

06

## Использование маски из хрома для плазмохимического травления слоев $Al_xGa_{1-x}N$

© Д.Ю. Протасов,<sup>1</sup> Н.Р. Вицина,<sup>1</sup> Н.А. Валишева,<sup>1</sup> Ф.Н. Дульцев,<sup>1</sup> Т.В. Малин,<sup>1</sup> К.С. Журавлев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия  
e-mail: protasov@isp.nsc.ru

(Поступило в Редакцию 28 ноября 2013 г.)

Изучено влияние материала маски для формирования мезо-структур на основе нитрида галлия для выбранного режима плазмохимического травления в среде  $BCl_3:Ar:N_2$ . Показано, что двухслойная маска  $SiO_2/Cr$ , в которой толщина слоя хрома в 6–7 раз меньше заданной глубины травления, эффективно защищает поверхность и позволяет формировать структуры с гладкой поверхностью при травлении на глубину до  $2.5 \mu m$ . Наклон боковых стенок при формировании маски методом прямой фотолитографии не превышает  $10^\circ$  и уменьшается при использовании для этой цели взрывной фотолитографии.

### Введение

Соединения на основе нитридов III группы в настоящее время находят широкое применение для создания ряда оптоэлектронных устройств — приемников ультрафиолетового излучения, светодиодов и синих лазеров, а также мощных высокочастотных и высокотемпературных транзисторов. Одним из основных технологических процессов, который определяет параметры многоэлементных линейчатых и матричных приборных структур на основе мезо-структур, является травление полупроводника. Так как жидкостное травление нитридных соединений III группы из-за их высокой химической стойкости затруднено, то для формирования мезо-структур используют методы плазменного травления в хлорсодержащих средах ( $BCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $Cl_2$ ), которые обеспечивают необходимую скорость травления. Однако существует проблема выбора маски, которая должна обладать химической стойкостью к агрессивной газовой среде плазмы и иметь, с одной стороны, высокую адгезию к подложке, а с другой стороны, легко удаляться после травления без изменения морфологии поверхности полупроводника. Традиционно используемые в качестве маски при изготовлении полупроводниковых структур слои фоторезиста под воздействием плазмы  $BCl_3$  повреждаются, а также задубливаются, что затрудняет их удаление после травления [1]. Используемые в некоторых работах маски из слоев  $SiO_2$  [2] также травятся в хлорсодержащей плазме [3], поэтому при травлении  $GaN$  широко применяются металлические маски на основе  $Au$  [4] или  $Ni$  [5].

Одним из основных параметров при использовании металлических масок является селективность травления: соотношение скоростей травления материалов образца и маски. Селективность тем выше, чем больше температура плавления или кипения химических соединений, образующихся при взаимодействии плазмы с материалом маски. В таблице приведены температуры различных фазовых переходов соединений золота, никеля и хрома,

образующихся при их травлении в хлорсодержащей плазме с добавлением азота.

Из таблицы видно, что соединения хрома имеют более высокие температуры фазовых переходов, чем соединения никеля и тем более золота. Это делает маски на основе дешевого хрома более предпочтительными. Известно также, что хром эффективно травится лишь в плазме, содержащей кислород [7].

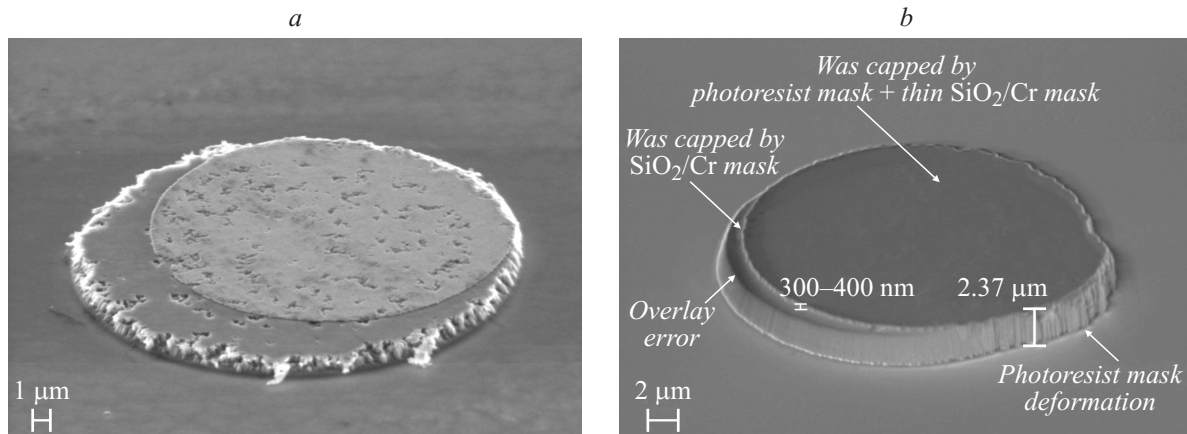
Температуры плавления (пл.), кипения (к.), разложения (р.) или возгонки (в.) некоторых соединений золота, никеля и хрома [6]

Продукт травления	Температура, °C
$AuCl$	р. 289
$AuCl_3$	в. 180
$Ni_2B$	пл. 1240
$NiCl_2$	пл. 1009
$Ni_3N$	р. 650
$Ni_3N_2$	р. 585
$CrB$	пл. 2090
$CrB_2$	пл. 2200
$Cr_2B$	пл. 1870
$CrN$	р. 1500
$Cr_2N$	пл. 1650
$CrCl_3$	р. 1330
$CrCl_2$	к. 1330

Целью настоящей работы явилось исследование возможности использования для изготовления мезо-структур в качестве маски слоя хрома при травлении  $GaN$  в плазме ВЧ-разряда в среде  $BCl_3$ .

### Методика эксперимента

В качестве образцов использовались гетероструктуры  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  и  $GaN$ , которые выращивались на



**Рис. 1.** Травление  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  в плазме ВЧ-разряда при использовании: *a* — фоторезистивной маски, *b* — маски  $SiO_2/Cr$  толщиной 250 nm/200 nm и фоторезиста. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскопа под углом  $60^\circ$ .

сапфировой подложке с ориентацией (0001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке CBE RIBER 32. Гетероструктуры GaN не легировались, их толщина вместе с буферным слоем AlN составляла  $\sim 1.5 \mu m$ . Слой  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  толщиной  $1.5-2.0 \mu m$  легировался кремнием до уровня  $n \sim 10^{17} cm^{-3}$ , под этим слоем располагался сильнолегированный слой GaN с  $n \sim 10^{18} cm^{-3}$  толщиной 400 nm и далее находился буферный слой AlN. Перед нанесением маски образцы обезжиривали в перекисно-аммиачном растворе  $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$  с соотношением компонентов по объему 1:1:4, промывали водой и сушили аргоном. При изготовлении мезо-структур маску формировали методом прямой и „обратной“ фотолитографии по слоям хрома различной толщины с подслоем двуокиси кремния. Слои хрома различной толщины наносили термическим напылением, слои  $SiO_2$  синтезировали в удаленной плазме ВЧ-разряда при соотношении потоков газов-реагентов  $SiH_4:O_2:Ar$ , равном 4.7:12:40 sccm (стандартных кубических сантиметров в минуту) при температуре  $240^\circ C$ , давлении 10 mTorr и мощностях  $RF = 35 W$ ,  $ICP = 155 W$ . Процессы фотолитографии проводились с использованием позитивного фоторезиста S1813 фирмы MicroPosit толщиной 1.2–1.4  $\mu m$  и комплекта шаблонов для изготовления тестовых *p-i-n*-диодов. Для измерения толщины хрома его параллельно наносили на кремниевую подложку. Травление образцов проводили в высокочастотной плазме на установке Oxford PlasmaLab100 при соотношении газовых потоков  $BCl_3:Ar:N_2$  равном 15:17:6 sccm, давлении в реакторе 3 mTorr и мощностях  $RF = 150 W$ ,  $ICP = 500 W$  без нагрева образцов. Данный режим обеспечивает получение гладкой поверхности нитридных структур. Толщину слоев контролировали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, сканирующего электронного (LEO-1430) и растрового (1540-XB) микроскопов.

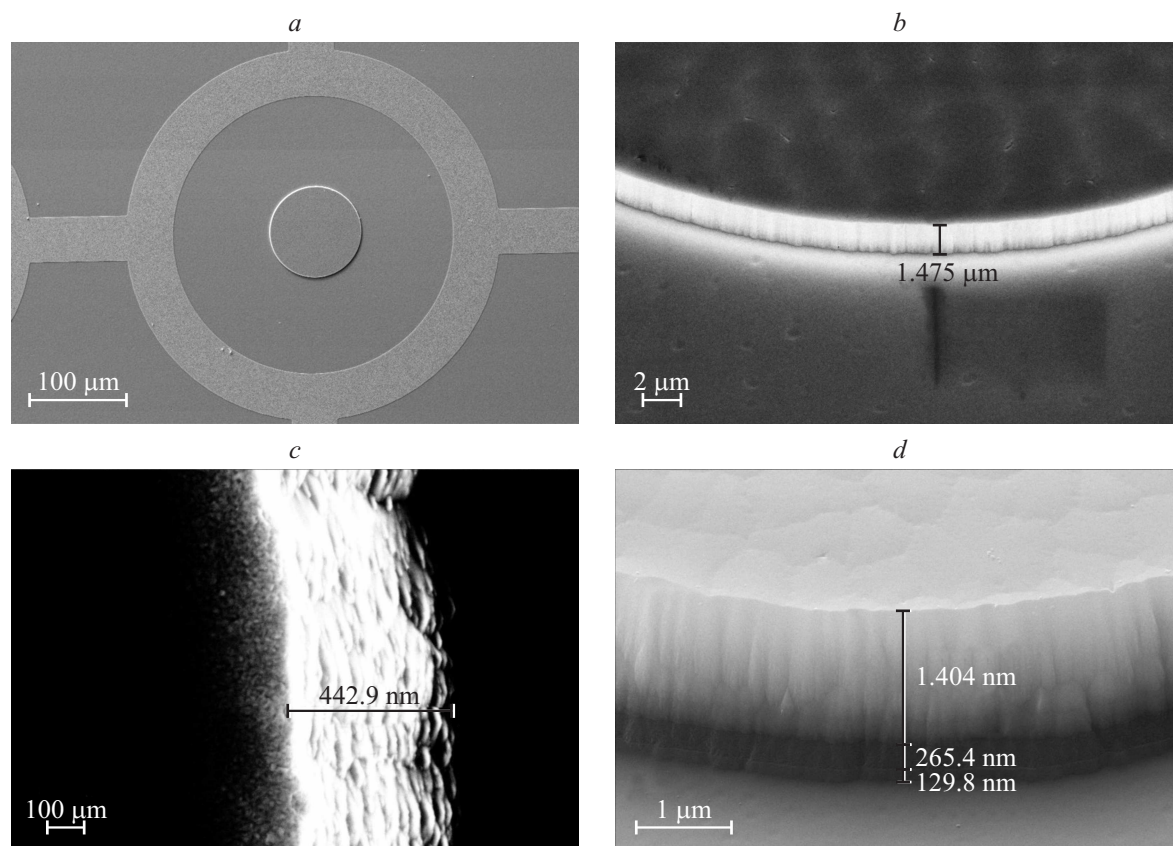
### Экспериментальные результаты по формированию маски $SiO_2/Cr$

Изготовление мезо-структур с различными масками проводили в предварительно выбранном режиме травления гетероструктур  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  и GaN в ВЧ-плазме  $BCl_3$ , обеспечивающем формирование мезо-структур с вертикальными стенками и сохранение гладкости поверхности полупроводника (в том числе боковых стенок) после травления.

На рис. 1, *a* показано изображение мезо-структуры, полученной плазмохимическим травлением при использовании фоторезистивной маски. Часть поверхности мезо-структуры покрыта золотым контактом. Как видно из рисунка, из-за травления фоторезистивной маски на поверхности мезо-структуры появились многочисленные ямки травления, в том числе и на золотом контакте. Боковая поверхность мезо-структуры неровная, что можно объяснить растеканием фоторезиста в агрессивных условиях плазмохимического травления, а не ионным воздействием при травлении, как в работе [8]. Использование маски из  $SiO_2$  для применяемых режимов травления также не обеспечивало заметной селективности травления.

Как было отмечено выше, маска, используемая для изготовления мезо-структуры, наряду с достаточной химической стойкостью должна иметь, с одной стороны, высокую адгезию к подложке, а с другой стороны, легко удаляться после травления без изменения морфологии поверхности полупроводника. Для выполнения последнего условия при изучении возможности использования маски из хрома ее изготавливали с подслоем  $SiO_2$ , высокая растворимость которого в буферном растворе ( $NH_4F$  с  $HF$ ) обеспечивала более эффективное удаление хрома после формирования мезо-структуры.

В режиме, обеспечивающем получение гладкой поверхности, скорости травления  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  и GaN практически не отличались и составили  $\sim 95 nm/min$ . В этих



**Рис. 2.** Изображения, полученные методом растровой электронной микроскопии, мезо-структуры на  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , сформированной при использовании маски из хрома, изготовленной прямой литографией: *a* — общий вид мезо-структуры, *b* — вид боковой поверхности, *c* — вид сверху на боковую поверхность, *d* — боковая поверхность мезо-структуры на GaN, полученной при использовании маски из хрома, сформированной „взрывной“ литографией.

условиях скорость травления хрома, осажденного на кремниевую подложку, в 6–7 раз меньше. При травлении слоев  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  на глубину  $2\ \mu\text{m}$  толщина маски из хрома уменьшается примерно на  $300\ \text{nm}$ . Тогда селективность травления слоев  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  (или GaN) и хрома составляет величину порядка (6–7) : 1. Следовательно, для надежной защиты поверхности нитридных структур при плазмохимическом травлении в среде  $\text{BCl}_3$  достаточно использовать слой хрома с толщиной в 6–7 раз меньшей, чем глубина травления.

Проблемы, возникающие при использовании тонких масок из хрома, дополнительно защищенных слоем фоторезиста, продемонстрированы на рис. 1, *b*. Толщина слоя хрома в данном случае составляла  $200\ \text{nm}$ , толщина слоя  $\text{SiO}_2$  —  $250\ \text{nm}$ . После травления маска вместе с остатками фоторезиста была удалена обработкой в буферном травителе в течение  $30\ \text{min}$ . Глубина травления  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  составила  $2.37\ \mu\text{m}$ . Из рисунка видно, что в области, где фоторезист отсутствовал из-за рассовмещения при проведении фотолитографии, слой хрома и  $\text{SiO}_2$  полностью стравлились. Это привело к дополнительному травлению  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  на глубину  $300\text{--}400\ \text{nm}$ . В противоположной стороны мезо-структуры, где фоторезист вышел за границы маски  $\text{Cr/SiO}_2$ , произошло

как искажение формы мезо-структуры по сравнению с заданной шаблоном, так и ухудшение гладкости стенок, сравнимое с приведенным на рис. 1, *a*.

На рис. 2 показаны изображения тестовых *p-i-n*-диодов на  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , полученные с помощью растрового электронного микроскопа, с глубиной мезо-структуры  $1.5\ \mu\text{m}$ . При травлении использовалась двухслойная маска  $\text{SiO}_2/\text{Cr}$  без фоторезиста с толщиной слоя хрома  $1.5\ \mu\text{m}$ . На рис. 2, *a* под углом  $36^\circ$  показано изображение мезо-структуры диаметром  $75\ \mu\text{m}$  с базовым металлическим кольцевым электродом. Дефекты травления, видимые при таком увеличении, отсутствуют. На рис. 2, *b* под углом  $36^\circ$  показана мезо-структура после удаления маски  $\text{SiO}_2/\text{Cr}$ . Видно, что структура имеет достаточно гладкие вертикальные стенки, а ее поверхность не имеет дефектов, т.е. при травлении в плазме  $\text{BCl}_3$  целостность слоя хрома не была нарушена. Анализ изображения, приведенного на рис. 2, *c*, показывает, что вертикальный наклон стенок мезо-структур не превышает  $10^\circ$ . Он обусловлен тем, что более тонкие края маски, получаемые при прямой фотолитографии, не обеспечивают защиту полупроводника. При использовании металлической маски, сформированной методом „взрывной“ фотолитографии, которая имеет одинаковую

толщину по всей площади, мезо-структуры имеют практически вертикальные стенки (рис. 2, *d*).

Следует отметить, что в использованных режимах плазмохимического травления слои  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$ , GaN и сапфировая подложка травятся с приблизительно одинаковой скоростью. Это видно из рис. 2, *d*, где на боковой поверхности мезо-структуры после 20 min травления видна пленка GaN толщиной  $1.4 \mu m$ , буферный слой толщиной 250 nm и стравленный слой сапфира толщиной 130 nm.

## Заключение

Показано, что маска  $SiO_2/Cr$ , в которой слой хрома в 6–7 раз меньше требуемой глубины травления, надежно предохраняет поверхность  $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$  и GaN от длительного плазмохимического травления в среде  $BCl_3:Ar:N_2$ . Дополнительная защита такой маски фоторезистом не требуется. Наоборот, использование фоторезиста может привести к ухудшению гладкости боковых поверхностей мезо-структур вследствие расплывания слоя фоторезиста в агрессивной среде. Наклон боковых стенок при формировании слоя хрома методом прямой фотолитографии не превышает  $10^\circ$ . При использовании метода взрывной фотолитографии для изготовления маски наклон стенок уменьшается, так как в отличие от метода прямой фотолитографии толщина слоя хрома не уменьшается к краю маски.

Авторы благодарят сотрудников Центра коллективного пользования „Наноструктуры“ Т.А. Гаврилову, и Ю.А. Живодкова за полученные изображения структур методами сканирующей и растровой электронной микроскопии.

Работа была частично поддержана грантами РФФИ 13-02-00985 и 12-02-00930.

## Список литературы

- [1] Rawal D.S., Malik H.K., Agarwal V.R. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2012. Vol. 40. N 9. P. 2211–2220.
- [2] Zhou S., Cio B., Liu S. // Appl. Phys. A. 2011. Vol. 105. P. 369–377.
- [3] Дудин С.В. Физ. инженерия поверхности. 2006. Т. 4. № 1–2. С. 117–123.
- [4] Рамушина Е.М. и др. // Тез. докладов 4-го Всероссийского совещания „Нитриды галлия, индия и алюминия — структуры и приборы“. СПб. 2000. С. 69.
- [5] Аракчеева Е.М., Нащекин А.В., Соловьев В.А. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 74. Вып. 2. С. 78–81.
- [6] Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
- [7] Wu B. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006. Vol. 24. N 1. P. 1–15.
- [8] Болтарь К.О., Бурлаков И.Д., Седнев М.В., Яковлева Н.И. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 2. С. 200–207.