—— ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ **——**

УЛК 537.525

ТРАВЛЕНИЕ GaAs В ПЛАЗМЕ СМЕСИ ФРЕОНА R-12 C АРГОНОМ (CCl_2F_2/Ar)

© 2019 г. Д. Б. Мурин^{1, **}, А. В. Дунаев^{1, *}

¹ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет" НИИ Т и К Ивановского государственного химико-технологического университета, Россия, 153000 г. Иваново, Шереметевский пр., 7

> *E-mail: dunaev-80@mail.ru **E-mail: dim86@mail.ru Поступила в редакцию 22.04.2018 г. После доработки 22.04.2018 г. Принята к публикации 22.04.2018 г.

Галогенсодержащая плазма, в частности фреоны, часто используется для формирования топологии на поверхности полупроводников. В данной статье проведено исследование кинетики взаимодействия фреона R-12 и его смеси с аргоном, с поверхностью арсенида галлия. Выяснено, что в исследованном диапазоне условий имеет место полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Подтверждено, что основными химически активными частицами, обеспечивающими травление GaAs, являются атомы хлора. Показано, что процесс травления протекает в режиме ионностимулированной химической реакции, где существенную роль в очистке поверхности играет десорбция продуктов под действием ионной бомбардировки. Изучен спектральный состав плазмообразующей среды в присутствии полупроводниковой пластины арсенида галлия. Выбраны контрольные линии и полосы для спектрального контроля скорости процесса травления по интенсивности излучения линий и полос продуктов травления. В данной работе контроль поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver-P47Pro.

DOI: 10.1134/S054412691901006X

ВВЕДЕНИЕ

Плазма хлорсодержащих газов широко применяется в технологии современной электроники для очистки и "сухого" травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев интегральных микросхем. Одним из основных процессов здесь является формирование топологического рельефа на поверхности полупроводниковой структуры. На данный момент арсенид галлия (GaAs) является одним из наиболее востребованных материалов современной микрои наноэлектроники. Причина этого заключаются в сочетании большой ширины запрещенной зоны и высокой подвижности носителей заряда, что позволяет создавать на основе GaAs широкий спектр высокочастотных быстродействующих приборов и фотоэлектронных устройств. В технологии производства микросхем на основе арсенида галлия используются процессы плазмохимического и ионнохимического отравления, для чего применяются, как правило, хлорсодержащие газы, такие как Cl₂, BCl₃, CCl₄ и другие [1].Использование хлорсодержащих газовых сред связано с тем, что основными продуктами травления арсенида галлия в хлорсодержащей плазме в диапазоне температур 300—600 К являются ненасыщенные хлориды галлия и мышьяка ($GaCl_x$, $AsCl_x$ при $x \le 3$) [2—6], которые обладают высоким давлением насыщенных паров (1—100 кПа в диапазоне 300—400 К для $AsCl_3$ и 0.1—100 кПа в диапазоне 300—470 К для $GaCl_3$), что обеспечивает переход этих соединений с поверхности материала в газовую фазу уже при температурах, незначительно превышающих комнатную.

Одним из газов, который может использоваться при травлении арсенида галлия является дифтордихлорметан (фреон R-12, CCl_2F_2). Поскольку связь С-F более прочна, чем С-СІ, преобладающим процессом диссоциации молекулы CCl₂F₂ в плазме является ее распад с образованием атома хлора [7]. На практике часто используют многокомпонентные газовые смеси такие как, на пример, смесь фреона R-12/Ar, которая обладает комбинированными свойствами травления поверхности химически активными фрагментами молекулярного газа и эффективным физическим распылением обрабатываемого материала в аргоне. Условия получения оптимального выхода атомов хлора, которые обеспечивают травление арсенида галлия, могут быть найдены из анализа спектров излучения плазмы дифтордихлорметана.

Целью данной работы являлось исследование кинетических закономерностей плазмохимического травления GaAs в смеси CCl_2F_2/Ar переменного состава и исследование спектров излучения плазмы указанных плазмообразующих сред, а также контроль поверхности образцов GaAs после травления посредством атомно-силовой микроскопии.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ-разряда использовалась установка "Платран-100ХТ". Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок. 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 м³/ч) и турбомолекулярным (ТМР 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10^{-6} торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся баратроном с верхним пределом измерения 0.1 торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 200 см³/мин. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. В качестве компонентов газовой смеси в работе использовались фреон R-12 и аргон. Фреон R-12 и аргон брали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм, площадь 1 см 2). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50×50 мкм. Использовался полуконтактный метод сканирования.

Спектральные измерения проводились с использованием оптоволоконных спектрометров AvaSpec-2048 и AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрацией сигнала и накоплением данных на ЭВМ в диапазоне длин волн 200—1000 нм, отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в плазмохимическом реакторе. При расшифровке спектров использовались справочники [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая эмиссионная спектроскопия — один из основных методов исследования, как состава газовой фазы разряда, так и кинетики плазмохимических процессов. Для его использования необходимо точно идентифицировать спектр газовой фазы, поэтому, необходимо проанализировать спектры чистых газов, используемых в процессе плазмохимического травления, что было сделано в наших работах [7, 10].

Исследование эмиссионных спектров плазмы смеси CCl₂F₂-Ar показало наличие в них излучения как атомарных, так и молекулярных компонентов (см. табл. 1). Примеры спектров излучения приведены на рис. 1 и рис. 2 для коротковолновой и длинноволновой областей спектра соответственно. Для коротковолновой области характерен широкий максимум излучения молекулярного хлора (длина волны в максимуме 256.8 нм, на фоне которого проявляются линии мышьяка, галлия и углерода и полосы радикалов CF₂ и CCl). Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии: С1 (438.99, 452.6, 725.67, 837.82 нм), С(247.62 нм), Г (685.48, 703.76 нм), Ar (811.76, 912.26 нм) и полосы: Cl₂ (256.4 нм), ССІ (277.78, 278.46 нм).

На рис. 3 и рис. 4 показаны зависимости интенсивностей излучения линий атомарного хлора и полос молекул хлора и радикала CCl от BЧмощности и давления газа. Интенсивности излучения линий и полос хлорсодержащих компонентов, а, следовательно, и их относительные концентрации возрастают с увеличением вкладываемой мощности и не зависят от напряжения смещения (U_{dc}). Влияние давления и скорости потока газа на интенсивности излучения характеризуется наличием максимумов при давлении 3—5 мторр и расходах газа порядка 60-100 см³/мин. Это связано с тем, что при малых давлениях преобладающим фактором является увеличение концентрации исходных молекул, а при высоких давлениях основным фактором становится уменьшение энергии электронов и, следовательно, убыль константы скорости процесса возбуждения.

В целом плазма фреона R-12 весьма сложный объект исследования. Ее состав включает значительное число нейтральных компонент (молекул, атомов и радикалов), столько же положительных ионов, а список процессов с участием электронов, ионов и нейтральных частиц достигает двухсот наименований [11]. Механизмы образования и гибели каждой частицы, включающие более десятка различных процессов, могут быть выявлены лишь при детальном математическом моделировании плазмы дифтордихлорметана, но некоторые предположения, вытекающие из данных по влиянию параметров разряда на интенсивность

Таблица 1. Атомарные и молекулярные компоненты, обнаруженные в BЧ-разряде смеси CF_2Cl_2/Ar при травлении GaAs

Элемент	λ (нм)	$E_{th}(3B)$
	247.90	7.68
C	290.47	13.11
	296.14	4.18
	296.69	4.18
	462.15	2.68
	473.39	10.56
	474.06	10.56
	476.39	10.08
	476.93	10.08
	477.92	10.08
C ₂	466.9	23733
	468.5	
	469.7	_
	471.5	
	473.7	
Cl	452.62	11.94
	460.1	11.98
	462.39	11.96
	465.4	11.87
	725.67	10.63
	741.41	10.59
	754.71	10.63
	771.76	10.59
	792.46	10.59
	819.44	10.50
	837.59	10.30
Cl ₂	256.4	
	230.4 271.4	8.2
	271.4 295.7	
	306.42	_
F	685.56	14.50
	690.25	14.53
	703.74	
		14.75
CCI	277	_
	278	
Ar	419.07	14.5
	420.06	14.49
	750.38	13.47
	811.53	13.08
	912.29	12.9
As	228.77	_
	234.98	_
Ga	287.46	4.31
	294.41	4.31
	403.36	3.07
	417.21	3.07
GaCl	248.3	
	251.95	
GaF	211.27	1
CF	209.04	-
CF CF ₂		-
	262.5	
	271.96	

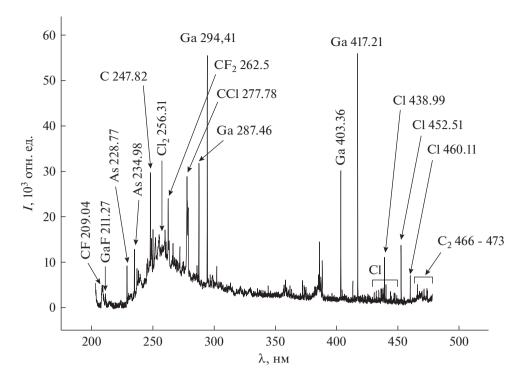


Рис. 1. Спектр излучения ВЧ-разряда смеси фреон R-12/Ar при травлении арсенида галлия (W = 1150 Bt, U_{dc} = 200 Bt, состав смеси 90/10%, общее давление газа 2.4 мторр, λ = 200—480 нм).

излучения линий и полос могут быть сделаны. Данные предположения необходимо учитывать при анализе механизмов травления.

- 1) В исследованном диапазоне условий имеет место полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Об этом свидетельствует не только излучение С и C_2 , но и CCl. Так как доминирующим механизмом диссоциации молекулы CCl_2F_2 при электронном ударе являются процессы с отрывом атомов хлора [11, 12], то образование радикалов CCl может быть обусловлено только реакциями вида $C + Cl \rightarrow CCl$, протекающими как в объеме плазмы, так и на поверхности разрядной камеры.
- 2) Присутствие в плазме радикалов CF и CF_2 будет способствовать образованию фторуглеродной полимерной пленки на поверхностях, контактирующих с плазмой. Это явление обсуждалось в большом количестве работ, посвященных исследованиям плазмы фреонов, например, CF_4 [13, 14].

Наиболее простые и однозначные корреляции между концентрацией невозбужденного компонента в газовой фазе и интенсивностью излучения соответствующих возбужденных частиц наблюдаются, когда образование возбужденного состояния происходит прямым электронным ударом, а дезактивация является чисто излучательной. В этом случае заселенность верхнего (возбужденного) состояния частицы и интенсивность излу-

чения (I) пропорциональны скорости возбуждения (R_{ex}): $I \sim R_{ex} = k_{ex}n_eN$, где k_{ex} — коэффициент скорости возбуждения, n_e — концентрация электронов, N — концентрация частиц в основном состоянии. Если пороговая энергия возбуждения ϵ_{th} превышает среднюю энергию электронов в разряде, коэффициент скорости возбуждения, становится зависимым от внешних параметров разряда. Появление такой зависимости ведет к нелинейной связи интенсивности излучения с концентрацией соответствующих невозбужденных частиц.

С увеличением вкладываемой в разряд мощности коэффициент скорости возбуждения меняется сравнительно мало, а основным фактором, определяющим характер соответствующей зависимости, является концентрация электронов. Поскольку образование возбужденного состояния любого из рассматриваемых фрагментов протекает как минимум в две стадии, то можно ожидать несколько более быстрого по сравнению с линейным роста интенсивности излучения с мощностью разряда.

В спектрах излучения плазмы фреона в присутствии арсенида галлия появляются линии и полосы продуктов травления: As (228.77, 234.98 нм), Ga (294.41, 403.36, 417.21 нм) и полосы: GaCl (248.3, 251.95 нм). В качестве контрольной была выбрана резонансная линия галлия 417.21 нм. Энергия возбуждения этой линии составляет 3.07 эВ, что существенно ниже средней энергии электронов в

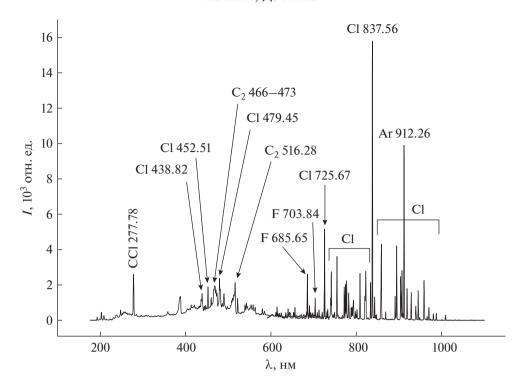


Рис. 2. Общий спектр излучения ВЧ-разряда смеси фреон R-12/Ar при травлении арсенида галлия (W = 1150 Вт, $U_{\rm dc}$ = 200 Вт, состав смеси 90/10%, общее давление газа 2.4 мторр, λ = 200–1000 нм).

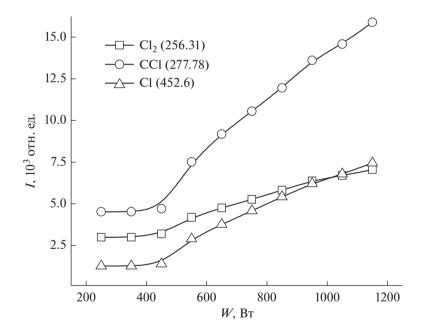


Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения от вкладываемой мощности, смесь фреона R-12 с аргоном (W = 1150 Bt, $U_{\rm dc}$ = 200 Bt, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мторр).

плазме. Это предполагает низкую чувствительность коэффициента скорости возбуждения к изменению параметров плазмы, при этом можно ожидать, что при постоянных мощности, вкладываемой в разряд, и давлении газа интенсивность

излучения линии Ga 417.21 нм пропорциональна концентрации соответствующих частиц в газовой фазе, а, следовательно, и скорости травления. Кроме этого, линия Ga 417.21 нм наиболее интенсивна среди эмиссионных максимумов, принад-

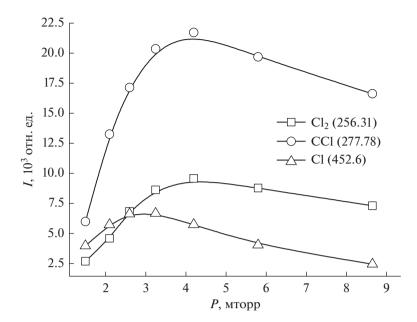


Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения от давления газа, смесь фреона R-12 с аргоном (W = 1150 Bt, $U_{dc} = 200 \text{ Bt}$, состав смеси 50/50%).

лежащих продуктам реакции и не перекрывается излучением других компонентов плазмы.

Эксперименты показали, что длительная (более 30 мин) выдержка GaAs в атмосфере CCl₂F₂ без разряда при температурах 573-623 К не приводит к химическому взаимодействию на поверхности. Поэтому исходные молекулы CCl₂F₂ могут быть исключены из набора химически активных частиц и в условиях плазменного травления. Известно также, что при плазменном травлении широкого круга неорганических материалов химическая активность радикалов вида CF_x (x = 1-3) и CCl_{x} (x = 1-3) пренебрежимо мала по сравнению с активностью (вероятностью взаимодействия с поверхностью) атомов фтора или хлора [2, 15]. Таким образом, в качестве основных химически активных частиц при травлении GaAs в плазме CF₂Cl₂ следует рассматривать только атомы фтора и хлора. Доминирующая роль последних, по нашему мнению, предопределяется двумя основными причинами. Во-первых, механизм диссоциации вида $CF_nCl_m + e \rightarrow CF_nCl_{m-1} + Cl + e$ при близких константах скоростей рекомбинации атомов [11, 12] неизбежно приведет к диспропорционированию их концентраций в плазме с выполнением условия $n_{\rm Cl} \gg n_{\rm F}$. Во-вторых, фториды галлия являются значительно менее летучими соединениями, чем хлориды. Например, температура плавления GaCl₃ составляет менее 80°С, в то время как аналогичная величина для GaF₃ превышает 1000°C [16]. Таким образом, взаимодействие GaAs с атомами фтора не обеспечивает развития процесса травления из-за пассивации поверхности нелетучими фторидами галлия.

На рис. 5 и рис. 6 приведены зависимости убыли массы от времени травления в смеси фреона R-12 с аргоном, скорости травления арсенида галлия и интенсивности излучения линий атомарного галлия от давления газа в смеси фреона R-12 с аргоном соответственно.

Кинетические зависимости (рис. 5) в пределах погрешности эксперимента линейно возрастают, что соответствует процессам первого кинетического порядка. При смещении ($U_{\rm dc}$), равном нулю, травление практически отсутствует, что характерно для процессов с участием ионной бомбардировки. Незначительные скорости травления арсенида галлия в отсутствие ионной бомбардировки позволяют заключить, что ионная составляющая процесса травления в данном случае является доминирующей.

Скорость травления арсенида галлия и интенсивность излучения атомов галлия с увеличением давления газа монотонно уменьшаются (рис. 6), что связано с уменьшением энергии ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность, а, следовательно, и с уменьшением вклада ионной составляющей в суммарную скорость процесса. Таким образом, можно полагать, что лимитирующей стадией травления в данном случае являются процессы взаимодействия ионов с поверхностью.

Несколько слов хочется сказать и о шероховатости поверхности полупроводника, после травления во фреоне и его смеси с аргоном. Одним из важнейших параметров процесса травления, здесь

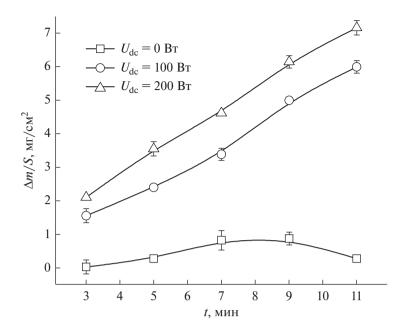


Рис. 5. Зависимость убыли массы от времени травления, смесь фреона R-12 с аргоном (W = 1150 Bt, T = 100°C, состав смеси 50/50%, общее давление газа 2.4 мторр).

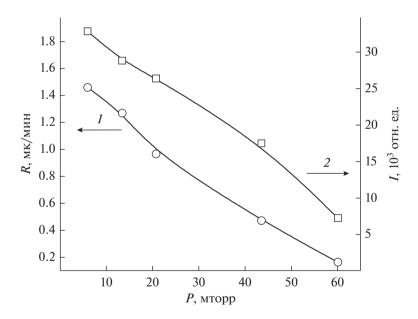


Рис. 6. Зависимости: 1 — скорости травления арсенида галлия от давления газа: 2 — интенсивности излучения линии атомов Ga (417.21 нм) от давления газа, смесь фреона R-12 с аргоном ($U_{\rm dc}$ = 200 Вт, T = 100°C, $t_{\rm Tpab}$ = 5 мин, состав смеси 50/50%).

является показатель качества поверхности, характеризуемый ее средней квадратичной шероховатостью σ . Шероховатость поверхности после травления в плазме "чистого" фреона в течение 150 с увеличивается от 7 до 14 нм (рис. 7a), что вполне ожидаемо и характерно для галогенсодержащих газов и приемлемо с точки зрения технологии

[17—19]. При обработке образцов в газовой смеси R-12/Ar скорость травления несколько уменьшается, при этом заметно улучшая качество поверхности. Так, например, (рис. 76) после плазменного травления в течение 90 с в газовой смеси $\sigma \approx 5$ нм (в "чистом" фреоне — 12 нм), что обеспечивает получение равномерной и чистой поверхности.

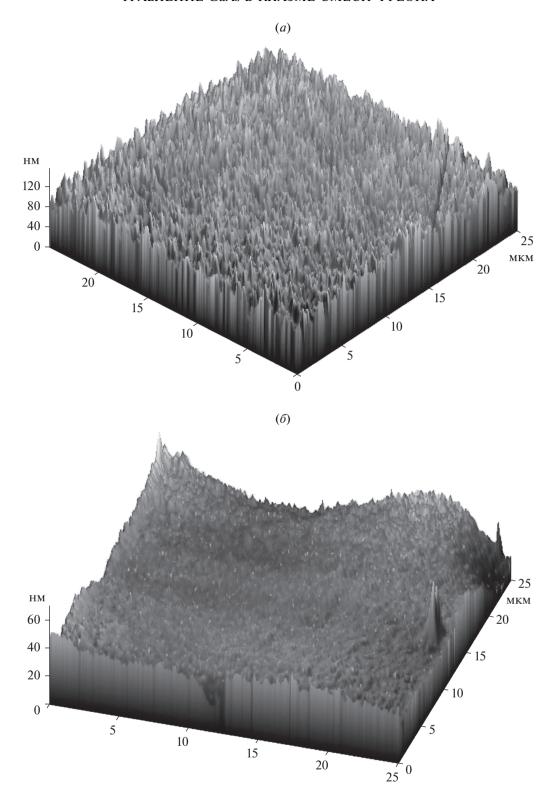


Рис. 7. Микрофотографии поверхности арсенида галлия после обработки во фреоне: a- R-12 и смеси фреона $\delta-$ R-12/Ar, W= 1150 Br, $t_{\rm Tpab}=90$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована кинетика и режимы плазмохимического травления GaAs в условиях индукцион-

ного ВЧ-разряда в смеси CCl_2F_2/Ar . Проведен анализ основных излучательных компонентов плазмы смеси CCl_2F_2/Ar . Выяснено, что в иссле-

дованном диапазоне условий имеет место полное разложение исходной молекулы до атомарного углерода. Наличие в плазме радикалов CF и CF₂ способствует образованию фторуглеродной полимерной пленки на поверхности, находящейся в зоне плазмы. Подтверждено, что основными химически активными частицами, обеспечивающими травление GaAs, являются атомы хлора. Показано, что процесс травления протекает в режиме ионно-стимулированной химической реакции, где существенную роль в очистке поверхности играет десорбция продуктов под действием ионной бомбардировки. Решающую роль при выборе режима травления в исследуемой системе играют электрофизические параметры разряда. Проведен анализ качества поверхности обработанных образцов при помощи атомно-силовой микроскопии, показано, что плазма смеси R-12/Ar обеспечивает получение более равномерной и чистой поверхности, за счет снижения концентрации активных части (атомов хлора) в травящей среде и как следствие, некоторого снижения скорости взаимодействия с поверхностью полупроводника.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ". Работа выполнена в рамках Государственного задания (проектная часть), проект № (3.1371.2017/4.6 — Рыбкин В.В.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 264.
- 2. Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. пер. с англ. М.: Мир, 1987. С. 420.
- 3. Leonhardt D., Eddy C.R., Shamamian V.A., Holm R.T., Glembocki O.J., Butler J.E. Surface chemistry and damage in the high density plasma etching of gallium arsenide // J. Vac. Sci. Technol. A 16. 1998. P. 1547
- 4. Simpson W.C., Shuh D.K., Hung W.H., Hakansson M.C., Kanski J., Karlsson U.O., Yarmoff J.A. Role of surface stoichiometry in the Cl2/GaAs(001) reaction // J. Vac. Sci. Technol. A 14. 1996. P. 1815.
- 5. Hahn Y.B., Lee J.W., Vawter G.A., Shul R.J., Abernathy C.R., Hays D.C., Lambers E.S., Pearton S.J. Reactive ion beam etching of GaAs and related compounds in an induc-

- tively coupled plasma of Cl₂-Ar mixture // J. Vac. Sci. Technol. B 17. 1999. P. 366.
- Bond P., Brier P. N., Fletcher J., Jia W. J., Price H., Gorry P.A. Reactive scattering study of etching dynamics: Cl2 on GaAs(100) // Surface Science. 1998. V. 418. P. 181.
- 7. *Ефремов А.М., Мурин Д.Б., Левенцов А.Е.* Кинетика и режимы плазмохимического травления GaAs в условиях индукционного ВЧ разряда в CF₂Cl₂ // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 6. С. 429–434.
- 8. *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The identification of molecular spectra. Fourth edition. NY.: John Wiley & Sons, inc. 1976. P. 407.
- 9. *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат., 1966. С. 899.
- 10. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И. Влияние состава смеси на электрофизические параметры и спектры излучения плазмы HCl—O₂ и HCl—Ar // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. № 4. С. 491—494.
- 11. Stoffels W.W., Stoffels E., Haverlag M. The chemistry of a CCl₂F₂ radio frequency discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 2058–2066.
- 12. *Stoffels E., Stoffels W.W., Vender D.* Negative ions in a CCl₂F₂ radio frequency discharge // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. № 4. P. 2051–2057.
- Da Zhang, Kushner M.J. Mechanisms for CF₂ radical generation and loss on surfaces in fluorocarbon plasmas // J. Vac. Sci. Technol. 2000. V. 18. № 6. P. 2661–2668.
- Edelson D., Flamm D.L. Computer simulation of a CF₄ plasma etching silicon // J. Appl. Phys. 1984. V. 56.
 № 5. P. 1522–1531.
- Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986. С. 232.
- Grigonis A. The surface composition of GaAs affected by reactive plasma // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 110. № 1-2. P. 31-34.
- 17. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. СПб.: Лань, 2001. С. 368.
- 18. Rawal D.S., Sehgal B.K., Muralidharan R., Malik H.K. Experimental study of the influence of process pressure and gas composition on GaAs etching characteristics in Cl₂/BCl₃ based inductively coupled plasma // Plasma Sci. Technol. 2011. V. 13. № 2. P. 223–229.
- 19. Дунаев А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А. Исследование поверхности GaAs после травления в плазме высокочастотного и тлеющего разрядов методом атомно-силовой микроскопии // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 2. С. 167—170.