

УДК 621.315.592

XXV Международный симпозиум „Нанозифика и нанозлектроника“,
Нижний Новгород, 9–12 марта 2021 г.

Влияние добавки хлорпентафторэтана в составе хлорсодержащей плазмы на скорость и характеристики профиля травления арсенида галлия

© А.И. Охалкин, С.А. Краев, Е.А. Архипова, В.М. Данильцев, О.И. Хрыкин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603087 Афонино, Кстовский район, Нижегородская обл., Россия
E-mail: andy-ohapkin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Изучена зависимость скорости плазмохимического травления и шероховатости поверхности кратера арсенида галлия от концентрации хлорпентафторэтана (C_2F_5Cl) в смеси с хлором, мощности емкостного разряда и продолжительности процесса. Характеристики кратера травления GaAs исследованы методами интерферометрии белого света и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что добавка C_2F_5Cl в составе хлорсодержащей индуктивно-связанной плазмы приводит к нелинейному изменению скорости травления арсенида галлия со временем, что можно объяснить пассивацией поверхности подложки на начальном этапе продуктами распада фреона. Наряду с этим существенно улучшаются характеристики профиля травления GaAs. Повышение мощности емкостного разряда способствует развитию шероховатости, при этом скорость травления возрастает нелинейно.

Ключевые слова: хлорпентафторэтан, плазмохимическое травление, индуктивно-связанная плазма, арсенид галлия.

DOI: 10.21883/FTP.2021.10.51429.15

1. Введение

Формирование непланарных структур на основе арсенида галлия с вертикальными стенками представляет собой довольно сложную задачу. Одним из наиболее используемых для этого методов является травление в индуктивно-связанной плазме (inductively coupled plasma, ICP) [1–6]. За счет повышенной концентрации реакционных частиц в плазме удается поддерживать значительную скорость травления без существенного увеличения емкостной мощности (radio frequency power, RF_p). Однако при этом необходима защита боковой поверхности образца от горизонтального растреливания, так как ICP-травление имеет изотропный характер. В связи с этим часто используют полимеробразующие реагенты, такие как BCl_3 [1,2], $SiCl_4$ [3,4], CHF_3 [5]. В частности, в [1] под маской фоторезиста проведено анизотропное плазмохимическое травление отверстий в пластине GaAs диаметром 50 мкм в индуктивно-связанной плазме Cl_2/BCl_3 на глубину > 150 мкм. Было изучено влияние давления и процентного содержания BCl_3 на скорость процесса и гладкость профиля травления при постоянной емкостной и индуктивной (inductively coupled plasma power, ICP_p) мощности и фиксированном общем потоке.

Было обнаружено, что давление существенно влияет на энергию тяжелых ионов. Энергия различных видов ионов в плазме менялась от 1.85 до 7.5 эВ в диапазоне давлений от 20 до 50 мТорр. Скорость травления уменьшалась с увеличением процентного содержания BCl_3 . При 42% BCl_3 и давлении 30 мТорр были получены вертикальные углубления в GaAs с гладким дном. В [2] оптимизированы параметры травления полупроводниковых гетероструктур GaAs/AlGaAs в плазме $BCl_3/Cl_2/Ar/N_2$. Небольшая добавка азота оказалась эффективной для защиты боковых стенок от подтравливания при использовании фоторезистной маски. Методом ICP/RIE (reactive-ion etching) в плазме Cl_2/Ar в пластинах GaAs сформированы глубокие канавки с высоким аспектным соотношением и вертикальными боковыми стенками с максимальной глубиной 121 мкм [3]. Изучено влияние емкостной мощности (от 80 до 200 Вт), газового состава плазмы и давления (0.1–2.5 Па) на селективность и форму профиля травления арсенида галлия под маской SiO_2 толщиной 10 мкм. В режимах с высоким давлением была достигнута селективность травления GaAs по отношению к SiO_2 более чем 50:1. Также выяснилось, что качество травления боковых стенок GaAs может быть улучшено путем добавления в газовую смесь $SiCl_4$.

В [4] разработан воспроизводимый процесс реактивного ионного травления GaAs в индуктивно-связанной плазме $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2/\text{Ar}$. Пассивация камеры реактора путем предварительного кондиционирования способствовала более стабильному протеканию процесса с хорошо контролируемой скоростью. Протравленная поверхность и профили боковых стенок, полученные с использованием этого метода, были гладкими, а разброс глубины травления не превышал 2% от величины 1.25 мкм. В [5] разработан метод изготовления хорошо упорядоченных периодических нанопроволок (nanowires, NWs) GaAs, основанный на сочетании коллоидной литографии и технологии травления в индуктивно-связанной плазме с использованием смеси газов CHF_3/Ar и $\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{BCl}_3$. Исследовано влияние потока реагентов и продолжительность травления на особенности формирования NWs. Измерены спектры отражения NWs, и проведено их сравнение со спектрами образцов, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В предыдущей нашей работе [6] было показано глубокое травление арсенида галлия (7 мкм) в индуктивно-связанной плазме хлорпентафторэтана ($\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$) с учетом пассивации продуктами распада реагента. Исследована морфология протравленной поверхности, а также химический состав пассивирующих покрытий. Показано, что наиболее гладкое и полирующее травление реализуется при использовании режима с малой емкостной мощностью и большим потоком фреона. В данной работе изучено влияние добавки $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ в составе хлорсодержащей плазмы на скорость и характеристики профиля травления арсенида галлия.

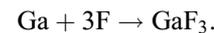
2. Методика эксперимента

Перед травлением поверхность арсенида галлия была очищена от слоя оксида путем жидкостной обработки в соляной кислоте. Плазмохимическое травление выполнено на установке Oxford PlasmaLab 80 с источником индуктивно-связанной плазмы частотой 13.56 МГц. Использовали импульсный режим, сочетающий в себе стадии травления длительностью 30 с и бездействия системы (при выключенном генераторе плазмы). Мощность индуктивного разряда оставалась постоянной в течение всего эксперимента (290 Вт). Суммарный поток реагентов ($\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$) составил $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, давление — 11 мТорр. Варьировались отношение массового расхода $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ к общему потоку газов (x), RF_p и время травления (t). Для предотвращения перегрева образец размещался на сапфировой подложке (расположенной на нижнем Al-электроде), к которой снизу подавался газообразный гелий. Тепловой контакт обеспечивался вакуумной смазкой, ее по окончании процесса удаляли промывкой в гексане. Топология поверхности сформирована фотолитографическим методом на установке SUSS MJB4. В качестве маски использовали слои фторезиста и никеля толщинами 1.4 мкм и 150 нм соответственно. Металлическую маску наносили на образец

методом электронно-лучевого напыления (Amod 206). Скорость травления (r) и характеристики профиля арсенида галлия изучены методом интерферометрии белого света (Talysurf CCI 2000) и сканирующей электронной микроскопии (ZEISS EVO 10).

3. Результаты и обсуждение

В ходе работы выяснилось, что при малом времени процесса ($t = 1.5\text{--}2.5$ мин) добавка незначительного количества хлорпентафторэтана в состав хлорсодержащей плазмы (при $\text{RF}_p = 75$ Вт) многократно уменьшает скорость травления арсенида галлия. Так, использование 8.3% $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$ способствует снижению r более чем в 20 раз (до 200 нм/мин) по сравнению с чистым хлором. Увеличение содержания хлорпентафторэтана до 33% приводит к уменьшению скорости травления еще в 2.5 раза. При дальнейшем повышении концентрации фреона начинает преобладать процесс пассивации, в результате которого образуется нелетучий GaF_3 , блокирующий доступ реакционных частиц к поверхности GaAs:



Подтверждением этого служит тот факт, что последовательное варьирование параметра x от 33 до 83% никак не сказывалось на скорости травления, которая оставалась на уровне 80 нм/мин. Также следует отметить, что поверхность арсенида галлия после травления в плазме с $x \geq 33\%$ была гладкой. В отличие от этого при $x = 8.3\%$ шероховатость (S_q) стала более значительной, а при использовании чистого хлора сформировалась сильно развитая поверхность.

Было изучено влияние мощности емкостного разряда на скорость травления GaAs (при $x = 8.3\%$). Увеличение RF_p с 10 до 75 Вт привело к 16-кратному приросту скорости процесса, в то время как на участке с 75 до 150 Вт r увеличилась всего в 1.5 раза (до 300 нм/мин). Еще один заметный эффект, связанный с RF_p , проявляется в ухудшении поверхностных характеристик GaAs (при $\text{RF}_p = 150$ Вт S_q достигла десятков нм). По сравнению с этим травление при 10 Вт характеризовалось однородной гладкой поверхностью с $S_q = 0.5$ нм (рис. 1).

Интересно, что при более длительном протекании процесса ($t = 15$ мин) наблюдалось резкое увеличение скорости травления. Так, для $x = 8.3\%$ r увеличилась в 2 раза, для $x = 33\%$ в 8 раз, а для $x = 66\%$ более чем в 9 раз (до 740 нм/мин). Нагрев подложки можно исключить, так как травление проводилось при комнатной температуре (за счет теплоотвода газообразным гелием). На наш взгляд, одной из возможных причин, объясняющих такой резкий прирост скорости процесса со временем, является зарядка поверхности GaAs, приводящая к усиленной ионной бомбардировке и удалению пассивирующей пленки фторида галлия, образованной на начальном этапе травления.

Следует отметить, что в случае с $x = 66\%$ удалось получить однородный гладкий профиль травления с вертикальными стенками на глубину 11 мкм (рис. 2, *a*). По сравнению с ним профиль травления GaAs в плаз-

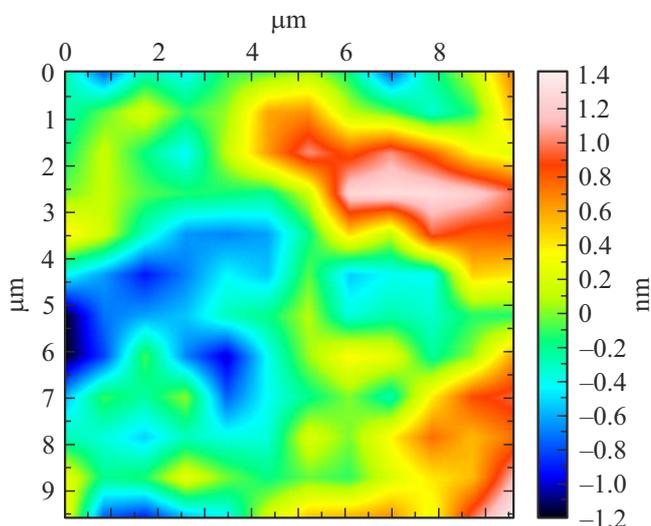


Рис. 1. Полученное в интерферометре белого света изображение поверхности травления GaAs при $x = 8.3\%$, $RF_p = 10$ Вт, $t = 1.5$ мин. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.)

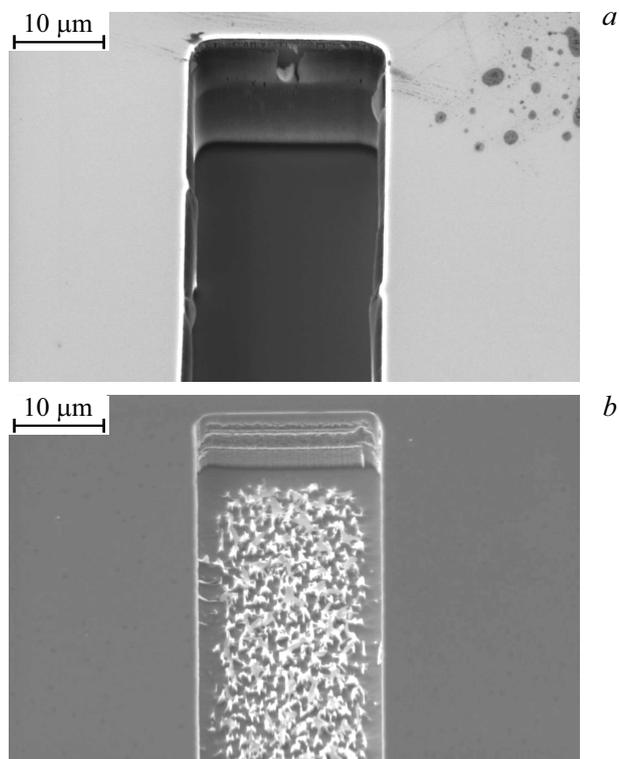


Рис. 2. Полученное в электронном микроскопе изображение профиля травления GaAs в индуктивно-связанной плазме: *a* — C_2F_5Cl (66%)/ Cl_2 (маска — никель, $t = 15$ мин), *b* — Cl_2 (маска — фоторезист, $t = 1.5$ мин). Здесь и далее $RF_p = 75$ Вт.

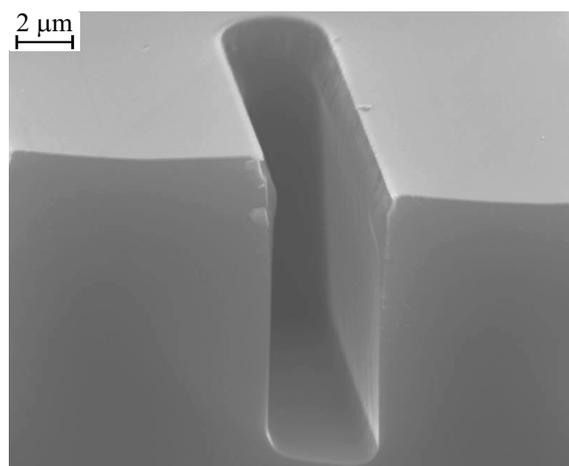


Рис. 3. Полученное в электронном микроскопе изображение поперечного сечения протравленной в плазме C_2F_5Cl (66%)/ Cl_2 (маска — никель, $t = 15$ мин) канавки в арсениде галлия шириной 3 мкм.

ме Cl_2 без фреона характеризовался наличием крупных неоднородностей на дне, размеры которых порядка сотни нм (рис. 2, *b*). Достигнутое аспектное соотношение при травлении арсенида галлия с использованием добавки C_2F_5Cl составило более 35:1 (рис. 3).

4. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что добавка хлорпентафторэтана в составе хлорсодержащей индуктивно-связанной плазмы способствует уменьшению скорости травления арсенида галлия в несколько раз наряду с улучшением поверхностных характеристик образующегося кратера. Так, при содержании C_2F_5Cl 66% в смеси с Cl_2 был получен однородный вертикальный профиль травления GaAs с аспектным соотношением не хуже 35:1. В отличие от этого травление в хлоре без добавки фреона при аналогичных рабочих параметрах привело к формированию сильно шероховатой поверхности.

Финансирование работы

Работа поддержана стипендией Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-2056.2021.3. Плазмохимическое травление и анализ полученного профиля арсенида галлия выполнены на оборудовании ЦКП ИФМ РАН „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.S. Rawal, B.K. Sehgal, R. Muralidharan, H.K. Malik. Plasma Sci. Technol., **13** (2), 223 (2011).
- [2] P.B. Vigneron, F. Jointa, N. Isac, R. Colombelli, E. Herth. Microelectron. Eng., **202**, 42 (2018).
- [3] K. Booker, Y. Osorio Mayon, C. Jones, M. Stocks, A. Blakers. J. Vac. Sci. Technol. B, **38** (1), 012206 (2020).
- [4] M.K. Connors, J.J. Plant, K.G. Ray, G.W. Turner. J. Vac. Sci. Technol. B, **31** (2), 021207 (2013).
- [5] K. Chen, Jian-Jun He, Ming-Yu Li, R. LaPierre. Chinese Phys. Lett., **29** (3), 036105 (2012).
- [6] А.И. Охупкин, П.А. Юнин, М.Н. Дроздов, С.А. Краев, Е.В. Скороходов, В.И. Шашкин. ФТП, **52** (11), 1362 (2018).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of chloropentafluoroethane additive in chlorine-containing plasma on etching rate and etching profile characteristics of gallium arsenide

*A.I. Okhapkin, S.A. Kraev, E.A. Arkhipova,
V.M. Daniltsev, O.I. Khrykin, P.A. Yunin, M.N. Drozdov*

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

Abstract In this work, the dependence of plasma-chemical etching rate and the roughness of the surface of gallium arsenide crater on chloropentafluoroethane (C_2F_5Cl) concentration in a mixture with chlorine, forward power and etching duration were studied. Characteristics of GaAs etching crater were studied by white light interferometry and scanning electron microscopy. It is shown that C_2F_5Cl addition in chlorine-containing inductively coupled plasma led to a nonlinear change of gallium arsenide etching rate with time which can be explained by passivation of substrate surface at the initial stage by products of freon decay. Along with this, characteristics of the etching profile of GaAs are significantly improved. Forward power increase contributes to development of roughness, while the etching rate increases nonlinearly.