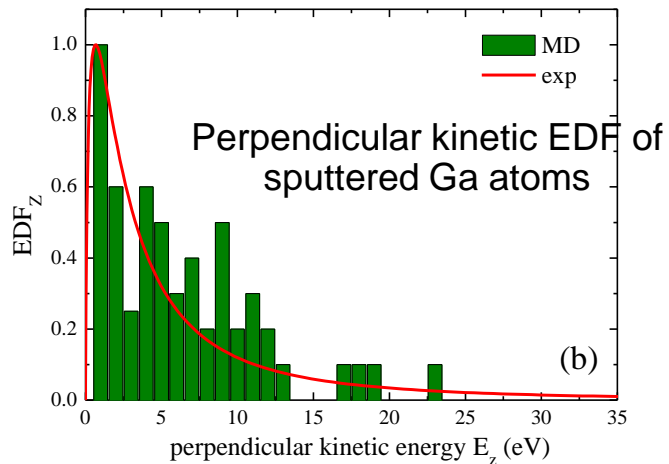
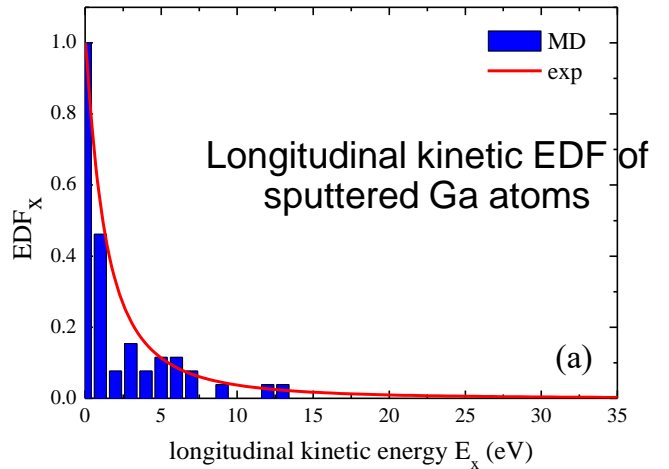


H/H⁺ sur Si ; $\Gamma_n/\Gamma_i = 10$

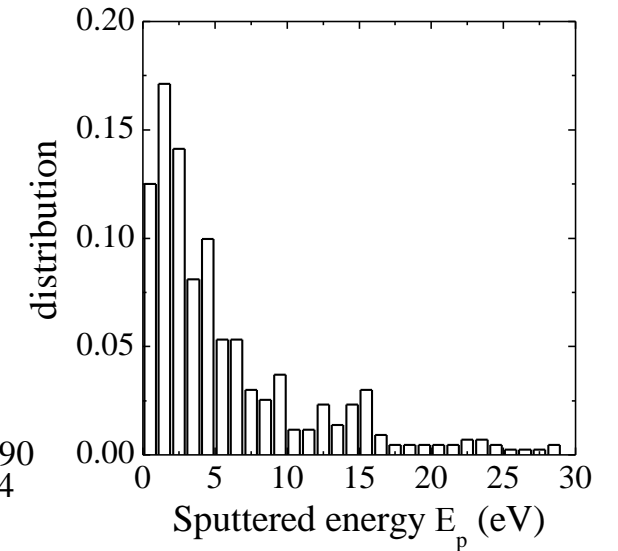
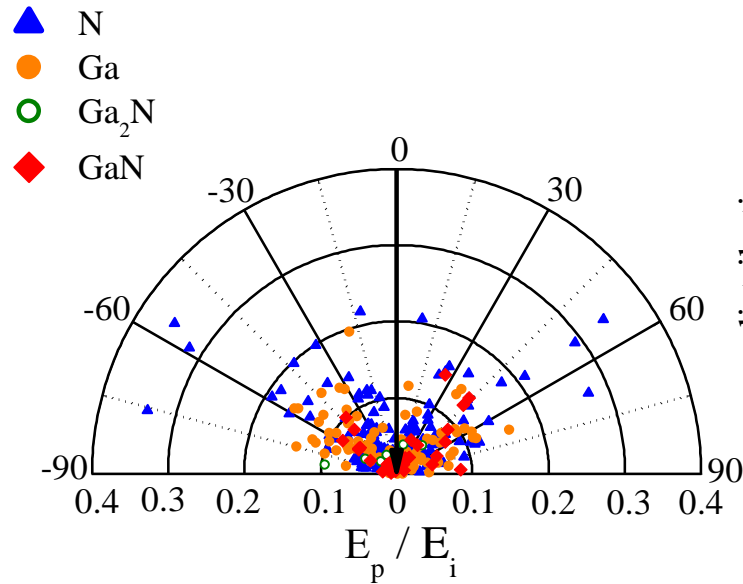


Exemple DDB : Vitesse/énergie des espèces émises en surface -> infos sur les coefficients d'acomodation ?

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