

# Исследование поверхности GaAs после травления в плазме высокочастотного и тлеющего разрядов методом атомно-силовой микроскопии

© А.В. Дунаев, Д.Б. Мурин, С.А. Пивоваренко

НИИ Т и К Ивановского государственного химико-технологического университета,  
153000 Иваново, Россия

E-mail: dunaev-80@mail.ru

(Получена 21 апреля 2015 г. Принята к печати 30 апреля 2015 г.)

Проведено исследование качества поверхности полупроводниковой структуры после плазмохимического травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub> и плазме фреона R12. Показано, что оптимальное сочетание скорости травления и шероховатости поверхности достигается в смеси хлористого водорода с аргоном. В смесях с водородом скорости травления слишком малы при хорошем качестве поверхности, а в смесях с хлором из-за больших скоростей травления шероховатость поверхности превышает допустимые в технологии значения. Высокочастотный разряд в фреоне R12 можно эффективно использовать для травления полупроводников, обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, при этом сохраняя равномерную и чистую поверхность.

## 1. Введение

Очевидно, что технологический процесс производства современной электроники требует размерного структурирования поверхности подложек для получения заданного топологического рельефа высокого разрешения. Решение этой задачи возможно лишь методами плазменного травления. Плазма хлорсодержащих газов применяется в технологии электроники для очистки и „сухого“ травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев интегральных микросхем. В качестве образца использовался GaAs, который является одним из перспективных материалов электроники будущего и служит основой широкого спектра высокочастотных быстродействующих приборов [1].

Вследствие высокой интегральной плотности современных изделий электроники требования к качеству поверхности после обработки в плазме очень высоки. В настоящее время в качестве плазмообразующей среды используются галогенсодержащие газы, в частности смеси на основе Cl<sub>2</sub> [2,3]. Главным недостатком плазмы хлора является низкая анизотропия, вызванная ее высокой активностью, что приводит к существенному усилению рельефа поверхности после обработки. На практике для плазмообразующей травящей среды редко используют только хлорсодержащие газы. Обычно это многокомпонентные смеси. В технологии широкое распространение получили как смеси хлорсодержащих газов друг с другом, так и их смеси с инертными (He, Ar) и молекулярными (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) газами, а также сложные многоатомные газы, такие как фреон R12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>).

При всем вышесказанном остается вопрос о методах контроля поверхности полупроводника после операции травления. С точки зрения исследования рельефа одним из наиболее перспективных методов является атомно-силовая микроскопия (АСМ), главными достоинствами

которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, снижающих достоверность результатов, возможность получения нанометрового разрешения на воздухе и т.д.

В наших работах [4,5] было проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов плазмохимического травления GaAs в Cl<sub>2</sub> и HCl при одинаковых внешних параметрах разряда. Установлено, что в обеих системах характер изменения скорости травления при варьировании тока разряда и давления газа согласуется с изменением плотности потока атомов хлора на обрабатываемую поверхность. Плазма HCl характеризуется более низкими скоростями травления GaAs (например, больше в 3 раза по сравнению с плазмой Cl<sub>2</sub> при давлении  $p = 80$  Па, токе разряда  $i_p = 40$  мА), но обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности после обработки. Последнее может быть отнесено к реакциям атомов водорода.

Целью данной работы являлось прямое исследование качества поверхности полупроводниковой структуры после плазмохимического травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub> в тлеющем разряде и в плазме фреона R12 высокочастотного (ВЧ) разряда.

## 2. Методическая часть

Для экспериментального исследования взаимодействия плазмы с GaAs в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовался цилиндрический проточный плазмохимический реактор (внутренний диаметр  $d = 3.4$  см, длина зоны разряда  $l = 40$  см). В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда ( $i_p = 10–60$  мА) и давление ( $p = 100$  Па) плазмообразующего газа. Для получения HCl был использован химический метод, основанный на реакции между хлористым

натрием и серной кислотой [6]. В качестве компонента газовой смеси в работе использовались аргон, водород и хлор. Аргон брали из баллонов с маркой „чистый“ (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99,985%. Для получения водорода использовался метод, в основе которого лежит химическая реакция между Zn и HCl, реакция проводилась в аппарате Кипа [6]. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме [6]. Чистота газов предварительно контролировалась по спектрам излучения разряда, измерение давления газа проводили *U*-образным масляным манометром.

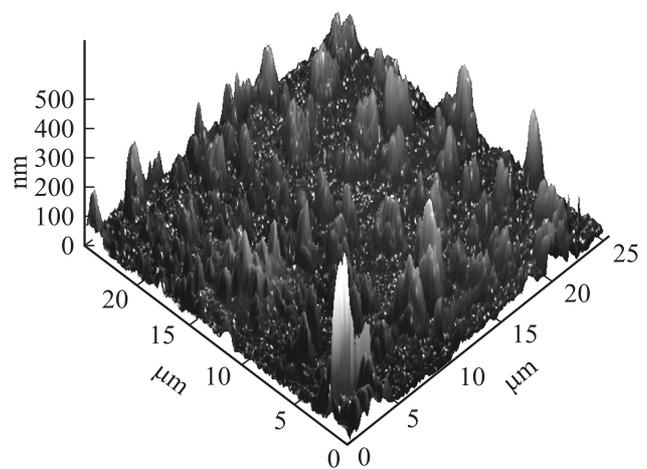
Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ разряда использовалась установка „Платран-100ХТ“. Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок, реакции которых с плазмообразующими газовыми смесями на основе хлора и фтора образуют летучие соединения. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 100 мм, а также меньших размеров, толщиной от 0,3 до 2 мм.

Откачка системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold BCS, производительность 30 м<sup>3</sup>/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами до предельного давления остаточных газов  $\sim 10^{-6}$  Торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся емкостным датчиком (баратрон) с верхним пределом измерения 0,1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 500 см<sup>3</sup>/мин. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. В наших экспериментах вкладываемая в разряд мощность являлась величиной постоянной и составляла 950 Вт, расход плазмообразующего газа 20 см<sup>3</sup>/мин ( $\sim 1,4$  мТорр). Время травления изменялось от 30 до 150 с с интервалом 30 с.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50 × 50 мкм.

### 3. Результаты и их обсуждение

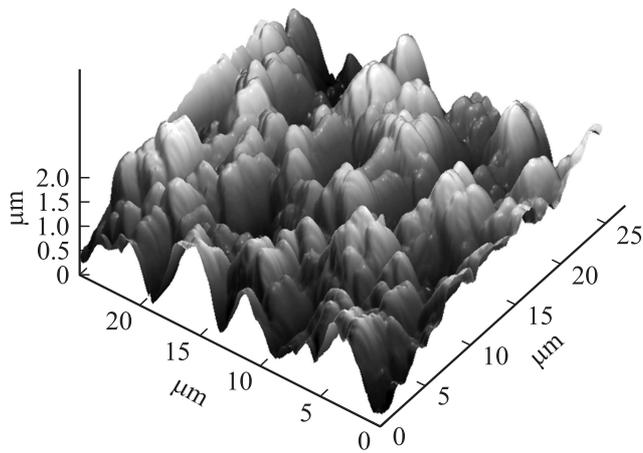
Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления. В работах [4,7] говорилось, что плазма хлороводорода позволяет получать полирующее травление GaAs, обеспечивая высокую равномерность и высокую чистоту процесса за счет эффективного удаления окислов и загрязнений атомарным



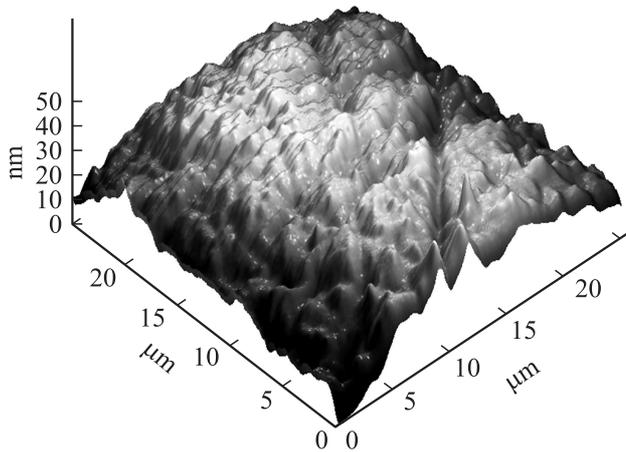
**Рис. 1.** Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl/Ar с соотношением компонентов состава 60/40, при  $i_p = 40$  мА, в течение 300 с.  $\sigma \approx 40$  нм.

водородом. Поверхность GaAs, обработанная в чистых хлорсодержащих газах, в частности в хлоре и хлороводороде, неоднократно была представлена в виде микрофотографий в наших предыдущих работах [7–9]. Касательно плазмы HCl утверждалось, что даже в условиях безмасочного травления после проведения процесса травления поверхность образца остается относительно ровной. Показатель среднеквадратичной шероховатости в плазме HCl составляет  $\sigma \approx 120$  нм. Для нетравленных образцов арсенида галлия этот показатель в среднем составлял  $\sim 10$  нм. Отметим, что наблюдаемые нами скорости травления GaAs в плазме тлеющего разряда в чистом Cl<sub>2</sub> находились выше верхней границы технологически допустимого диапазона, составляющего 0,2–0,5 мкм/мин [7,10]. При таких скоростях возможно неравномерное травление образцов, переосаждение продуктов травления на обрабатываемый материал и другие нежелательные эффекты. В результате травления качество поверхности ухудшается, при этом показатель среднеквадратичной шероховатости поверхности составляет  $\sigma = 330$  нм.

Микрофотографии поверхностей образцов GaAs, обработанных в смеси HCl/Ar, представлены на рис. 1. Визуально качество поверхности выше, чем для плазмы HCl, и это действительно так — показатель среднеквадратичной шероховатости составляет  $\sigma \approx 40$  нм. Этого следовало ожидать, так как в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Однако стоит отметить, что для составов HCl/Ar с соотношением компонентов 80/20, 60/40 и 40/60 при  $i_p = 40$  мА наблюдается близость показателей среднеквадратичной шероховатости, несмотря на существенную разницу в скоростях обработки материала. Это говорит о том, что в условиях смеси ионная стимуляция десорбции протекает гораздо эффективней, чем в



**Рис. 2.** Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl/Cl<sub>2</sub> с соотношением компонент 60/40, при  $i_p = 40$  мА, в течение 300 с.  $\sigma = 330$  нм.



**Рис. 3.** Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl/H<sub>2</sub> с соотношением компонент 60/40, при  $i_p = 40$  мА, в течение 300 с.  $\sigma \approx 20$  нм.

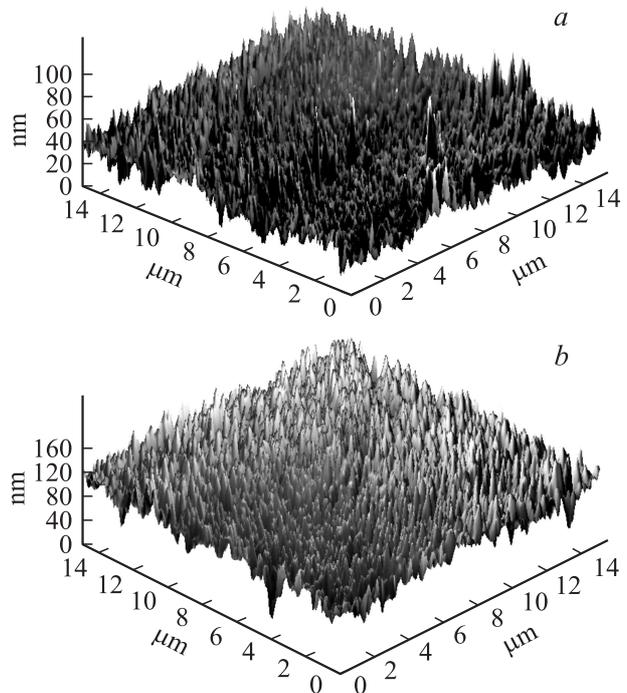
случае плазмы неразбавленного HCl, и эффект „микромаскирования“ поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени. Из вышесказанного следует, что инертные газы, в частности аргон, могут выступать в качестве как просто газов-разбавителей (снижение концентрации активных частиц, повышение анизотропии процесса, снижение расхода рабочего газа), так и источников ионов для дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.

На рис. 2 и 3 представлены поверхности образцов GaAs, обработанных в смесях HCl/Cl<sub>2</sub> и HCl/H<sub>2</sub>. В отношении смеси HCl/Cl<sub>2</sub> следует отметить, что скорости травления сопоставимы со скоростями в плазме чистого хлора [4,10], поэтому и ожидался схожий с получаемым при обработке в чистом хлоре результат. При токе разряда  $i_p = 40$  мА скорость спонтанного химического взаимодействия увеличивается практиче-

ски в 3 раза. В результате этого фиксируется крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого Cl<sub>2</sub>, с явными следами разрушения структуры и пересадения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Показатель среднеквадратичной шероховатости составляет  $\sigma = 330$  нм. Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микро- и наноэлектроники.

Для образцов, протравленных в смеси HCl/H<sub>2</sub>, для соотношения компонент 80/20  $\sigma$  поверхности напрямую коррелирует с изменением скорости обработки. При дальнейшем разбавлении (60/40)  $\sigma$  уже на уровне, близком к  $\sigma$  нетравленных образцов, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала. Также были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрически — зафиксированные снимки практически не отличаются от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке. Таким образом, водородная химия обеспечивает полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скорости травления являются очень низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии [11].

На рис. 4, *a, b* можно увидеть микрофотографии поверхности образцов, подвергнутых травлению во фреоне R12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), в зависимости от времени воздействия. Как можно видеть, поверхность образца меняется, то же можно сказать и про показатель шероховатости:  $\sigma$  меняется от 7 до 14 нм при времени обработки



**Рис. 4.** Поверхность GaAs, травленного в плазме фреона R12. Мощность ВЧ разряда 950 Вт, давление 1.4 мТорр. Время обработки: *a* — 90 с ( $\sigma = 11$  нм), *b* — 150 с ( $\sigma = 14$  нм).

30–150 с. Увеличение  $\sigma$  предсказуемо в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазмы с полупроводниковым образцом. Такое изменение качества поверхности весьма характерно для галогенсодержащих газов и приемлемо с точки зрения технологии [2,4]. Увеличение времени взаимодействия плазмы с образцом до 300 с закономерно приводит к почти троекратному увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности полупроводника, и она составляет  $\sim 45$  нм. Эти данные сопоставимы с данными, полученными для смесей HCl/Ar, HCl/H<sub>2</sub> в условиях тлеющего разряда постоянного тока, что позволяет говорить о плазме фреона R12 как о весьма эффективном инструменте травления GaAs при сохранении качества поверхности, свойственной хлороводородной химии.

#### 4. Заключение

Проведено сравнительное исследование качества поверхности арсенида галлия после травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub>. Плазма хлороводорода и его смесей позволяет проводить травление с лучшей равномерностью и чистотой процесса. Изучено влияние условий травления и состава смесей на качество обрабатываемых поверхностей. Показано, что оптимальное сочетание скорости травления и шероховатости поверхности достигается в смеси хлористого водорода с аргоном. В смесях с водородом скорости травления слишком малы при хорошем качестве поверхности, а в смесях с хлором из-за больших скоростей травления шероховатость поверхности превышает допустимые в технологии значения.

Высокочастотный разряд, инициированный в газовой среде фреона R12, можно эффективно использовать для травления полупроводников, в частности арсенида галлия, обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, при этом сохраняя равномерную и чистую поверхность.

Таким образом, фреон R12 является перспективным плазмообразующим газом и может быть использован в технологии микроэлектроники.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания.

#### Список литературы

- [1] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники* (СПб., Лань, 2001) с. 167.
- [2] D.S. Rawal, B.K. Sehgal, R. Muralidharan, H.K. Malik. *Plasma Sci. Technol.*, **13** (2), 223 (2011).
- [3] А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **53** (5), 53 (2010).
- [4] А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, О.А. Семенова, С.П. Капинос, А.М. Ефремов, В.И. Светцов. *ФХОМ*, № 6, 42 (2010).
- [5] А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов. *Микроэлектроника*, **40** (6), 413 (2011).
- [6] Ю.В. Корякин, И.И. Ангелов. *Чистые химические вещества* (М., Химия, 1974) с. 84, 186.
- [7] А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов. *Нанотехника*, **25** (1), 69 (2011).
- [8] А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, С.П. Капинос. *ФХОМ*, № 1, 44 (2013).
- [9] А.В. Дунаев. *Микроэлектроника*, **43** (1), 17 (2014).
- [10] E. Dale, D.E. Ibbotson. *Pure Appl. Chem.*, **60** (5), 703 (1988).
- [11] H.P. Gillis, D.A. Choutov, K.P. Martin, Li Song. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2475 (1996).

*Редактор Л.В. Шаронова*

#### Investigation of GaAs surface after etching in RF and glow discharge plasmas by atomic force microscopy

*A.V. Dunaev, D.B. Murin, S.A. Pivovarenok*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
153000 Ivanovo, Russia

**Abstract** The quality of the semiconductor surface after plasma chemical etching in the mixtures of HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub> plasmas and freon R12 plasma was investigated. It is shown that the optimum combination of etching rate and surface roughness is attained in the mixture of hydrogen chloride with argon. In mixtures with hydrogen etching rate is too small for a good surface quality, and in mixtures with chlorine, because of large etching rates, surface roughness exceeds the value allowable in technology. RF discharge of freon R2 can be effectively used for etching of semiconductors, providing technologically acceptable interaction rate, while maintaining an uniform and clean surface.