

Плазмохимическое травление арсенида галлия в индуктивно-связанной плазме C_2F_5Cl

© А.И. Охалкин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Краев, Е.В. Скороходов, В.И. Шашкин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 д. Афонино, Нижегородская обл., Россия

E-mail: andy-ohapkin@yandex.ru

(Получена 25 апреля 2018 г. Принята к печати 7 мая 2018 г.)

Впервые проведено плазмохимическое травление арсенида галлия в индуктивно-связанной плазме хлорпентафторэтана (C_2F_5Cl) с учетом пассивации поверхности продуктами распада реагента. Исследованы элементный состав осажденных покрытий, их плотность и морфологические свойства. Установлено, что наиболее гладкий профиль травления реализуется при использовании большого потока фреона и малой емкостной мощности. В таком режиме анизотропия травления сохраняется на глубине 7 мкм при скорости процесса 230 нм/мин.

DOI: 10.21883/FTP.2018.11.46599.21

1. Введение

Арсенид галлия — материал, обладающий рядом уникальных свойств (прямая широкая запрещенная зона, высокая подвижность носителей), делающих GaAs-устройства незаменимыми при функционировании на высоких частотах и стойкими к радиационному излучению [1]. В условиях непрерывной мировой конкуренции перед наукой и промышленностью стоит задача совершенствования таких приборов с целью повышения их выходных характеристик, в том числе путем проведения анизотропного травления. Не все методы формирования профиля структур для этого подходят. Жидкостное травление арсенида галлия ввиду своей химической природы изотропно и сопровождается сильным боковым подтравом, сравнимым по величине с глубиной травления [2]. Метод реактивного ионного травления [3] характеризуется интенсивной бомбардировкой поверхности быстрыми ионами, что может приводить к образованию дефектов и ухудшению параметров элементов приборных структур. Понизить энергию ионов без потери скорости травления позволяет использование индуктивно-связанного разряда как источника возбуждения плазмы (метод ICPRIE, Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching) [4–9]. Однако при этом необходима защита боковой поверхности образца от горизонтального растравливания, так как ICP-травление имеет изотропный характер. Такая защита чаще всего реализуется путем добавки в состав хлоридной плазмы веществ, образующих различные пассивирующие покрытия [5–9]. В частности, в работе [5] показано использование индуктивно-связанной $Cl_2 + BCl_3$ -плазмы в процессе сухого травления сквозных отверстий в арсениде галлия глубиной 200 мкм с хорошей однородностью и вертикальным профилем. Высокая анизотропия обусловлена пассивацией боковых стенок образца пленкой на основе тетрахлорида диборана B_2Cl_4 . В работе [6] изучены зависимости скорости травления GaAs в $Cl_2 + BCl_3$ плазме от емкостной и индуктивной мощности, давления, а также от

выбора маски. Оказалось, что арсенид галлия под маской фоторезиста травится медленнее, чем под SiO_2 , что объясняется переосаждением продуктов распада резиста на поверхности и возникновением дополнительной пассивации. Наименьшая скорость травления соответствовала образцу под Ni-маской; при этом удалось достичь практически вертикального профиля структуры (угол 85°) на глубине 35 мкм. В другой статье [7] показана эффективность добавки азота к хлоридной плазме в процессе формирования вертикальных нанопроводов из GaAs под маской Al/Cr диаметром от 30 до 400 нм и высотой 2.2 мкм. В работе [8] получены гладкие профили травления GaAs с углом близким к нормали (86°) в четырехкомпонентной плазме $BCl_3 + Cl_2 + Ar + N_2$. В работе [9] под маской никеля в плазме $CCl_4 + CCl_2F_2$ проведено травление арсенида галлия на глубину 200 мкм (со скоростью 1.3 мкм/мин). Изучена зависимость скорости процесса и вертикальности профиля от соотношения компонентов в реакционной смеси. При увеличении доли CCl_4 скорость травления возрастает за счет повышения концентрации хлоридных частиц и одновременного уменьшения содержания ионов F, образующих GaF_3 . Однако при этом ухудшается морфология поверхности и анизотропия травления.

В отличие от описанных выше подходов, анизотропное травление арсенида галлия в плазме хлорпентафторэтана (C_2F_5Cl) может быть реализовано при участии лишь одного реагента. Это возможно благодаря особенностям строения данной молекулы (рис. 1), при диссоциации которой образуются два типа частиц: принимающих участие в травлении и в пассивации GaAs. В литературе отсутствуют сведения о применении C_2F_5Cl в процессе формирования вертикального профиля арсенид-галлиевых структур. В связи с этим в данной работе подробно рассмотрены особенности плазмохимического травления GaAs в индуктивно-связанной плазме хлорпентафторэтана с учетом пассивации поверхности углеродсодержащими пленками на основе продуктов распада C_2F_5Cl .

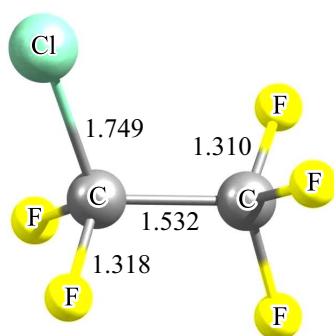


Рис. 1. Строение молекулы хлорпентафторэтана. Длины связей даны в Å.

2. Методика эксперимента и расчета

Плазмохимическое травление выполнено на установке Oxford Plasmalab 80 Plus в реакторе с двумя плоскопараллельными электродами и ИСР-источником. Для защиты от перегрева образцы были размещены на сапфировой подложке, а снизу непрерывным потоком подавался газообразный гелий. Предварительно подложки очищали от слоя оксида путем травления в соляной кислоте. Осаждение пленок проводилось при потоках фреона — 40 см³/мин, гелия — 28 см³/мин; давлении 10 мТорр; мощности емкостного (Radio Frequency Power, RF_p) и индуктивного (Inductively Coupled Plasma Power, ICP_p) разрядов 10 и 290 Вт соответственно. Параметры травления приведены в таблице. Рисунок на поверхности GaAs формировали фотолитографией (установка совмещения и экспонирования SUSS MJB4). В качестве маски использовали медь. Плотность и шероховатость пленок измеряли методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover). Химический состав пленок был определен в результате анализа вторично-ионной масс-спектрометрией (ВИМС, масс-спектрометр вторичных ионов TOFSIMS-5). Профиль травления арсенида галлия исследовали методами оптической интерферометрии белого цвета (интерференционный микроскоп Talysurf CCI 2000) и сканирующей электронной микроскопии, SEM (Scan Electron Microscopy, электронный микроскоп Supra 50VP).

Квантово-химическое моделирование диссоциации хлорпентафторэтана выполнено в программе Gaussian03 [10] методом DFT (Density Functional Theory). Ис-

Параметры травления GaAs в индуктивно-связанной плазме C₂F₅Cl

№ режима	Поток C ₂ F ₅ Cl, см ³ /мин	Давление, мТорр	RF _p , Вт
1	60	12	75
2	20	8	200

Примечание ICP_p — 290 Вт, поток гелия — 28 см³/мин.

пользовали комбинацию гибридного параметрического функционала b3lyp и валентно-расщепленного базиса 6-31g(d,p). Геометрия молекулы C₂F₅Cl построена в программе ChemCraft [11].

3. Результаты и обсуждение

Поверхность осажденных покрытий оказалась ультрагладкой с шероховатостью (σ) 0.5 ± 0.2 нм. Профиль распределения элементов по глубине 6.5 нм пленки состоял из линий C₄ и CF₂ фракций с небольшим содержанием свободного углерода (рис. 2). Образец был обогащен атомами фтора и хлора, которые образовались в результате плазменной диссоциации реагента. Кислород попал в пленку со стенок реактора, где он находится в адсорбированном виде после очистки камеры кислородной плазмой.

В отличие от галогенов содержание кислорода по мере роста пленки уменьшилось на 2 порядка за счет его постепенного выгорания в плазме. Плотность пленки была на уровне 3.4 г/см³, что близко к плотности алмаза (3.5 г/см³) [12]. Это косвенно свидетельствует о высокой доле *sp*³-фракции углерода в пленке, приближая ее состав к алмазоподобному.

Травление арсенида галлия в плазме хлорпентафторэтана проводили в двух режимах, отличающихся между собой рабочими параметрами (см. таблицу). Низкая скорость процесса (230 нм/мин) объясняется *in situ* осаждением на поверхности GaAs-пленки, полученной в результате диссоциации молекулы C₂F₅Cl. В данном случае хлорпентафторэтан выступает одновременно в роли пассивирующего агента и мягкого травителя. Выяснилось, что анизотропия травления сохраняется лишь на небольших глубинах ~ 7 мкм (рис. 3).

При более глубоком травлении (14 мкм) профиль стенок становится неперпендикулярным: формируется „положительный“ наклон с углом 103.1° (рис. 4, а), так

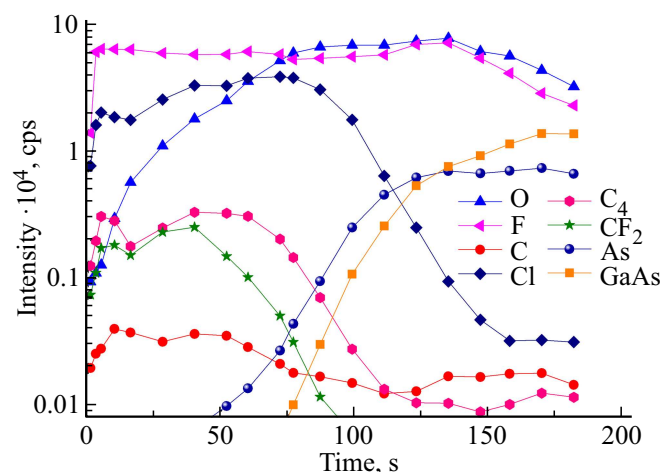


Рис. 2. Профиль распределения элементов (полученный полойным ВИМС-анализом) по глубине пленки, осажденной на GaAs в индуктивно-связанной плазме C₂F₅Cl.

как с глубиной замедляется скорость подачи реагента и вывода продуктов реакции (и скорость процесса в целом). Также оказалось, что наиболее оптимальным в плане получения морфологически гладкой поверхности GaAs является режим с большим потоком фреона и меньшей емкостной мощностью (режим № 1). Уменьшение потока реагента в 3 раза, наряду с увеличением RF_p с 75 до 200 Вт приводит к осаждению на боковых стенках толстого полимерного слоя (рис. 4, b).

Для объяснения этого факта было проведено квантово-химическое моделирование диссоциации молекулы хлорпентафторэтана по трем основным каналам:

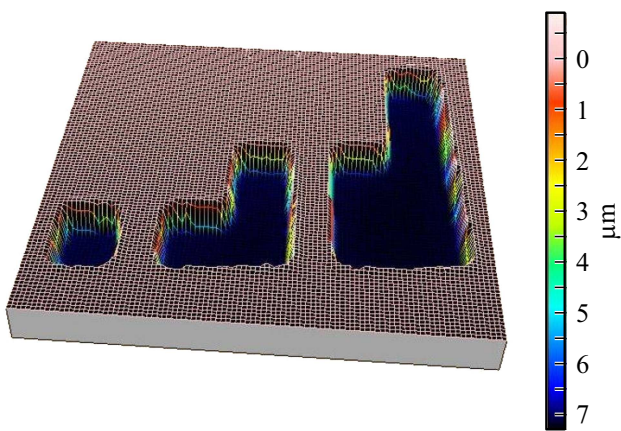


Рис. 3. 3d-профиль травления арсенида галлия (режим № 1) в индуктивно-связанной плазме C_2F_5Cl . Глубина 7 мкм.

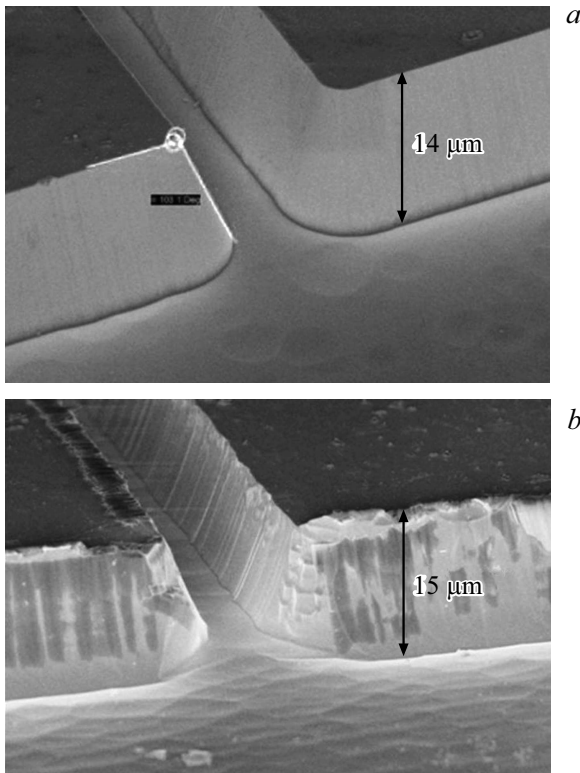


Рис. 4. SEM-изображения профиля травления арсенида галлия в индуктивно-связанной плазме C_2F_5Cl в режимах 1 (a) и 2 (b).

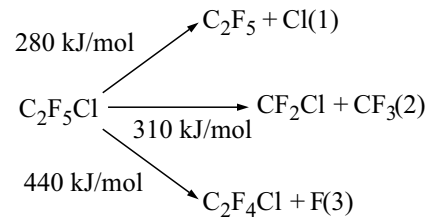


Рис. 5. Схема диссоциации молекулы C_2F_5Cl . В скобках указаны номера механизмов реакции.

1) разрыв C–Cl-связи; 2) фрагментация по C–C-связи; 3) отрыв атома F. Рассчитанная энергия разрыва C–Cl-связи оказалась на 30 кДж/моль меньше энергии разрыва C–C-связи и на 160 кДж/моль меньше энергии отрыва атома фтора (рис. 5). При малом значении RF_p молекула преимущественно распадается по энергетически менее затратному первому механизму, в то время как при повышении емкостной мощности реализуются еще два пути реакции, продукты которой не травят GaAs, а формируют пленку на его поверхности.

Другой возможной причиной может быть преобладание скорости травления над скоростью пассивации за счет увеличения концентрации хлоридных частиц при трехкратном увеличении потока реагента.

4. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование индуктивно-связанной плазмы хлорпентафторэтана позволяет проводить анизотропное травление арсенида галлия благодаря протеканию наряду с травлением процесса пассивации его поверхности. Полученные покрытия оказались ультрагладкими ($\sigma = 0.5 \pm 0.2$ нм) и состояли из углеродсодержащих фрагментов с большим содержанием хлора, фтора и кислорода. Анизотропия травления сохранялась на глубине 7 мкм при скорости процесса 230 нм/мин. Уменьшение потока фреона в 3 раза наряду с увеличением емкостной мощности с 75 до 200 Вт привело к значительному ухудшению профиля травления по причине переосаждения на его боковых стенках продуктов распада реагента.

Плазмохимическое травление арсенида галлия, морфологические и структурные измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ РАН, тема № 0035-2014-0205.

Список литературы

- [1] М. Шур. *Современные приборы на основе арсенида галлия* (М., Мир, 1991), с 373 [Пер. с англ.: M. Shur. *GaAs Devices and Circuits* (N.Y.–London, Plenum Press, 1987)].
- [2] S.F. Wang, M. Han, J.T. Ye, G.W. Xu, L. Luo. *Microsyst. Technol.*, **21** (1), 203 (2015).

- [3] A.R. Giehl, M. Gumbel, M. Kessler, N. Herhammer, G. Hoffmann et al. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, **21** (6), 2393 (2003).
- [4] K. Chen, Jian-Jun He, Ming-Yu Li, R. LaPierre. *Chin. Phys. Lett.*, **29** (3), 036105 (2012).
- [5] M.N. Mudholkar, G. Sai Saravanan, K. Mahadeva Bhat, Ch. Sridhar, H.P. Vyas, R. Muralidharan. *Proc. 2007 Int. Workshop on the Physics of Semiconductor Devices: IWPSD-2007* (Mumbai, India, 2007) p. 466.
- [6] W. HaiLing, G. Xia, S. GuangDi. *Sci. China Ser. E*, **50** (6), 749 (2007).
- [7] N. Dhindsa, A. Chia, J. Boulanger, I. Khodadad, R. La Pierre, S.S. Saini. *Nanotechnology*, **25**, 305303 (2014).
- [8] I. Seethalakshmi, R. Joshi, N. DasGupta, B.K. Das. *17th Int. Workshop on the Physics of Semiconductor Devices, IWPSD* (Noida, India) [*Phys. Semicond. Dev.: Environmental Science and Engineering*, 681 (2014)].
- [9] D.S. Rawal, V.R. Agarwal, H.S. Sharma, B.K. Sehgal, R. Gulati, H.P. Vyas. *J. Electrochem. Soc.*, **150** (7), G395 (2003).
- [10] M.J. Frisch et al. *Gaussian 03, Revision D.01* (Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004).
- [11] Электронный ресурс: <http://www.chemcraftprog.com>.
- [12] P.A. Кипер. *Свойства веществ: Справочник по химии* (Хабаровск, 2013) с. 27.

Редактор А.Н. Смирнов

C₂F₅Cl-based inductively coupled plasma chemical etching of gallium arsenide

A.I. Okhapkin, P.A. Yunin, M.N. Drozdov, S.A. Kraev, E.V. Skorokhodov, V.I. Shashkin

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603087 Afonino, Nizhny Novgorod region, Russia

Abstract C₂F₅Cl-based inductively coupled plasma chemical etching of gallium arsenide taking into account the surface passivation by products of reagent fragmentation was first carried out. The elemental composition of deposited coatings, their density and morphological properties were studied. The smoothest etch profile was realized at a large freon flow and low capacitive power. In this regime the etching anisotropy was saved at 7 mkm depth (etching rate — 230 nm/min).