

Interactions Plasma/Surface dans les procédés de gravure: Gravure Ionique Réactive et *Atomic Layer Etching*

Cédric Mannequin, Tojo Rasaoanarivo, Tatiana
Chancelle Mbouja Signe, Duc Duy Tran, Aurélie Girard,
Rim Ettouri, Ahmed Rhallabi, Christophe Cardinaud

Jeudi 26 Octobre 2023



01/10/2022

2016


2014

2010

2007



CRCN- CNRS (section 10)
Institut des Matériaux de Nantes- Jean Rouxel
Plasma ALE



Professeur Assistant
University of Tsukuba
Grenoble Unit/Campus-in-Campus Initiative


Now **J-FAST: Japanese French Laboratory for Semiconductor physics and Technology**
Plasma Etching (RIE and ALE) of Wide Band Gap Semi-Conductors



NIMS-Postdoctoral fellow
National Institute for Material Sciences
Resistive switching in Ta₂O₅ and PEO (polymer)



PhD- Physics/ Materials Physics
Université Grenoble-Alpes, CNRS/LTM, CEA/Leti
Resistive switching in HfO₂



Engineer: Materials Science and Micro/Nano

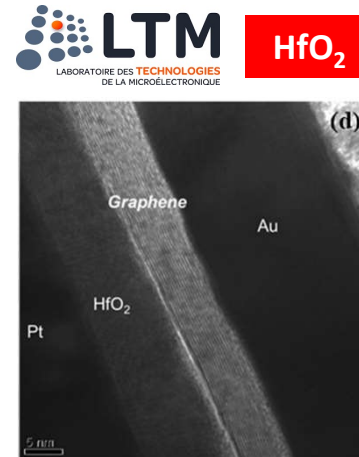
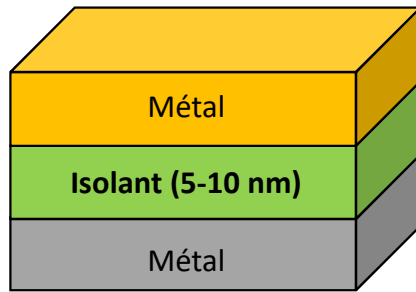
2010 à 2016: Memristors et neuromorphismes

Ingénierie des structures

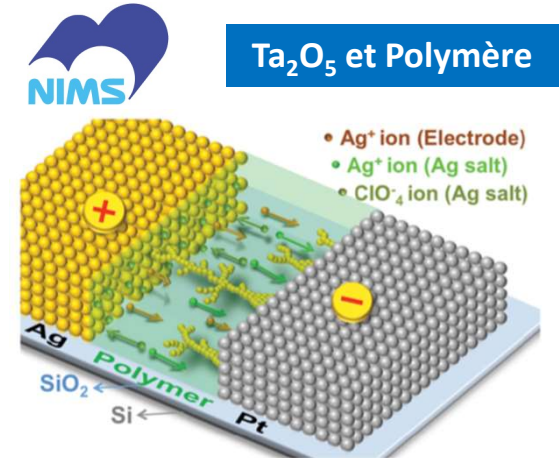
Métal-Isolant-Métal en couches minces

Dépôts, Electrodes, Plasma, Intercalation

(PE)ALD, E-beam, Pulv. réactive et *Spin coating*



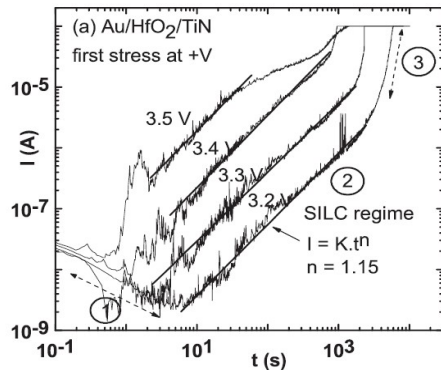
C. Mannequin *et al.*, *Microelectronic Engineering* 161, 82–86 (2016)



K. Krishnan, C. Mannequin *et al.*, *Adv. Mater.* 28, 640–648 (2016)

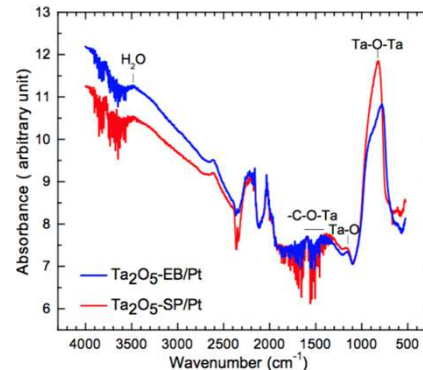
Claquage diélectrique (réversible) et Mécanismes de conduction: Création, diffusion et annihilation de défauts

$N_e, N_{\text{défauts}}$
(I-V, temps, impédances)



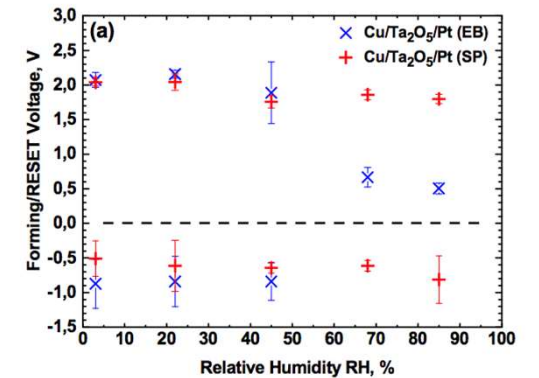
C. Mannequin *et al.*, *J. Appl. Phys.* 112, 074103 (2012)

Structure, morphologie et composition
(XRD, XRR, XPS, AFM, Ellipso., FTIR)



C. Mannequin *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 385, 426–435 (2016)

Environnement:
Humidité, Température, vide



C. Mannequin *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 06GG08 (2016)

- ✓ Création d'un laboratoire
- ✓ Partenariats: Industriels et académiques
- ✓ Financements
- ✓ Enseignements
- ✓ Encadrements: 2 thèses, 3 Masters



JFAST
IRL/INP

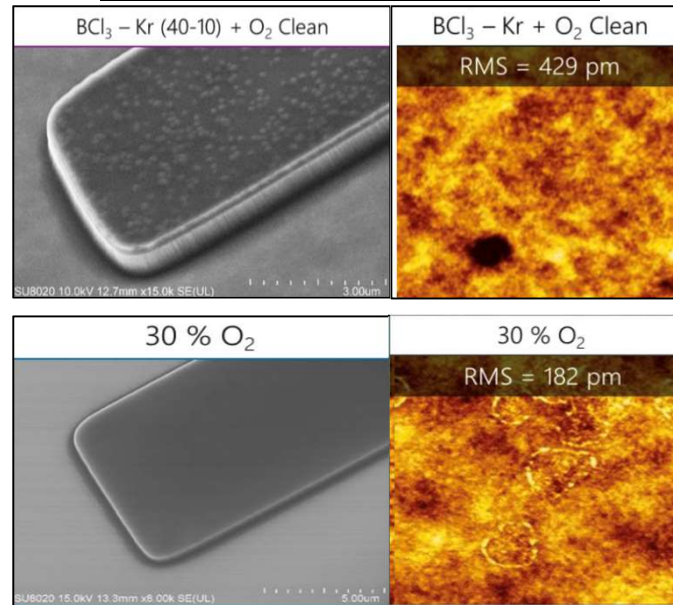
Japanese French
 Laboratory for
 Semiconductor physics
 and Technology
 U. GRENOBLE ALPES | CNRS
 AIR-LIQUIDE | U. TSUKUBA

Gravure Ionique Réactive (RIE)
 Contrôlée à l'échelle d'une
 couche atomique (ALE)

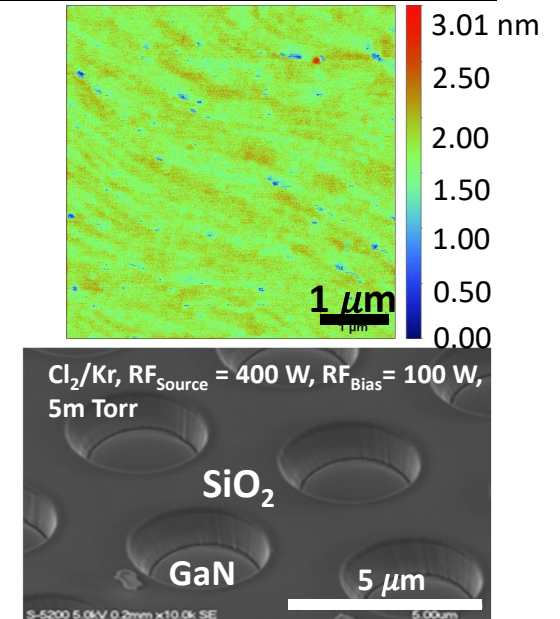
Contrôle:
 dimension et des densités
 de défauts (morpho. et/ou
 stœchiométrie)

GaN, Diamant et $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3/\text{AlGaO}$

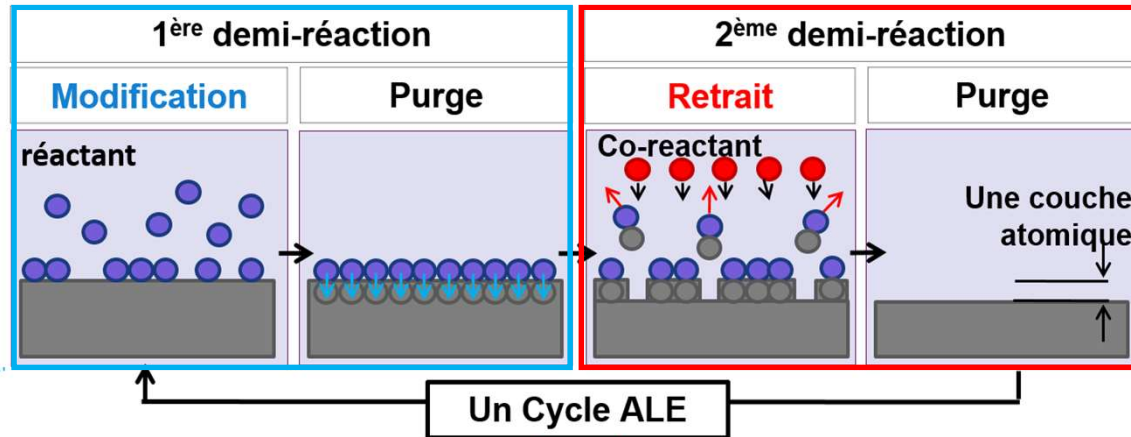
RIE in BCl_3 of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$



RIE in Cl_2/Kr of GaN



ALE



Modification d'une couche atomique

Absorption

Adsorption
(Chimisorption ou Physisorption)

Formation de couches minces

Retrait/Activation d'une couche atomique

Bombardement ionique

Chimie du plasma
(sans accélération des ions)

SEPARATION
Synergie
Neutres/ions

Matériau cible

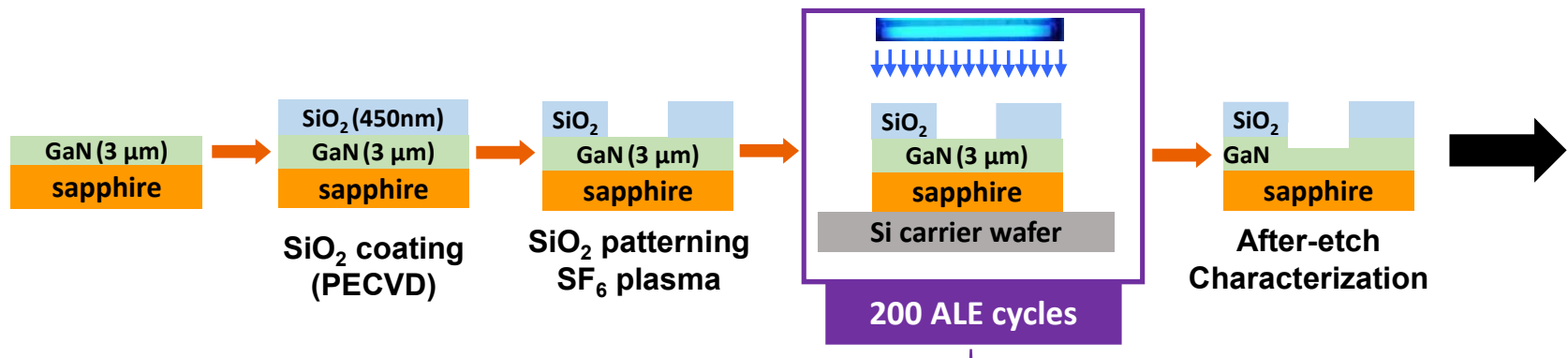
Réactants, Mécanismes

**Critères
d'idéalité ALE**

Auto-limitation: sélectivité
Séparation: temporelle, découplage

J-FAST: ICP etcher and ALE experimental protocol

Planar UID (0001) Ga-polar i-GaN with patterned SiO₂ hard mask:



Approche « moyenne »

AFM: Roughness

SEM: Morphology and etch rate

Etch Per Cycle (EPC) = etched thickness / 200

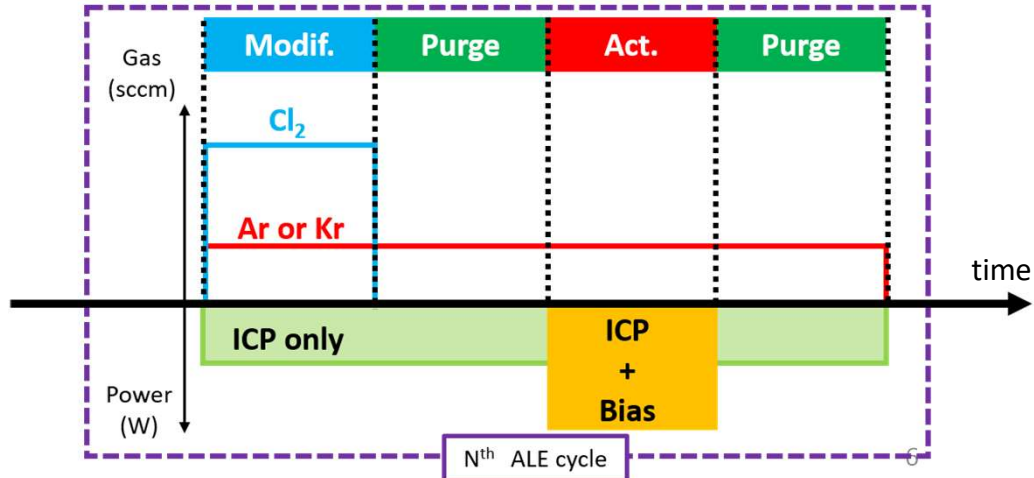
10 points measurements for the etched thickness for a minimum of 5 holes

Modification: Cl₂/Ar or Cl₂/Kr (40/10 sccm), 5 mTorr, ICP Power = 50 W, Bias = 0 W;
Activation: Kr (10 sccm), 5 mTorr, ICP Power = 100 W, Bias = 15 - 50 W

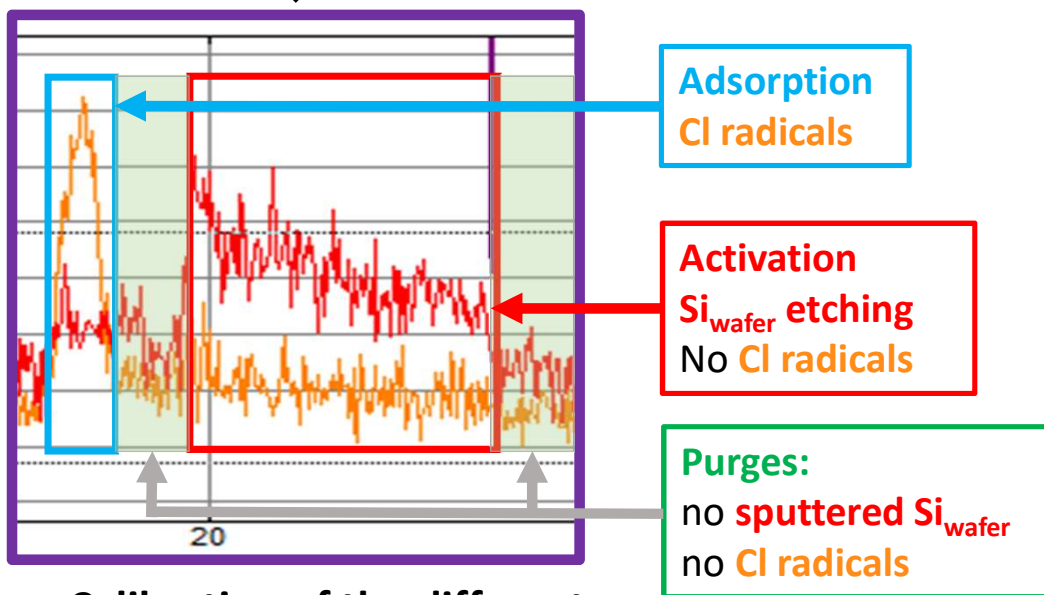
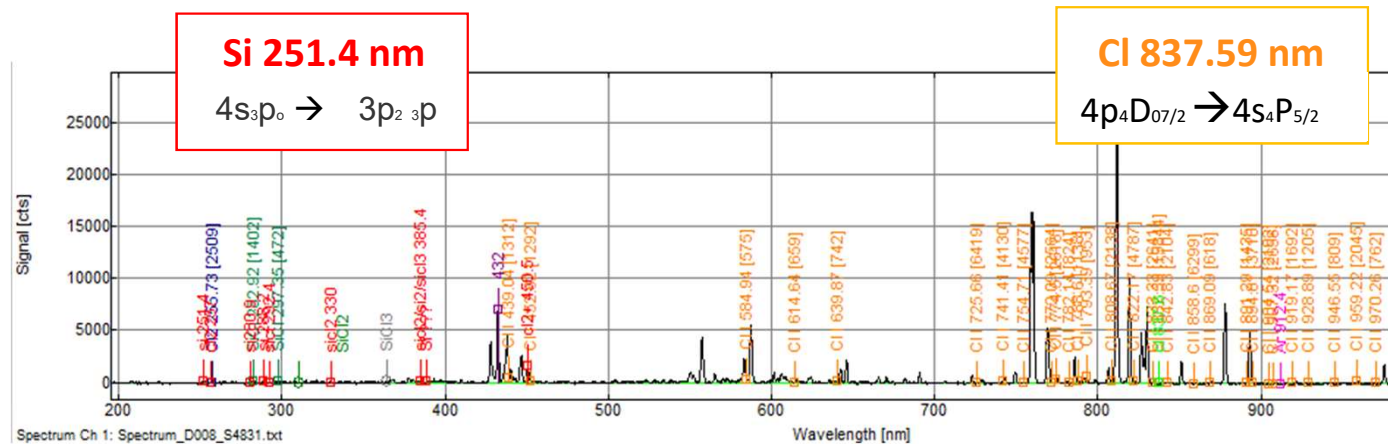
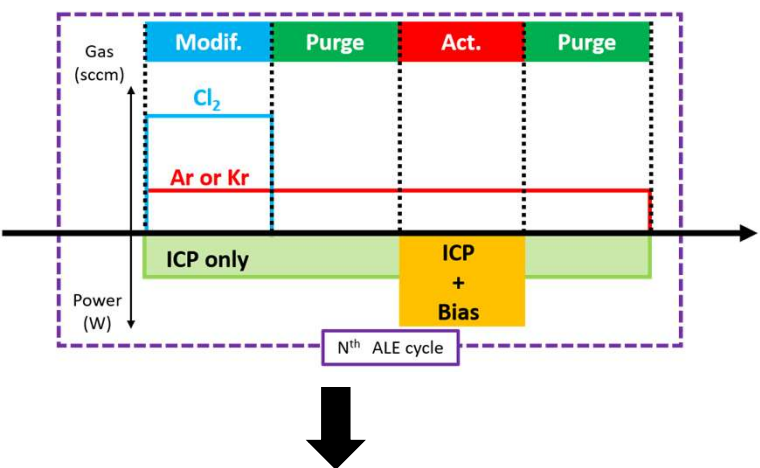
SAMCO-ULVAC RIE 200ip



- ICP etcher:
- Pressure: 0.1 -13 Pa
 - 2 RF at 13.56 MHz
 - RF Wsource (coil): 15-900 W
 - RF Wbias: 10-300 W
 - 6 inch wafers (up to 8 inch)

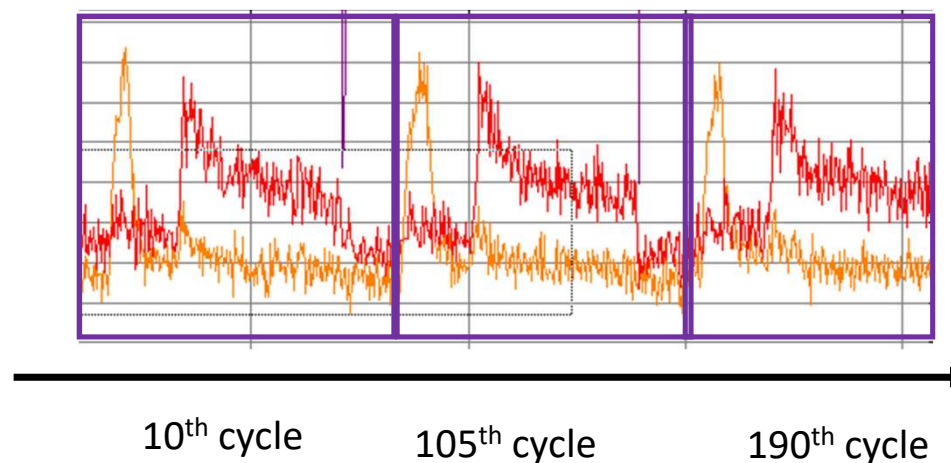


Our Equipment and ALE process: OES for in-situ monitoring

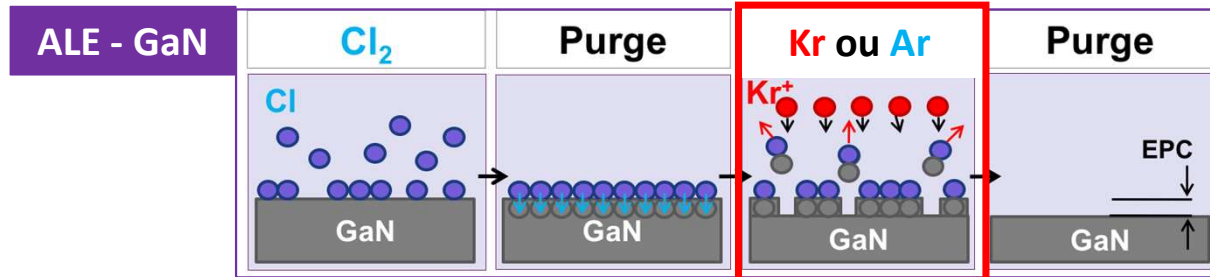


Calibration of the different ALE steps using OES

monitoring reproducibility for each ALE cycle



ALE Plasma: Fenêtre de contrôle de l'énergie des ions à l'**Activation**

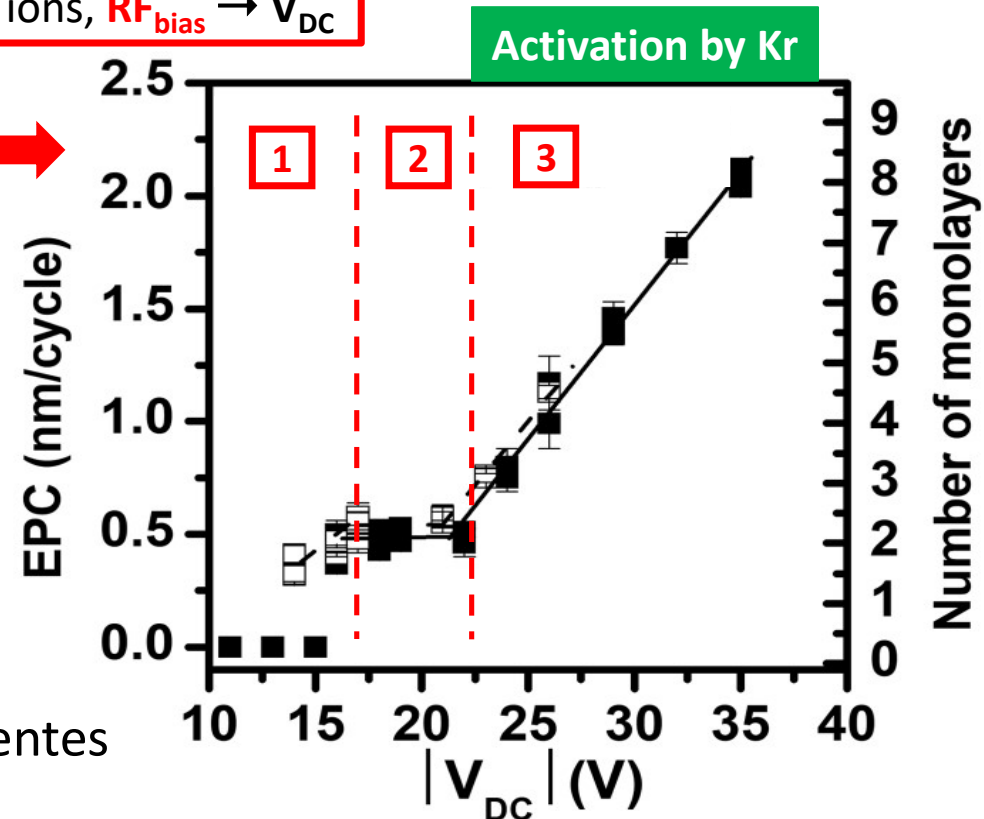


EPC selon l'énergie des ions, $RF_{bias} \rightarrow V_{DC}$

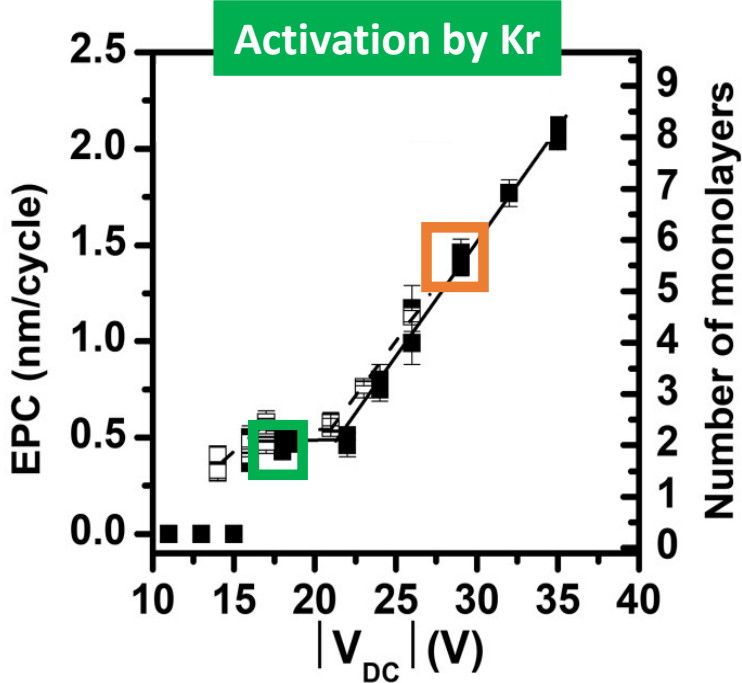
1 $\overline{EPC} = 0$ ou non-constant, retrait partiel ou nul de la couche modifiée
Ions à des énergies insuffisantes ?

2 $\overline{EPC}_{/Fen\hat{e}tre\ ALE} = \text{constant}$
ALE autolimitée ?
Retrait uniquement de la/les couche/s modifiée/s ?

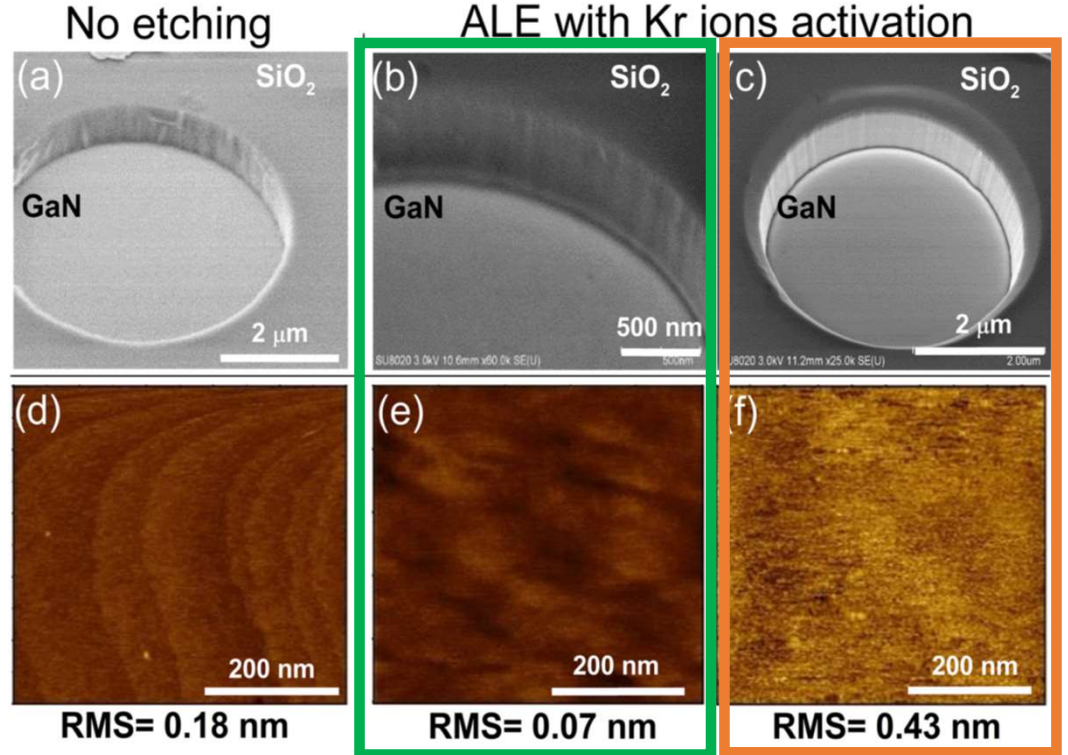
3 Augmentation de l' \overline{EPC}
Retrait couche/s modifiée/s + couches sous-jacentes



ALE Cl₂/Kr: GaN surface after ALE



No degradation of the roughness after the Cl₂/Kr ALE process for the ALE window conditions, even a **smoothing effect**



ALE: Approche Moyenne

✓ Démonstration / Faisabilité d'un procédé industriel

✗ Discussions *a posteriori*



Problématique 1:
Réactants aux plasmas?

Espèces
Formation, quantification, transport

Problématique 2:
Mécanismes aux surfaces

Autolimitation
Cinétiques, états de surfaces

Problématique 3:
Dérives

Séparation
Découplage: **Retrait** $n^{\text{ième}}$ cycle → **Modification** $(n+1)^{\text{ième}}$ cycle

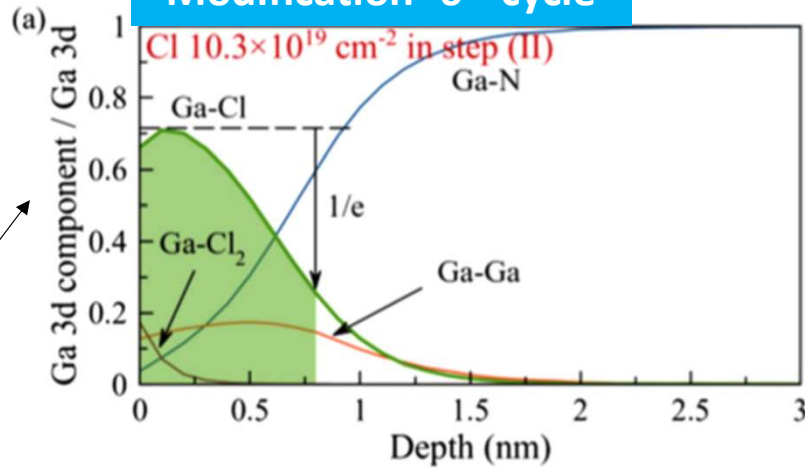
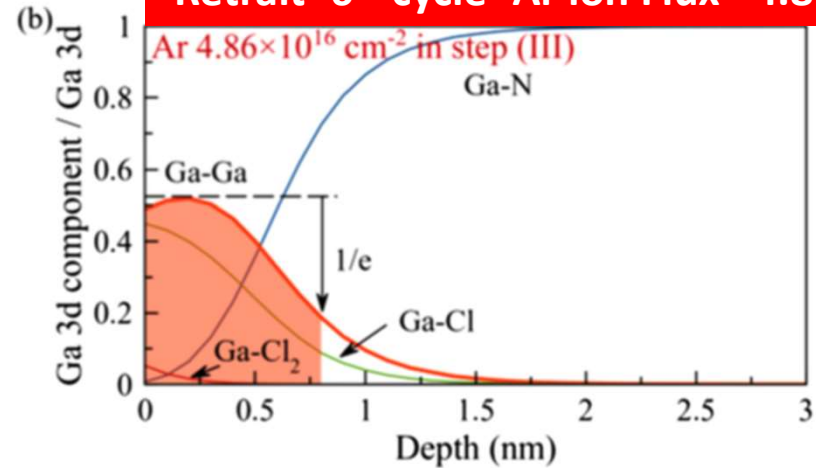
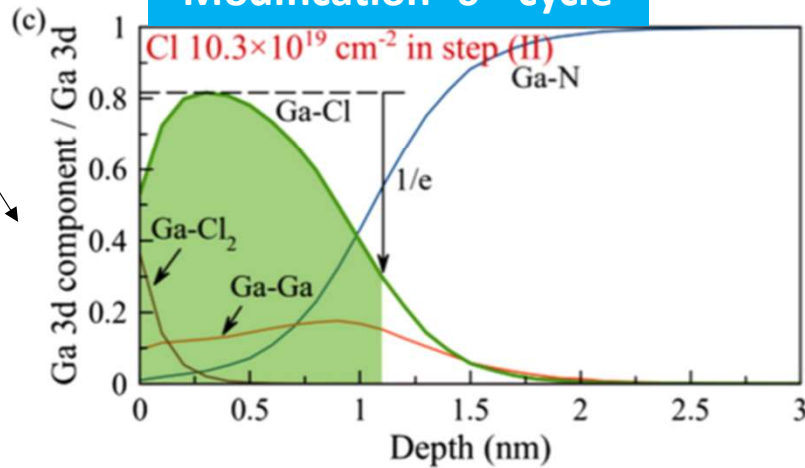
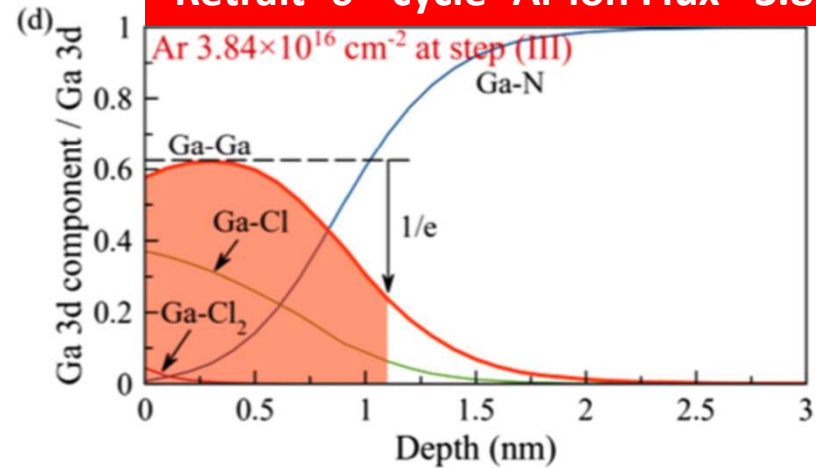
Problématique 4:
Environnement ?

Réactions aux parois Température Emission UV

M
A
T
E
R
I
A
U

ALE par une approche *in situ*

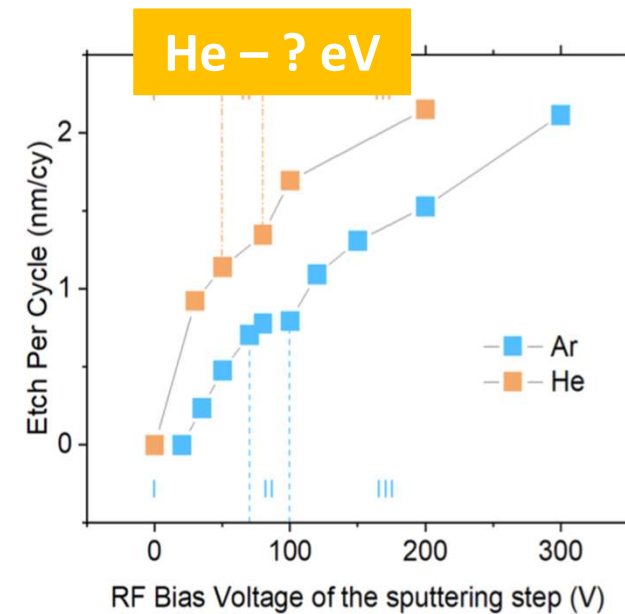
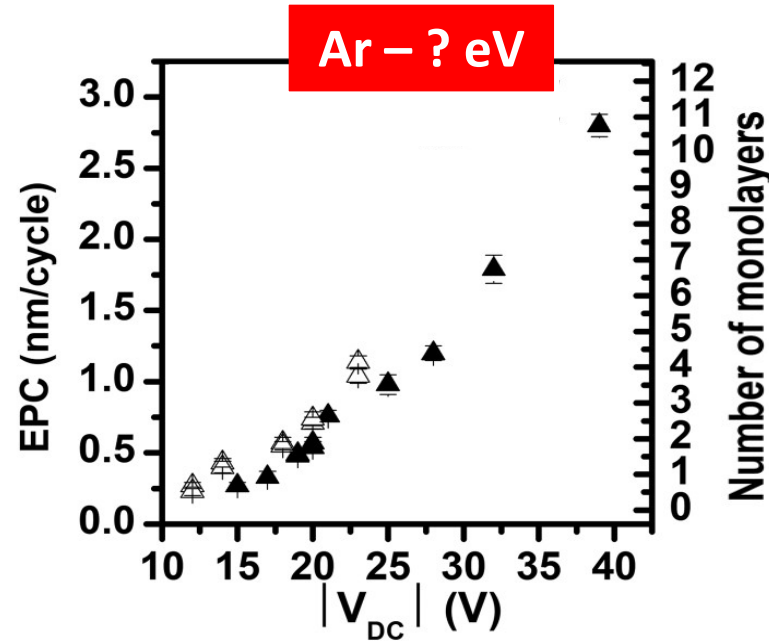
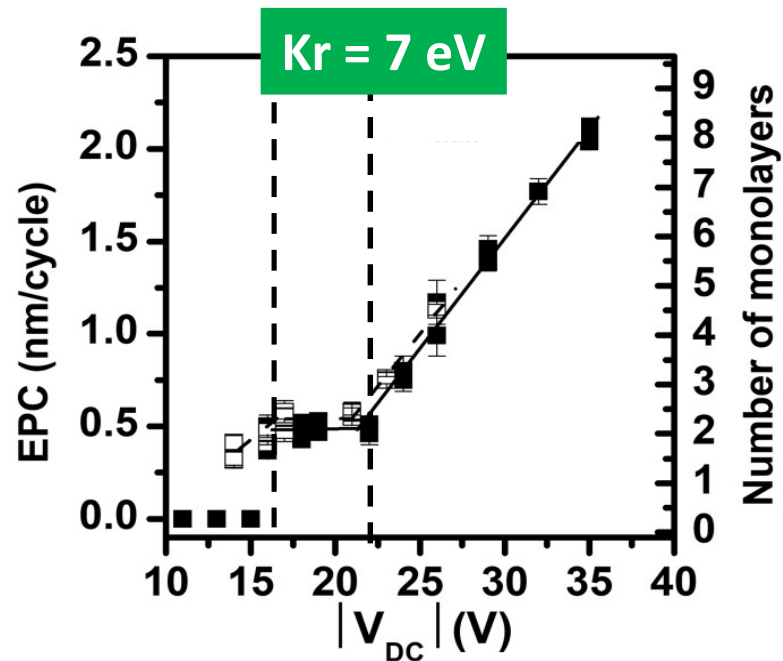


Plasma (directional) ALE: **Modification****Modification- 6th cycle****Retrait- 6th cycle- Ar ion Flux = $4.86 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$** **Modification- 6th cycle****Retrait- 6th cycle- Ar ion Flux = $3.84 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$** 

XPS

Plasma (directional) ALE: **Activation** effect of Rare gas substitution

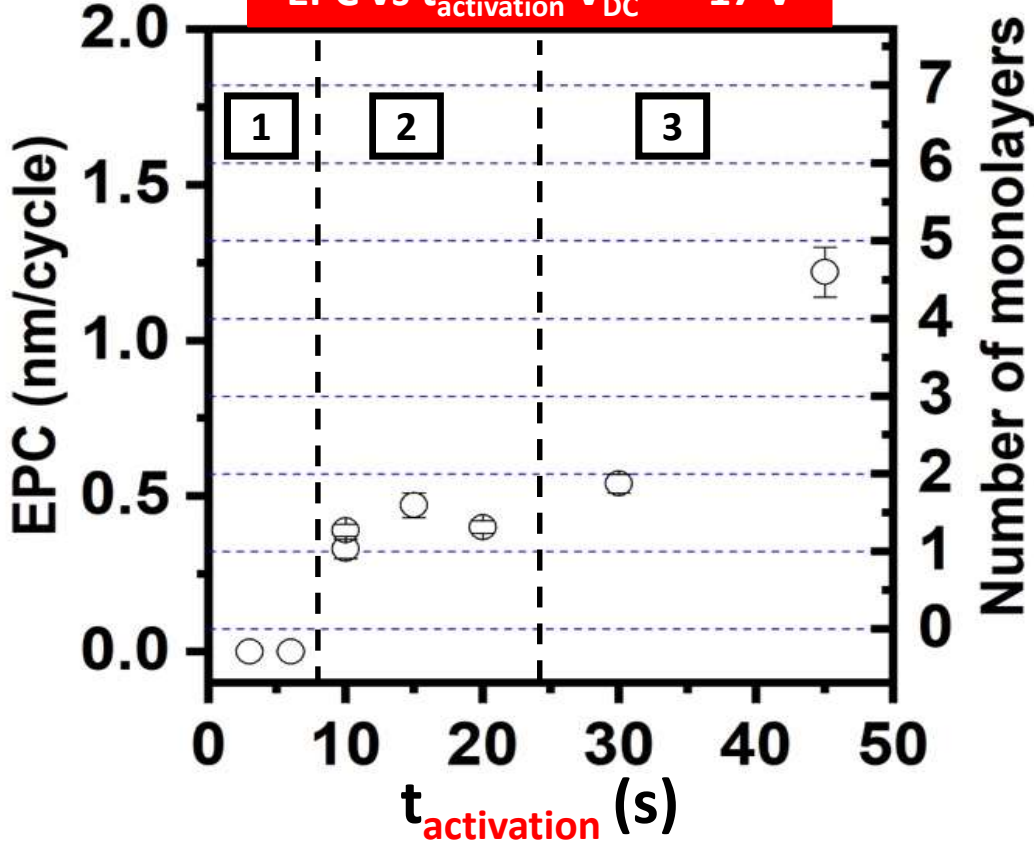
*S. Ruel et al., J. Vac. Sci. Technol. A
39(2) Mar/Apr 2021*



ALE window can be optimized by tuning IEDF (by ion mass)

Activation: a self-limiting regime ?

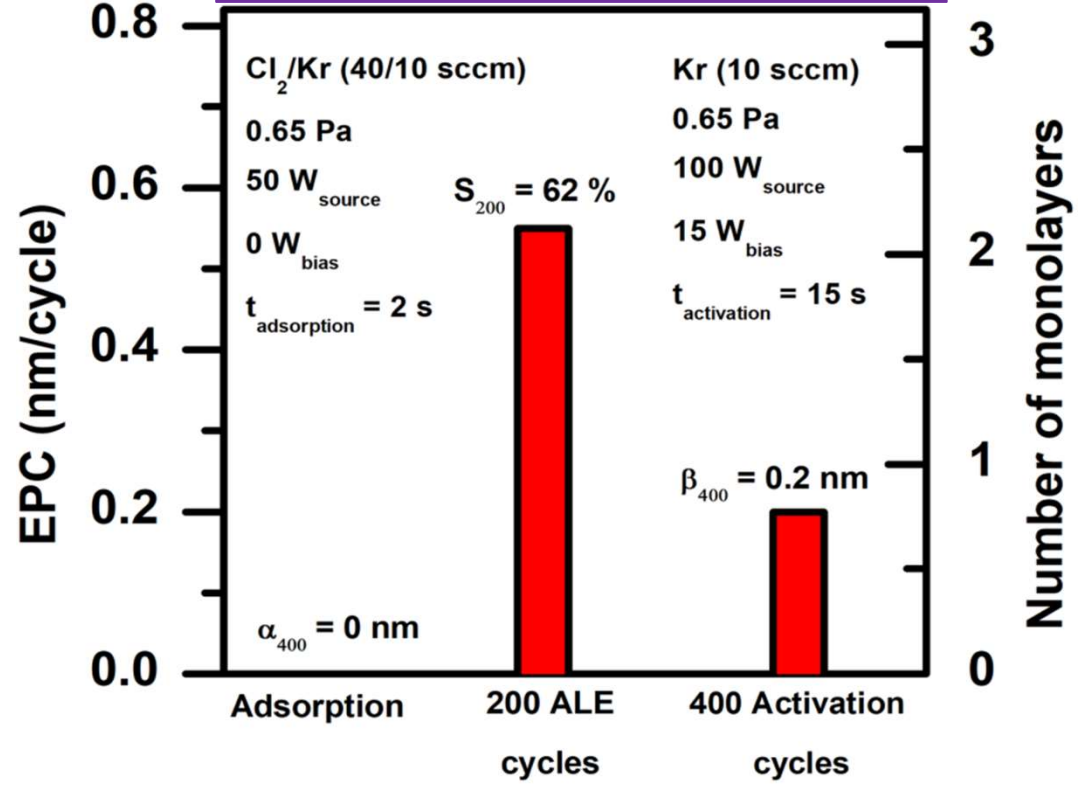
EPC vs $t_{\text{activation}}$ $V_{\text{DC}} = -17 \text{ V}$



$$(S_y) = \frac{\text{EPC} - (\alpha + \beta)}{\text{EPC}} \times 100\%$$

EPC = etch per cycle
 α = etch from **Modification** only
 β = etch from **Activation** only

Synergy at the ALE window, $V_{\text{DC}} = -17 \text{ V}$



 $(t_{\text{activation}} \otimes E_{\text{ion}} \otimes \Phi_{\text{ion}})$?
 New sites are introduced at **Activation** and for following **Modification** step ?

Activation is not self-limited process

Projet CNRS 2022: Approche Locale pour l'ALE

Action 0 : Diagnostics des plasmas - contrôle des espèces réactives

Plasma: n_e , T_e , V_p
 Id./Quantif.: nature, densités, flux (Φ)
 Fonction de distribution en énergie des ions (*IEDF*)
 Schémas réactionnels: plasma et aux parois

Sonde de Langmuir
 Spectromètre de Masse
 OES
 Sonde planaire, RFEA

Boucle de rétroaction

ALE

Action 1 : Modification

Interactions
 Plasma/Surface:
 1^{ère} couche atomique
 Volume*
 Epaisseur

Ellipsométrie
 LEIS
 XPS

Action 2 : Retrait

Energies des ions
 et distribution
 Surface après
 Retrait

Langmuir
 RFEA

Ellipsométrie
 LEIS
 XPS

Action 3: Purges et environnement

Température
 Emission UV
 Réactions aux
 Parois du reacteur

OES

XPS

Suivi temporel à l'échelle d'un cycle ALE

Cinétiques des réactions
 Critère d'autolimitation

Action 4: Analyses *ex situ*

Répétition des cycles ALE

Découplage des étapes $n^{\text{ième}} \leftrightarrow (n+1)^{\text{ième}}$
 Critère de séparation

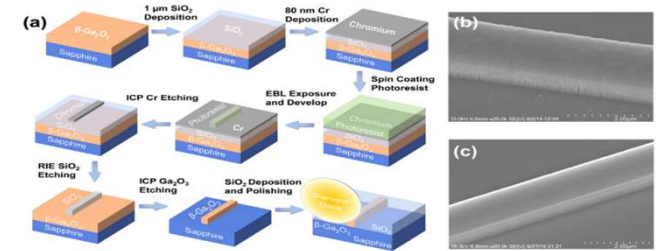
Action 5: Plasmas pulsés

Projet CRCN et Chair Junior Talent NEXT 2022-LOPALEOS (i-site) : Une approche locale pour la compréhension des mécanismes d'interaction plasma-surface à l'échelle des étapes d'un cycle ALE



Electronique de Puissance /Télécom.:
Diodes-Schottky, MOSFETS, HEMTs, 6G et Ultra-RF

Optoélectronique:
DéTECTEURS UV, guides optiques



J. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. 115, 251108 (2019)

Modification par Chime Plasma

Retrait

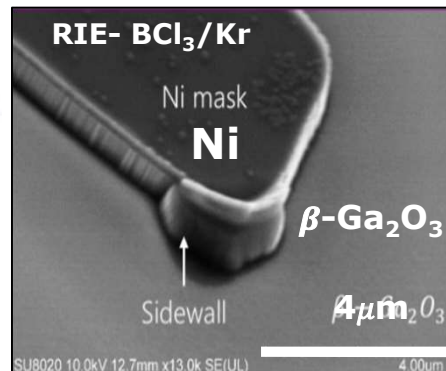
Hydrocarbures, CH_4/H_2 :

- Formation d'oligomères C_xH_y
- Directe Hydrogénation:

GaH_3 , Ga_2H_6 , $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$,
 CO_x , H_2O

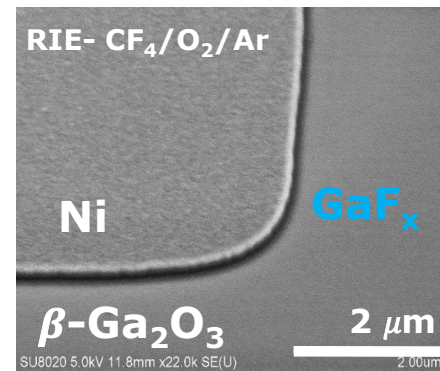
Chloration: $\text{BCl}_3 / \text{Cl}_2$:

- Adsorption de Cl, BCl_x ,
- Formation d'un dépôt B_xCl_y



Fuoruration: C_xF_y ou SF_6 :

- Directe Fluoruration: GaF_x
- Formation de couche FC



Impact ionique
(Ar, Kr, Xe)

Ajout O_2 au plasma
Ions et radicaux O

Température
cryo.- 2000 C

Thèse Tatiana Chancelle Mbouja Signe (D1): Etude et développement de procédés de gravure ionique réactive pour les oxydes de vanadium.

Directeur: Christophe Cardinaud, Supervision: Aurélie Girard et C. Mannequin

Contexte : $(V_xCr_{1-x})_2O_3$ sont des isolants de Mott à l'étude pour la fabrication de réseaux Neuromorphiques

Problématique : Peu de procédés de gravure et pas d'études sur les mécanismes de gravure

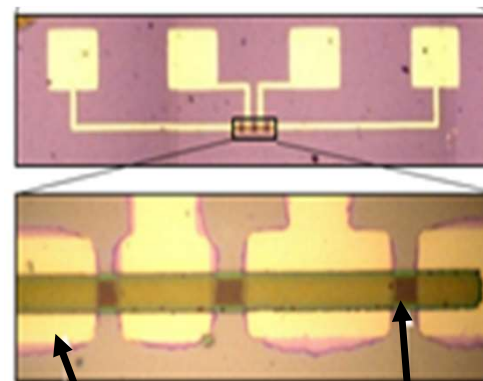
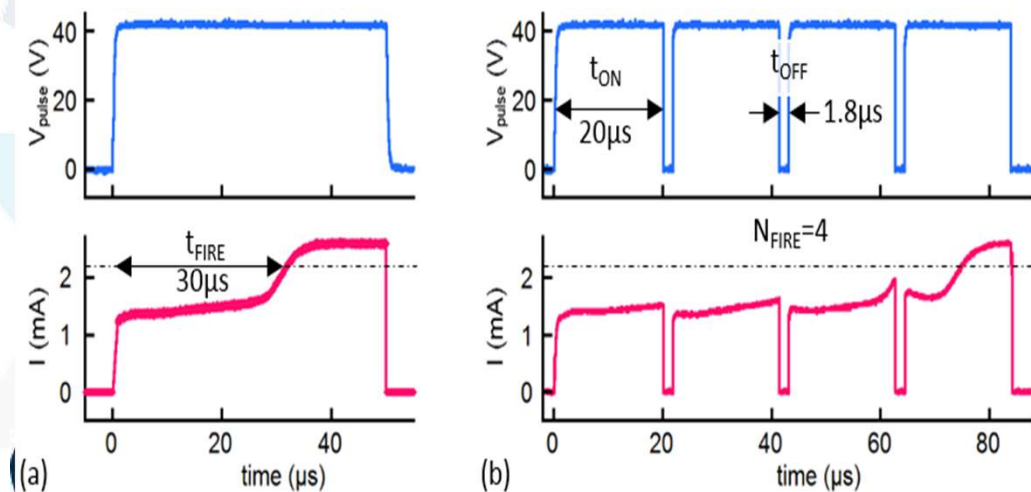
Objectifs :

Identification des chimies plasmas et des conditions plasmas (ions, formation de produits volatils)

Qualité des surfaces pour le maintien des carac. Mott

Thin Films Demonstrator

(PhD thesis C. Adda, pari scientifique régional Neuro-Mott)



Electrodes TiN $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$

C. Adda et al. (2018) *MRS Comm.*, 8(3), 835
C. Adda et al., *IMW* 2017, 1

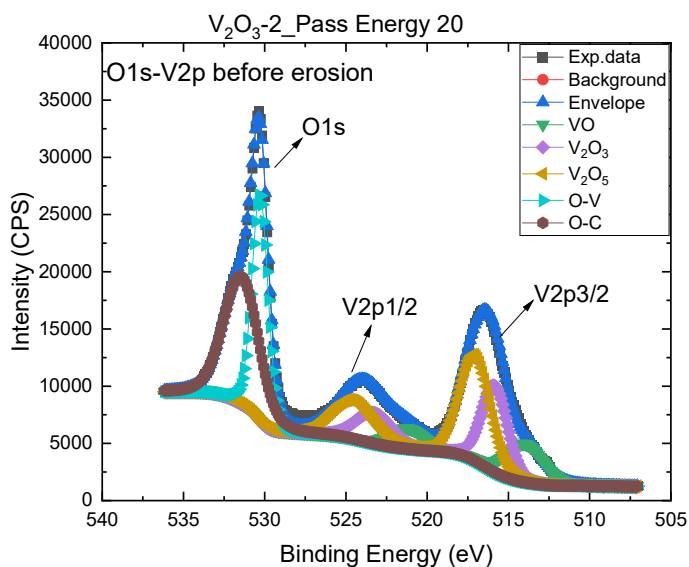
Projet Mott-IA,
IMN-PMN



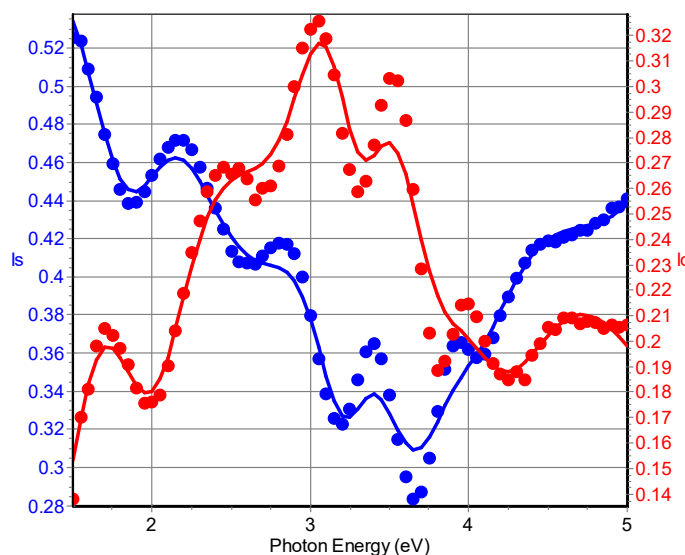
Thèse Tatiana Chancelle Mbouja Signe (D1): Etude et développement de procédés de gravure ionique réactive pour les oxydes de vanadium.

Directeur: Christophe Cardinaud, Supervision: Aurélie Girard et C. Mannequin

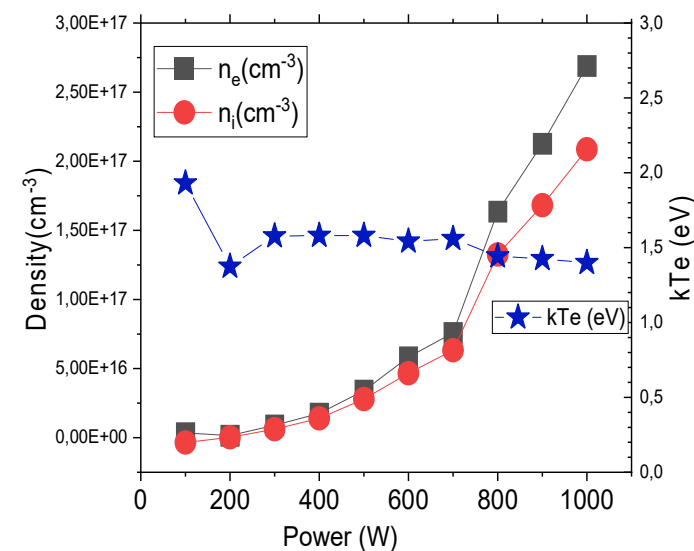
Spectres XPS O1s-V2p d'une couche de V_2O_3 partiellement oxydée



Mesures et modèles ellipsométriques V_2O_3/SiO_2



N_e et T_e d'un plasma Ar mesurées par sonde de Langmuir



Thèse Tojo Rasoanarivo (D1): Modélisation multi-échelle de l'ALE du GaN par plasmas chlorés

Directeur: Ahmed Rhallabi, Supervision: F. Roqueta (ST), M. Boufnichel (ST) et C. Mannequin

Contexte : ST Microelectronics Tours investit dans l'ALE plasma pour le GaN et AlGaN (électronique de puissance)

Problématique : ALE GaN est connue mais pas de modèles globaux pour suivre un procédé ALE complet

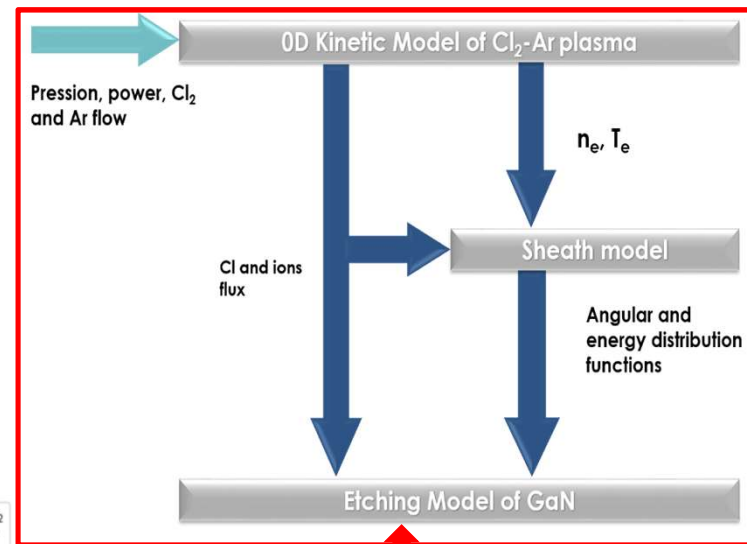
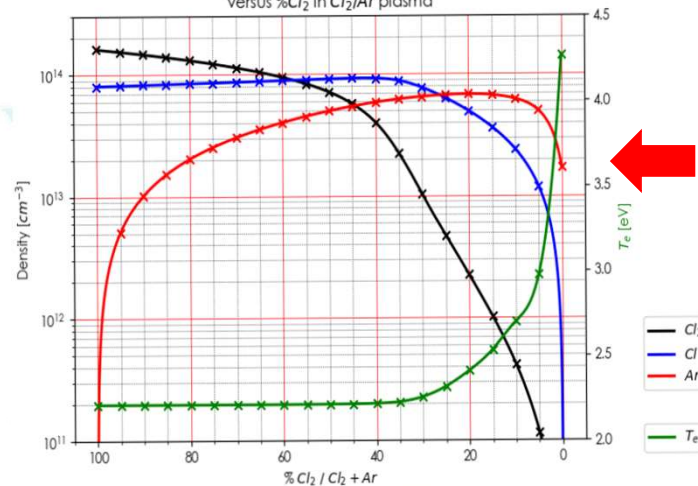
Objectifs :

Adapter un modèle multi-échelle développé pour la RIE à l'ALE et le conforter par des mesures exp.

Développer un **modèle d'interaction Plasma Cl₂ et/ou Ar avec la surface GaN**

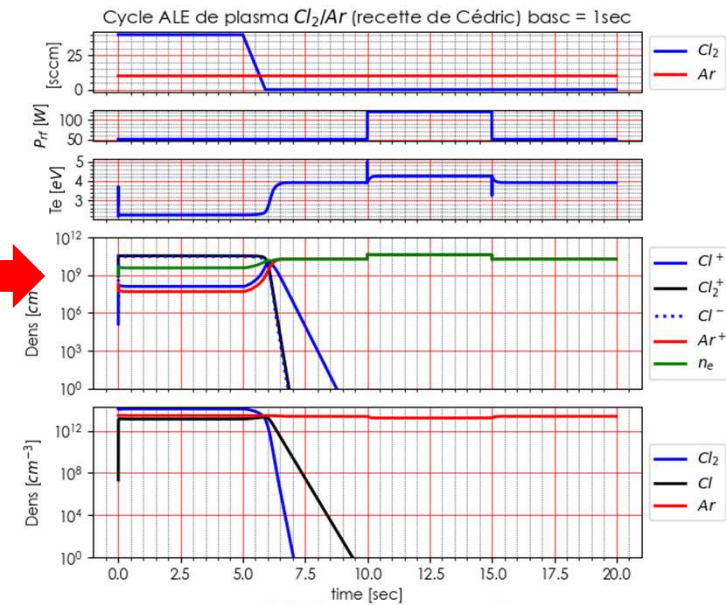
Validation des états stationnaires

Neutrals densities & Electronic temperature versus %Cl₂ in Cl₂/Ar plasma



Mesures Plasma Cl₂ et Ar : OES et LP
Surface GaN par XPS

Cycle ALE

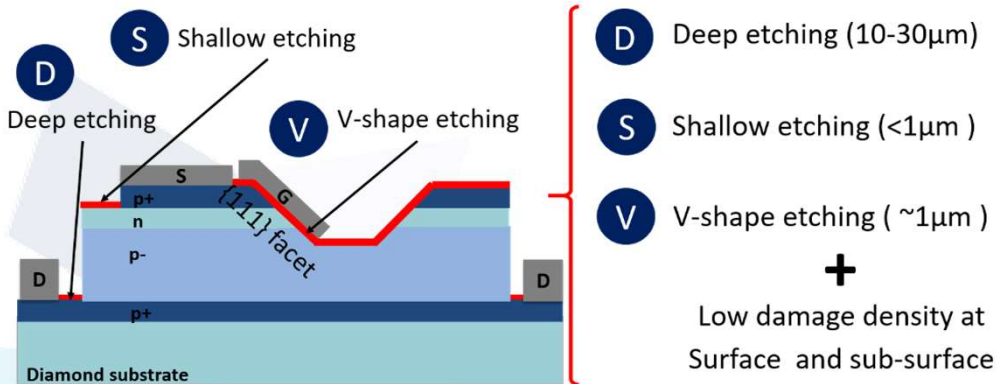


Thèse Duc Duy Tran (D3): Procédés de gravure pour le Diamant

Directeur: Etienne Gheeraert (Néel, Fr), Cédric Mannequin (UT, JP)

Contexte : Electronique de Puissance et centres NV pour l'informatique quantique

Problématique : Gravure est difficile à mettre en œuvre (mauvaise selectivité, redépôt du masque métal) et graphitisation/amorphisation des surfaces



Objectifs :

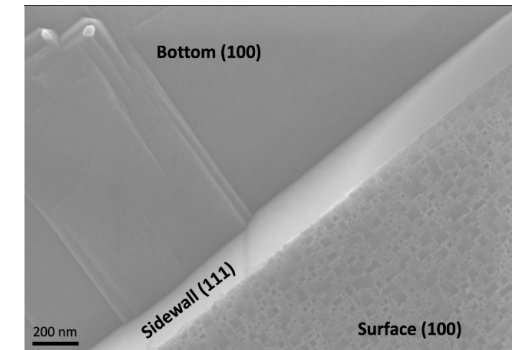
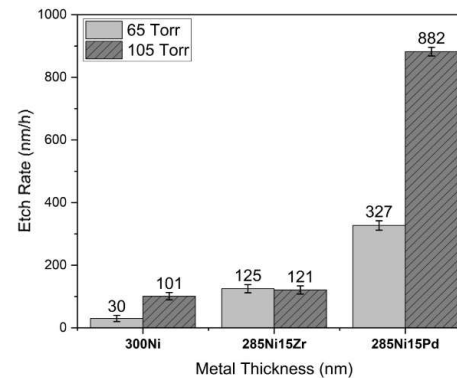
Développer des procédés de gravure pour les différents besoin de mise en forme d'un transistor Diamant :

Thermal Catalytic Etching

Electron Beam Atomic Etching (in environmental SEM)

Plasma Atomic Layer Etching

Thermal Catalytic Etching with Ni/Pd in H₂ (submitted to *Applied Surface Science*)



Special Thanks

ALE of GaN:

Congying You, Etienne Gheeraert, Henri Mariette, Katsuhiro Akimoto, Matsuhiro Sasaki, Christophe Vallée, Takahasi Teramoto, Christian Dussarat

LOPAEOS-NExT Talent:

Christophe Cardinaud, Aurélie Girard, Laurent Berthelot, Thomas Le Pape

(V,Cr)₂O₃ RIE processes and Mott-AI:

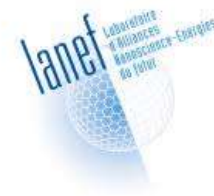
Tatiana Chancelle Mbouja Signe, Christophe Cardinaud, Aurélie Girard, Julien Tranchant, Laurent Berthelot, Benoit Corraze, Mohamad Haydoura, Justine Cordiez, Etienne Janod and Laurent Cario

Multi-scale modelling of ALE for GaN/ ST Microelectronics

Tojo Rasoanarivo, Rim Ettouri, F. Roqueta (ST), M. Boufnichel (ST), Ahmed Rhallabi

Diamond Etching processes:

Duc Duy Tran, Etienne Gheeraert, Henri Mariette, Katsuhiro Akimoto, Matsuhiro Sasaki, Christophe Vallée, Takahasi Teramoto, Christian Dussarat, Marceline Bonvalot



Some advertisement: Postdoc Position 21 months

Investigation sur les interactions plasmas-surface au cours de la gravure contrôlée à l'échelle atomique de l'oxyde de gallium par sondes locales

Début Janvier 2024

La personne recrutée aura pour objectifs d'identifier des chimies de plasma permettant de graver l'oxyde de gallium en procédé ALE, d'identifier les interactions plasma-surface lors des étapes de modification et de retrait d'un cycle ALE en relation avec les propriétés des plasmas à ces étapes et d'étudier l'évolution de ces mécanismes en fonction des paramètres machines du réacteur ICP Alcatel et lors de la répétition des cycles du procédé ALE.



Some advertisement: GDR RAFALD

Lille

9^e WORKSHOP RAFALD 2023

cnrs **GDR** Groupement de recherche
RAFALD
Réseau des Acteurs Français de l'ALD

**22>24
Nov. 2023**

► **rafald2023@iemn.fr**
<https://rafald.org/fr>

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie
Cité Scientifique Villeneuve d'Ascq - FRANCE

GDR RAFALD 2024 À l'IMN-Nantes



Merci pour votre attention



 Nantes
Université



GDR Groupement
de recherche
EMILI Étude des milieux ionisés
Plasmas froids créés par décharge
et laser