

Une Nouvelle Technique de Gravure en Microélectronique : L'Irradiation avec des Ions Multichargés

Jean-Pierre Briand
Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Introduction

L'utilisation des faisceaux d'ions monochargés dans la manipulation des wafers utilisés en microélectronique (implantation, pulvérisation, gravure etc) est un domaine bien connu de la collectivité travaillant dans le domaine des nanotechnologies. L'utilisation des faisceaux d'ions multichargés, disponibles depuis maintenant une vingtaine d'années semble cependant encore peu connue de cette collectivité, un peu conservatrice, bien que ces particules 'exotiques', possèdent des propriétés particulièrement originales et prometteuses. Le propos de cet article est de présenter quelques généralités sur les spécificités de ces ions multichargés par comparaison avec celles des ions monochargés extensivement utilisés depuis cinquante ans.

Les ions multichargés sont produits par des sources d'ions particulières les sources ECR développées dans le cadre des recherches sur la fusion thermonucléaire. Les recherches sur la fusion nucléaire qui sont basées sur l'interaction entre des ions très énergétiques ont amené les chercheurs à préparer des plasmas très chauds allant jusqu'à des températures ioniques de l'ordre de quelques centaines de keV (des millions de degrés). Ces plasmas doivent être confinés dans des structures magnétiques et chauffés, par des moyens variés tels que notamment l'injection de radiofréquences. De nombreuses méthodes de formation, chauffage et confinement de ces plasmas ont été étudiées depuis quarante ans. Une de ces méthodes, étudiée plus particulièrement au CEA à Grenoble dans les années 70-80, était basée sur une technique de confinement des plasmas dans une structure magnétique fermée dite à B minimum (le champ magnétique s'accroît continûment du centre vers l'extérieur) et chauffés par injection de radiofréquences à la résonance cyclotronique électronique du champ magnétique (technique dite ECR : Electron Cyclotron Resonance). Très rapidement il s'est avéré que cette technique produisait des ions froids et des électrons chauds c'est à dire exactement le contraire de ce qui était recherché pour la fusion nucléaire. Cette technique a été abandonnée mais Richard Geller au CENG prenant avantage de la très basse température des ions dans ces plasmas a utilisé avec un très grand succès cette méthode pour préparer des ions très ionisés. Les électrons très chauds du plasma ont assez d'énergie pour ioniser ultimement, pas à pas, les atomes froids du plasma permettant d'obtenir, avec des plasmas de gaz lourds, des charges allant jusqu'à 60+. Cette technique dite des sources ECR est actuellement couramment utilisée dans le monde principalement pour injecter les accélérateurs. Parallèlement une technique basée sur le confinement des ions dans un faisceau électronique suffisamment énergétique pour ioniser ultimement ces ions, pas à pas, jusqu'à des états de charge extrêmement élevés était développée à Dubna par S. Donets. Cette technique (Electron Beam Ion Source : EBIS) permet de préparer des faisceaux d'ions un peu moins intenses, mais beaucoup plus chargés produisant des ions nus jusqu'à l'uranium (U^{92+}).

Ces sources d'ions multichargés ont été, dans un premier temps, principalement utilisées en physique nucléaire pour injecter les accélérateurs. En 1988 nous avons, avec R. Geller, réalisé les premières expériences sur l'interaction de ces ions très chargés avec les surfaces, avec la source la plus performante de l'époque (la source dite MINIMAFIOS) qui

avait permis, pour la première fois avec cette technique de produire des ions Argon compétamment ionisés, parallèlement aux travaux de F.Meyer à Oak Ridge sur des ions plus légers tels que N^{6+} (1).

La première motivation de ces expériences était de construire une source d'ions pour le Large Hadron Collider (LHC) du CERN à Genève pour la première expérience sur les plasmas de gluons - quarks. L'ion demandé par le CERN était le S^{15+} et il était impossible à cette époque de diagnostiquer, parmi tous les ions produits dans ces sources cet ion minoritaire extrêmement chargé. Un des avantages de ces ions multichargés est qu'ils sont, a priori, très excités et émettent des rayons X ou électrons Auger. Nous avons choisi pour diagnostiquer la formation de S^{15+} d'observer les rayons X émis par ces ions qui, par opposition aux électrons Auger, sont insensibles aux champs électriques intenses produits lors de l'interaction avec des surfaces et donnent une signature unambiguë de la nature et de l'état de charge des ions. Après avoir diagnostiqué ces ions S^{15+} lors de leur interaction avec un gaz injecté dans la ligne de faisceau nous avons produit des ions Ar^{17+} puis Ar^{18+} et par curiosité envoyés ces ions sur des surfaces. Ces ions de relativement grands numéros atomiques émettent des rayons X suffisamment énergétiques pour permettre en spectroscopie de haute résolution de séparer toutes les composantes d'un spectre très riche, et de déterminer, sans ambiguïté, la configuration électronique des espèces formées(numéro atomique, charge et état d'excitation) lors de leur interaction avec des surfaces. L'examen de ces spectres a montré que les ions formés possédaient tous leurs électrons dans des états très excités, les couches profondes de l'atome(K et L) restant vides, atomes en état de totale inversion de population que nous avons appelés atomes creux(2)(3). Ces espèces furent alors extensivement étudiés en physique atomique dans les années qui suivirent. Ces travaux académiques très fondamentaux conduisirent à la découverte d'une propriété originale du retour à l'état fondamental de ces atomes creux dite propriété horloge atomique (3). Cette propriété s'est très rapidement révélée extrêmement efficace pour étudier très finement l'interaction de ces ions avec les surfaces à l'échelle de l'Angstroem dans le premier nanomètre au dessus et au dessous de la surface. Dans les années qui suivirent l'intérêt des ions multichargés s'est alors porté vers les applications possibles de ces faisceaux d'ions multichargés. En 1993 D.Schneider(4) au Lawrence Livermore National Laboratory montra pour la première fois que l'impact d'un ion très chargé créait des dits nanométriques sur des surfaces lamellaires (graphite , mica ...). Cette première observation des modifications de surface induites par les ions multichargés attira l'attention sur les spécificités extraordinaires de ces ions par rapport aux ions simplement chargés extensivement utilisés en microélectronique. En 1995 nous avons pu montrer(5) que les spectres X émis par les ions étaient caractéristiques de la nature électrique des surfaces considérées(métaux , semimétaux, isolants et semiconducteurs)et permettaient de reconnaître les premières couches atomiques de ces surfaces pendant ou après la formation des modifications structurales qu'ils y induisent. Le propos de cet article est de présenter la spécificité des modifications structurales induites par les ions multichargés et de décrire les techniques de rayons X permettant de diagnostiquer et contrôler 'live', ces modifications structurales. Dans un premier § nous décrirons rapidement les spécificités très originales des modifications de surface induites par ces ions puis la physique de l'interaction des ions multichargés avec les surfaces et des atomes creux et enfin la technique de spectroscopie X permettant de diagnostiquer et contrôler ces modifications.

Les modifications de surface induites par les ions multichargés

A très courtes distances des surfaces(z_0 ,de l'ordre du nm) les ions multichargés extraient par effet de champ et capturent un très grand nombre d'électrons de ces surfaces. Au dessus de surfaces métalliques les électrons éjectés sont immédiatement remplacés. Au dessus

de surfaces diélectriques les ions positifs laissés, après capture par l'ion d'un grand nombre d'électrons sur une très petite partie de la surface ne peuvent, à l'échelle de temps de l'interaction, être immédiatement remplacés. Les forces répulsives extrêmes entre ces charges de même signes localisées sur un petit dot (de l'ordre de z_0 i.e du nm de diamètre) créent alors localement un intense stress pouvant conduire à ce qui fut appelé une explosion Coulombienne. Ces forces peuvent induire sur les surfaces des modifications définitives de différentes natures. L'ion peut simplement pulvériser, à distance, un certain nombre d'atomes de cette surface(sputtering dit potentiel), ou y créer des cratères, des pics, boursouflures ... Ces ions peuvent, à distance, changer la nature de cette surface sur une tout petit dot de manières très différentes. L'impact de l'ion peut amorphiser localement une surface monocristalline, mais également créer, sur des surfaces amorphes des microcristaux. Sur des surfaces de Silicium cristallin par exemple les ions multichargés transforment localement la surface en Silicium poreux conduisant à une photoluminescence locale(6). Sur du diamant ces ions créent des nanodots graphitiques(7) et sur du graphite hautement orienté(HOPG) des nanocristaux de diamant(8). Les ions multichargés approchant des surfaces passivées telles que SiH pulvérisent localement la monocouche atomique d'hydrogène rendant chimiquement actif un dot nanométrique (nanochimie)(9). La nature exacte de chacune de ces modifications de surface dépend essentiellement de la charge et l'énergie de l'ion, et de la nature de la surface.

La caractéristique essentielle des ions multichargés, par opposition aux ions simplement chargés, est qu'ils peuvent interagir avec les surfaces avant tout contact (interaction dite potentielle). La taille de ces dots dépend essentiellement de la charge, de l'énergie de l'ion et du travail d'extraction caractéristique de la surface considérée qui fixe la distance maximale z_0 à laquelle ces ions commencent à capturer les électrons. Fig.1.

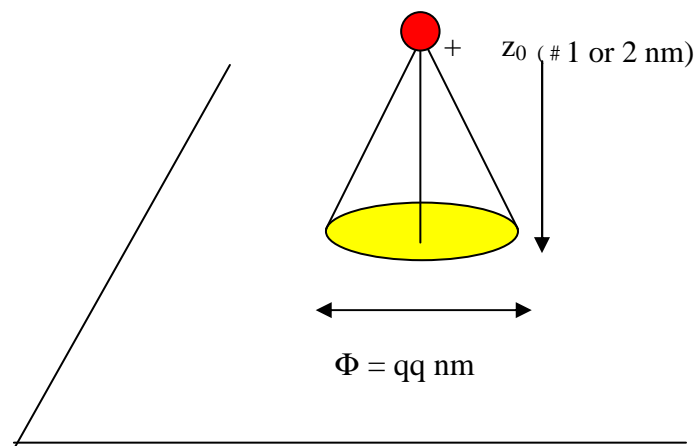


Fig.1 : Cône d'interaction d'un ion multichargé sur une surface l'(ion interagit avec tous les atomes de la surface situés sur la base du cône d'interaction de hauteur z_0 .

La dimension de ces dots est cependant, dans un certain nombre de cas, très supérieure à z_0 , ce qui montre que ces dots peuvent en fait simplement provenir d'un réarrangement spontané de cette surface consécutif au très grand dépôt d'énergie induit par l'ion. Les premiers dots(blisters) observés par exemple par D.Schneider(4) à Livermore avec des ions extrêmement chargés (40 à 80+) étaient de l'ordre de quelques centaines de nm. La caractéristique la plus frappante de ce processus est qu'un ion , un noyau nu par exemple, dont la taille est de l'ordre de un dix millième de celle des atomes, peut créer à lui seul, un dot de dimension comparable à celle des plus petits objets macroscopiques créés par l'homme (de la taille par exemple d'un des plus petits MOSFET fabriqué à ce jour).

Ces dots peuvent être utilisés pour des applications industrielles très variées lorsqu'ils sont déposés erratiquement sur les surfaces ou imprimés en des endroits bien déterminés (en utilisant par exemple la technique qui consiste à déplacer les wafers sur des quartz piezoélectriques mis en mouvement électroniquement par la signature de l'impact d'un ion donné et permettant d'autoriser l'arrivée de l'ion suivant(10)). Ces dots peuvent être utilisés soit pour leurs propriétés topographiques(pics ou cratères) de caractéristiques mécaniques différentes, soit pour leur propriétés électriques (dots isolants ou conducteurs imprimés sur des surfaces conductrices ou isolantes). Ils peuvent être également utilisés en tant que zones nanométriques chimiquement actives(9) permettant de créer des dots de nature chimique prédéterminées. Un exemple de ce type de nanochimie est la dépassivation locale de surfaces de Silicium passivées H suivie d'un réoxydation par injection par exemple d'un jet d'oxygène en vue de fabriquer des nanodots de SiO₂ très isolants sur ces surfaces conductrices(9). Il a récemment été démontré que l'on pouvait également créer par irradiation avec des ions multichargés des dots graphitiques sur du diamant CVD en vue de fabriquer des réservoirs d'électrons ou des nanocristaux de diamant sur des cibles de graphite(nanoémetteurs)(7). On peut également considérer parmi ces applications la gravure de diamants passivés par une monocouche d'hydrogène pour créer des nanocircuits.

L'interaction des ions multichargés avec les surfaces. Les atomes creux.

Les ions très chargés approchant une surface extraient un très grand nombre d'électrons (jusqu'à 300 pour les ions les plus chargés) qui sont capturés dans les états très excités de ces ions conduisant à la formation d'atomes creux, espèces atomiques nouvelles dont tous les électrons sont dans des états très excités, alors que les couches internes restent vides. Cette capture d'électrons se produit à environ 1 nm de la surface i.e. lorsque le champ électrique que l'ion à la surface est de l'ordre de 10^{10} Vm^{-1} (effet de champ). Les atomes creux formés se désexcitent alors très rapidement, en quelques fs, vers l'état fondamental en remplissant séquentiellement les lacunes internes par une longue cascade de transitions Auger se terminant par l'émission de rayons X. Ce temps de désexcitation, très court, ne permet pas à l'atome creux, lorsque la vitesse de cet ion est de l'ordre de 10^6 ms^{-1} (énergie de 10 keV/q) de terminer sa désexcitation avant que celui ci ne touche la surface. L'ion en touchant la surface avec un certain nombre d'électrons encore très excités, c'est à dire très peu liés, explose et se ré ionise. En pénétrant sous la surface l'ion va se neutraliser de nouveau mais dans des états excités de nombre quantique plus faible (dans le cas de l'ion Ar¹⁷⁺, le plus étudié, la capture se produit dans les couches M et N laissant les couches K et L vides). Ces atomes creux sont nommés atomes creux de surface. En décélérant les ions à des vitesses de l'ordre de 10^4 ms^{-1} (énergies dites suprathermiques : quelques eV/q) on peut donner à l'ion suffisamment de temps pour se désexciter avant de toucher la surface et observer directement le déclin dans le vide de ces atomes creux dits 'atomes creux de Rydberg' qui émettent un spectre X très différent de celui des atomes creux de surface. Dans ce dernier cas l'énergie de l'ion est trop faible pour pouvoir pénétrer la surface et l'on n'observera pas d'atomes creux de surface. En variant l'énergie de l'ion on observe donc ou des atomes creux de surface ou des atomes creux de Rydberg 'ou un mélange des deux aux énergies intermédiaires.

Le retour à l'état fondamental d'un atome creux (remplissage des couches internes vides par les électrons externes) est un processus pas à pas. Dans le cas le plus caractéristique du déclin des atomes creux de surface de l'ion Ar¹⁷⁺(huit lacunes en couche L et une lacune unique en couche K), le remplissage séquentiel de ces huit lacunes L qui est très régulier (le temps moyen entre le remplissage d'une lacune et de la suivante est de l'ordre de 3 fs) joue le rôle d'une horloge atomique interne. On observera donc la transition X comblant la lacune K unique en présence d'un nombre, a priori quelconque, d'électrons L. L'énergie de cette raie

XK varie en fonction du nombre d'électrons L présents au moment de l'émission. On présente Fig.2 le spectre X observé lorsque le comblement de la lacune K peut avoir lieu à n'importe quel moment du remplissage, indépendant, de la couche L, spectre montrant statistiquement, les huit transitions possibles émises avec des probabilités comparables, bien séparées énergétiquement.

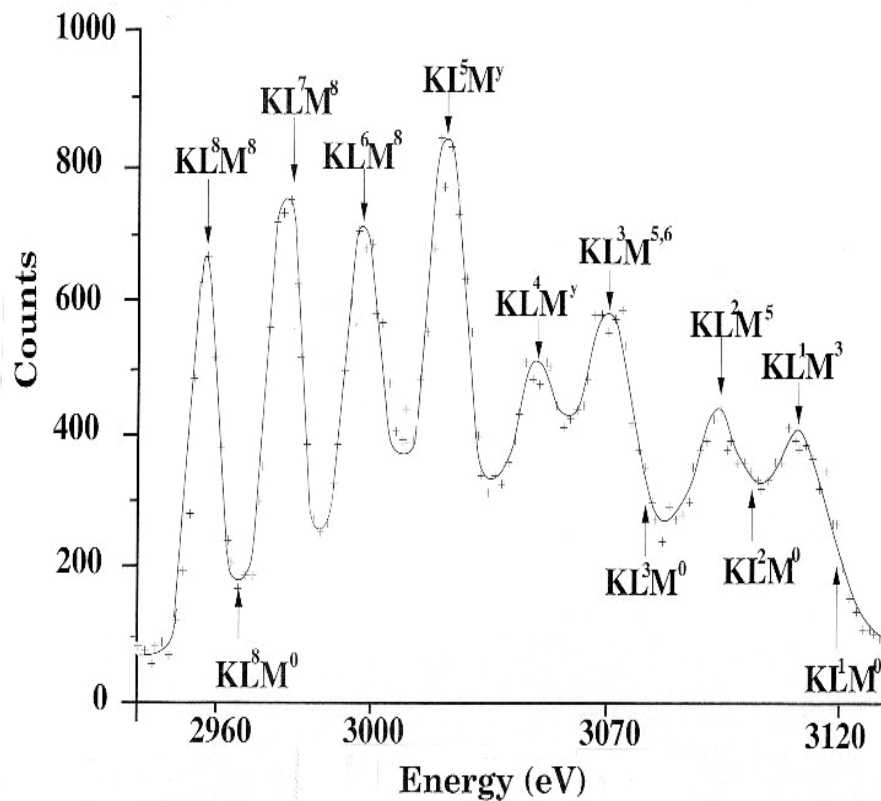


Fig .2 : Spectre de rayons X K observé lorsque le remplissage de la couche K peut avoir lieu à n'importe quel moment du remplissage de la couche L(statistiquement les huit raies ont des intensités relatives comparables).

L'émission de la raie X K joue donc le rôle d'un instantané montrant l'état de remplissage de la couche L (espèce de stroboscope ou sablier), c'est à dire d'une horloge dont la période serait de l'ordre de 3 fs(horloge atomique)(3). A une vitesse donnée de l'ion on peut associer aux tops de cette horloge des marqueurs spatiaux espacés de quelques dixièmes d'Angströms à quelques nm, pour des vitesses variant de 10^4 à 10^6 ms^{-1} , qui permettent d'étudier l'interaction à une échelle spatiale de l'ordre de grandeur des distances auxquelles l'ion commence à capturer des électrons au dessus de la surface et s'y désexciter ou se désexciter sous la surface. L'intensité relative des huit raies présentées Fig.2 dépend donc des probabilités relatives de remplissage des lacunes L et de la lacune K, et donc de la rapidité avec laquelle se produit la descente des électrons capturés vers cette couche L.. Lorsque, par exemple, le remplissage de la couche L se produit très rapidement (ce qui est le cas pour les atomes creux de surface puisqu'il n'y a qu'une seule étape pour transférer vers la couche L les électrons de la couche M où ils ont été capturés, l'émission du rayon X K se produira lorsque la couche L est pratiquement pleine et l'on observera un spectre KL^x (x nombre d électrons présent au moment de l'émission K) très piqué sur la raie KL^8 Fig.3a. Dans le cas extrême opposé où le remplissage de la couche L est lent comparé à celui de la couche K(cas des atomes creux de Rydberg où les électrons sont capturés dans des couches

très externes et où le remplissage d'une lacune L nécessite un très grand nombre d'étapes) dès qu'un électron est arrivé sur la couche L le rayon X K est émis ; dans ce cas le spectre des huit raies KL^x est très piqué sur la raie KL^1 Fig.3b. L'étude de l'intensité relative de ce spectre de huit raies est extensivement utilisée depuis une dizaine d'années pour étudier le détail de l'interaction de ces ions multichargés avec les surfaces ainsi qu'il sera montré dans les § suivants.



Fig.3 : Spectres caractéristiques d'atomes creux remplissant leur couche très rapidement (a) et très lentement (b).

La signature X de l'interaction ions multichargés - surface

Jusqu'en 1995 date à laquelle les applications des ions multichargés commencèrent à se préciser il était tacitement admis que les intensités relatives des spectres KL^x des atomes creux observés sous les surfaces ne dépendaient pas de la nature de ces surfaces et, dans le cas considéré de l'ion Ar^{17+} , devaient présenter la distribution quasi uniforme présentée Fig.2.

En 1995 nous avons pu montrer Fig.5 (5) que la distribution des huit raies des spectres KL^x étaient caractéristiques de la nature électrique de ces surfaces. Dans le cas des métaux et pour tous les métaux que nous avons étudiés et dont la surface était très propre on observe un spectre très caractéristique Fig.4 b), piqué sur la raie KL^8 . Dans le cas des diélectriques cette distribution est beaucoup plus uniforme Fig.4 a, et son maximum est piqué au milieu du spectre sur les raies $KL^{5,6}$. Ces différences peuvent s'expliquer aisément en

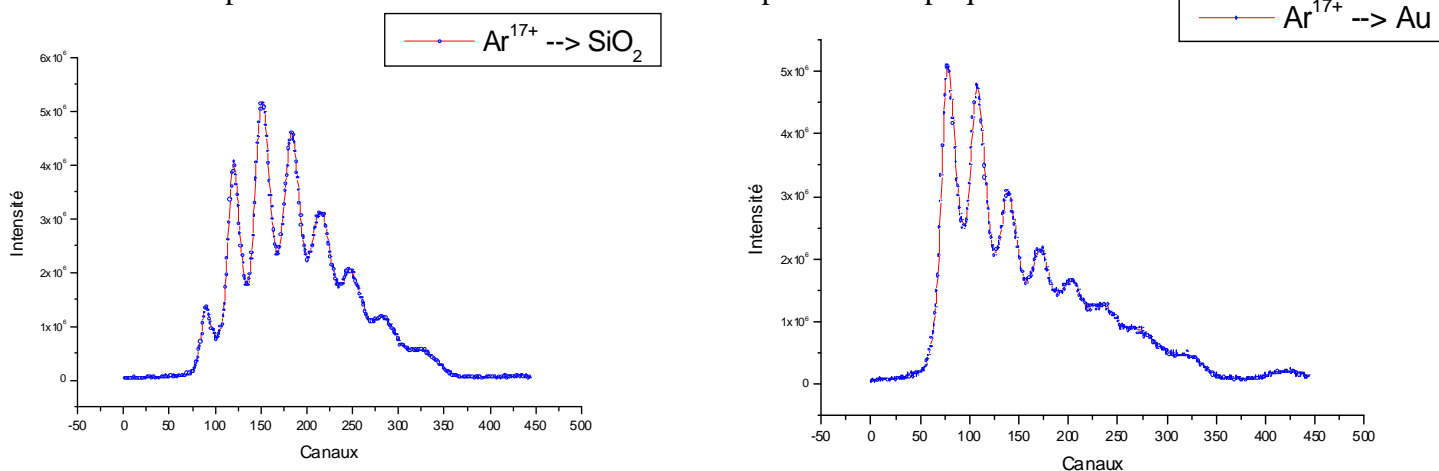


Fig.4: Spectre KL^x observé sur des cibles de Silicium et d'or avec des ions Ar^{17+} ions

considérant le fait que les électrons capturés par les ions viennent de la bande de conduction des métaux et de la bande de valence des diélectriques. Dans le premier cas on extrait avec une très grande probabilité les électrons du métal et remplit également très rapidement la couche L de l'ion alors que dans le cas des diélectriques la capture en couche M et corrélativement le peuplement à partir de cette couche de la couche L est beaucoup plus lente.

Par la suite nous avons étudié l'évolution des spectres observés sous des métaux dont la surface n'avait pas été nettoyée et qui possédaient quelques couches atomiques en surface d'oxyde ou de contamination d'hydrocarbures de nature relativement isolante. Nous avons observé sous irradiation de ces surfaces par des faisceaux d'ions multichargés permettant à la fois de nettoyer ces surfaces et de diagnostiquer l'évolution de ces surfaces à l'aide de la technique considérée (Fig.5) une évolution continue du spectre X des spectres présentant un mélange de couches conductrices et isolantes vers le spectre caractéristique des métaux purs et propres. Cette technique est donc sensible à la dernière couche d'un film isolant sur une surface conductrice et l'on peut reconnaître la nature électrique d'une surface juste en observant la forme du spectre de rayons X émis par des ions bombardant cette surface.

Cette méthode a récemment été utilisée en collaboration avec le LETI à Grenoble pour caractériser la gravure d'un nouvel oxyde de grille le HfO_2 . Dans cette expérience (11) on irradiait un dépôt de l'ordre du nm de HfO_2 sur un support conducteur de TiN avec des ions Ne^{9+} . Les ions Ne^{9+} qui possèdent une lacune en couche K et peuvent émettre des rayons X étaient utilisés en même temps pour pulvériser (graver) la surface et diagnostiquer 'live' l'état de cette pulvérisation et on observait à la fin de la pulvérisation de cette couche de HfO_2 la variation caractéristique du spectre X attendue. Ces techniques

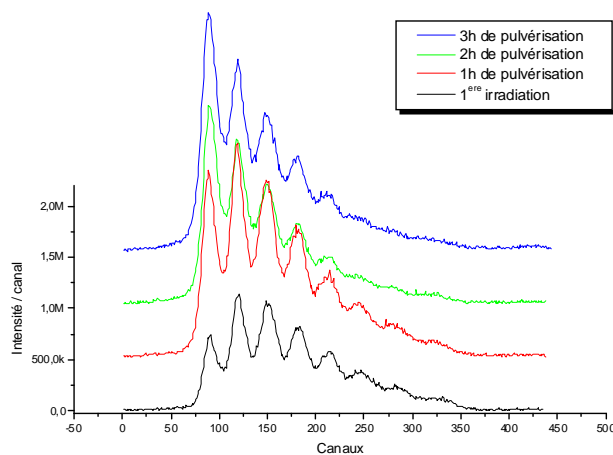


Fig. 5: Evolution du spectre KL^x pendant la pulvérisation d'une surface polluée d'or.

sont utilisées actuellement d'une manière systématique pour étudier l'évolution des surfaces sous irradiation par exemple l'évolution de surfaces de diamant graphitisées par impact de faisceaux d'ions ou la transformation inverse de graphite en diamant.

References

(1) F.W.Meyer, C.C.Havener, S.H.Overbury, K.J.Reed, K.J.Snowdon and M.H.Zener, J.Phys.Paris **C 50**(1989)363

2) J.P.Briand,L.deBilly, P.Charles,S.Essaba,P.Briand,R.Geller,J.P.Desclaux,S.Bliman and C.Ristori, Phys.Rev.Lett.**65**(1990)159.

(3) J.P.Briand,Comments At. Mol.Phys.**33**(1996)9.

(4)D.H.Schneider,M.A.Briere,J.McDonald,J.Biersack,Radiation,Effects and Defects in Solids,**127**(1993)113.

(5) J.P.Briand,14th International Conference on Applications of Accelerators in Research and Industry, Denton, TX, AIP Press,J.L.Dugan and I.L.Morgan Ed, AIP Press **392** (1996) p.37.

(6) A.V.Hamza,M.W.Newman,P.Thieleb,H.T.Lee,T.Shenkel,J.McDonald and D.Schneider Journ.Appl.Phys.**79**(2001)2973.

(7) J.P.Briand et al., Method for treating a diamond surface and corresponding diamond surface, Brevet Fracais N° 97 953 964.0 .

(8) T.Merguro, A.Hida, M.Suzuki,Y.Koguchi, H.Takai, Y.Yamamoto, K.Maeda,Y.Yogagi, Appl. Phys.Lett.**79** (2001)3866

(9) J.P.Briand, Method and device for treating a semiconductor surface , Brevet français N° 09/331 953,US Patent 6,355,574,

(10) J.P.Briand, Device and method for ion beam etching using space-time detection, Brevet français N° 09/443 093,US Patent 6,402,882.

(11) S.Daveau PhD,Paris (published).

.