

УДК 537.525

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ N<sub>2</sub> НА СКОРОСТЬ ТРАВЛЕНИЯ GaAs В ПЛАЗМЕ CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

© 2019 г. С. А. Пивоваренок\*

*Ивановский государственный химико-технологический университет НИИ Т и К  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
Россия, 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7*

\*E-mail: sap@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.10.2018 г.

После доработки 04.10.2018 г.

Принята к публикации 04.10.2018 г.

Проведено исследование кинетики травления GaAs в CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Показано, что вид зависимостей скорости травления от потока газа обусловлен энергией ионов, бомбардирующих обрабатываемую поверхность. Было показано, что при разбавлении рабочего газа 1/1 скорость травления образца уменьшилась приблизительно в 1.6 раза. Увеличение мощности ( $W_{\text{rf}}$  или  $W_{\text{bias}}$ ) приводит к значительным изменениям в скорости травления GaAs.

*Ключевые слова:* плазма, травление, арсенид галлия, азот, параметры разряда

DOI: 10.1134/S0544126919030086

### ВВЕДЕНИЕ

В технологии важно правильно подобрать плазмообразующую среду для травления того или иного материала. Необходимо, чтобы рабочий газ обеспечивал достаточную скорость, селективность и анизотропию процесса травления, а также образовывал с исследуемым материалом продукты травления, обладающие высокой летучестью. В технологии микроэлектроники для травления кремния и его соединений традиционно использовались фторсодержащие газы из семейства фреонов C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>F<sub>z</sub>, которые удовлетворяют вышеописанным характеристикам.

Арсенид галлия имеет ряд преимуществ по сравнению с кремнием: высокие значения подвижности носителей заряда и их максимальная дрейфовая скорость, а также большая ширина запрещенной зоны, что позволяет расширить диапазон рабочих частот элементной базы, понизить напряжение питания интегральной схемы (ИС) и увеличить температуру эксплуатации [1, 2]. Однако скорость взаимодействия GaAs с атомами фтора очень мала вследствие образования на его поверхности продуктов травления, обладающих малой летучестью. Дихлордифторметан (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) является источником атомарного фтора и хлора, поэтому достаточно часто используется при реактивном ионном травлении широкого круга неорганических материалов, в частности, при плазменной обработке полупроводниковых материалов группы A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>.

В технологии при проведении процессов сухого травления в качестве плазмообразующих сред широкое использование получили двух и более компонентные газовые смеси. Это связано с тем, что различные газовые добавки (инертные – Ar, Ne либо молекулярные – H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) оказывают определенное влияние на протекание процесса травления. Например, инертная добавка к галогенсодержащим газам может привести к тому, что скорость травления материала может либо в разы увеличиваться, либо незначительно уменьшаться, так как происходит влияние на электрофизические параметры плазмы и кинетику плазмохимических процессов [3]. Добавка водорода способствует как разрушению пленки естественного оксида, так и полирующему травлению полупроводниковых материалов группы A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>, а кислород подавляет полимеризацию ненасыщенных продуктов распада углеродсодержащих молекул на поверхности материала [4].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавки азота на скорость травления арсенида галлия в условиях ВЧ-плазмы CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### 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,

продукты 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 VCS, производительность 30 м<sup>3</sup>/ч) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/с) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10<sup>-6</sup> 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 экспериментах вкладываемая в разряд мощность ( $W_{rf}$ ) являлась величиной постоянной и составляла 950 Вт, мощность смещения  $W_{bias} = 0-300$  Вт, расход плазмообразующего газа 20 см<sup>3</sup>/мин (~1.4 мТорр). Температура образцов поддерживалась постоянной и составляла 373 К. Время травления изменялось от 60 до 180 секунд с интервалом 30 секунд. Первая партия образцов обрабатывалась в отсутствии мощности смещения на подложкодержателе, вторая – при мощности смещения 150 Вт, третья – при максимальной мощности 300 Вт.

Образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs толщиной ~400 мкм с размерами 10 × 10 мм.

Скорость травления определялась гравиметрическим методом, путем взвешивания образцов до и после обработки в плазме на аналитических весах WA-34 с точностью  $\pm 5 \times 10^{-5}$  г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плазма на основе CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> сама по себе является многокомпонентной системой и поэтому, чтобы понять какой вклад вносит использование газовых добавок, следует проанализировать ее в чистом виде.

Сначала остановимся на анализе типов активных частиц плазмы CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, способных участвовать в процессе химического взаимодействия с поверхностью GaAs. В экспериментах, проведенных ранее, было найдено, что молекулы CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> химически не взаимодействуют с GaAs при отсутствии разряда, так как после обработки визуально отсутствует какое-либо изменение поверхности, а изменение массы образца после обработки на-

ходится на уровне погрешности весовых измерений. Это позволяет говорить либо об отсутствии реакции на поверхности, либо о крайне низкой скорости взаимодействия молекул CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> с арсенидом галлия, а в качестве основных химически активных частиц рассматриваются атомы хлора [5].

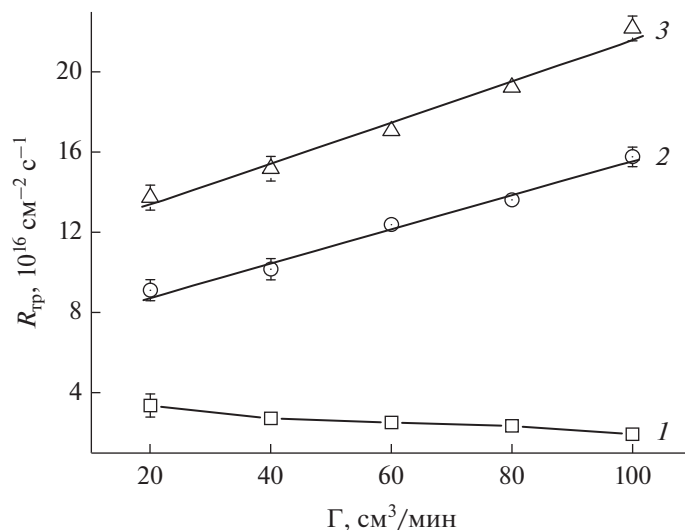
В таблице 1 представлены зависимости скорости травления арсенида галлия в плазме CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Зависимости скорости травления образца от времени обработки имеют линейный характер, что свидетельствует о протекании процесса в стационарной области.

На рис. 1 представлена зависимость скорости травления GaAs от потока газа (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Как видно из зависимости при отсутствии мощности смещения на подложкодержателе ( $W_{bias} = 0$  Вт) скорость травления материала уменьшается с ростом потока газа. Можно предположить, что при таких условиях взаимодействие ионов с поверхностью выступает в качестве лимитирующей стадии при травлении образца, что, в свою очередь, согласуется с влиянием потока газа на плотность потока ионов на поверхность в условиях плазмы [6]. Однако при мощностях смещения 150 и 300 Вт скорость травления арсенида галлия увеличивается линейно с ростом потока газа, и лимитирующей стадией при травлении может выступать химическая реакция на чистой поверхности.

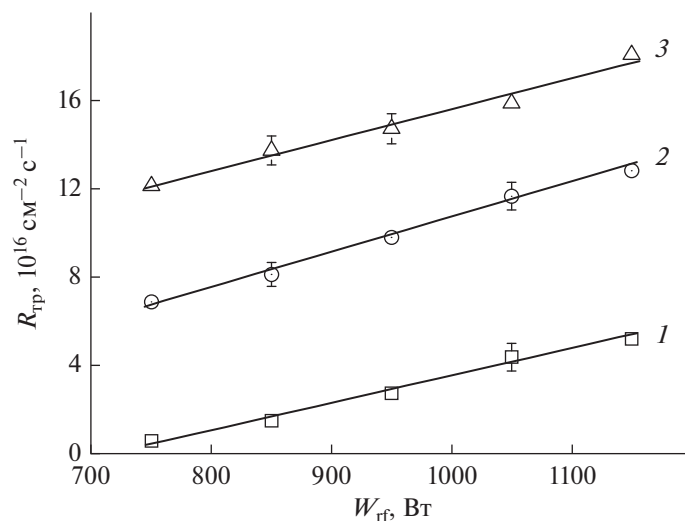
На рис. 2 приведена зависимость скорости травления GaAs от мощности, вкладываемой в разряд. Как можно видеть, при варьировании мощности смещения от 0 до 300 Вт скорость травления материала линейно возрастает с ростом мощности, вкладываемой в плазму, что связано с ростом концентрации химически активных частиц (атомов хлора), так как с увеличением  $W_{rf}$  происходит рост концентрации электронов в объеме плазмы, и в результате степень диссоциации молекул плазмообразующего газа будет увеличиваться.

Теперь рассмотрим, что происходит при введении второго газа в систему. На рис. 3 представлена зависимость скорости травления образца от времени обработки в плазме CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> в соотношении 1/1. Данная зависимость так же линейна, как и в плазме CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, что свидетельствует о протекании процесса в стационарной области. Как видно из зависимости, при травлении материала от 1 до 3 мин скорость травления образца увеличилась в 2.6 раза (от  $0.5 \times 10^{16}$  до  $1.3 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup>).

Сравнивая среднее абсолютное значение скорости травления образца в данной системе со средним абсолютным значением скорости травления образца в плазме CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> можно сказать, что данная величина уменьшилась в 1.6 раза. Однако при разбавлении рабочего газа азотом в соотношении 1/1 следовало бы ожидать, что скорость



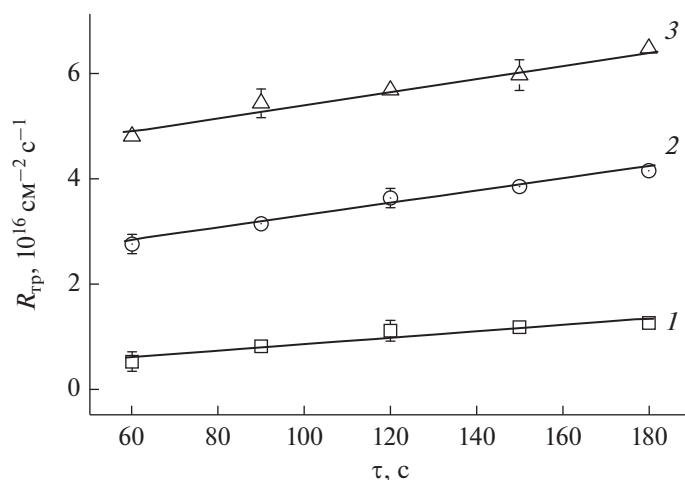
**Рис. 1.** Зависимость скорости травления GaAs от потока газа (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) при  $W_{\text{rf}} = 950$  Вт и  $T = 100^\circ\text{C}$ : 1 –  $W_{\text{bias}} = 0$  Вт; 2 –  $W_{\text{bias}} = 150$  Вт; 3 –  $W_{\text{bias}} = 300$  Вт.



**Рис. 2.** Зависимость скорости травления GaAs от мощности, вкладываемой в плазму, при  $p = 1.4$  мТорр: 1 –  $W_{\text{bias}} = 0$  Вт; 2 –  $W_{\text{bias}} = 150$  Вт; 3 –  $W_{\text{bias}} = 300$  Вт.

травления образца также изменится в два раза согласно эффекту концентрационного разбавления. При увеличении доли азота в системе будет происходить уменьшение концентрации основного газа, который является источником химически активных частиц (атомов хлора) в условиях плазмы, и скорость взаимодействия должна уменьшаться пропорционально разбавлению. Такое несоответствие, вероятно, связано с тем, что при введении второго газа происходит изменение электрофизических параметров плазмы. Вероятнее всего, происходит деформация функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) при разбавлении электроотрицательного газа элект-

роположительным. Доля высокоэнергетичных электронов и средняя энергия электронов будут возрастать, что приведет к росту коэффициентов скоростей пороговых элементарных процессов вследствие снижения потерь энергии электронами на процессы возбуждения и ионизации частиц из-за малых величин сечений и высоких пороговых энергий процессов для молекул азота ( $\epsilon_{\text{th}} = 15.6$  эВ). За счет изменения электрофизических параметров разряда могут возрасти скорости диссоциации молекул основного газа прямым электронным ударом, что, в свою очередь, может привести к изменению скорости генерации основных хи-



**Рис. 3.** Зависимость скорости травления арсенида галлия в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$  от времени обработки при  $p = 1.4$  мТорр,  $W_{\text{rf}} = 950$  Вт и  $T = 100^\circ\text{C}$ : 1 –  $W_{\text{bias}} = 0$  Вт; 2 –  $W_{\text{bias}} = 150$  Вт; 3 –  $W_{\text{bias}} = 300$  Вт.

мически активных частиц (атомов хлора) в объеме плазмы [7].

В обеих системах ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ) происходит значительное увеличение скорости травления материала при подаче мощности смещения на подложкодержатель. Например, при подаче мощности смещения на подложкодержатель 150 Вт в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  средние абсолютные значения скоростей травления образца увеличиваются практически в 5 раз, а при 300 Вт – в 8 раз (см. табл. 1). При подаче мощности смещения 150 или 300 Вт на подложкодержатель, в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$  также наблюдается увеличение средних абсолютных значений скоростей травления образца (например, приблизительно в 3.5 раза при 150 Вт и в 5.8 раза при 300 Вт). Увеличение мощности смещения может привести как к более эффективной ионно-стимулированной десорбции продуктов травления, так и физическому распылению материала. По сравнению с плазмой  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  средние абсолютные значения скоростей травления образца в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$  при подаче мощности смещения

уменьшились в среднем приблизительно в 2 раза при тех же условиях. Подобные результаты наблюдались в системах  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Ag}$  и  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{He}$  [7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния добавки азота на скорость травления арсенида галлия в условиях ВЧ-плазмы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ . Показано, что в смеси  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$  в соотношении 1/1 изменения в средних абсолютных значениях скоростей травления образца не согласуются с эффектом концентрационного разбавления, что может свидетельствовать об увеличении скорости диссоциации молекул основного газа. Разбавление  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  азотом в соотношении 1/1 приводит к незначительной потере в скорости травления, что позволяет снизить расход газа-реагента, продлить срок службы откачных систем. При подаче мощности смещения на подложкодержатель в обеих системах ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ) наблюдается существенное увеличение в скорости травления образца.

**Таблица 1.** Скорости травления арсенида галлия в плазме  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$

Время травления, с	Скорость травления без смещения $R_{\text{тр}}, 10^{16} (\text{см}^{-2}\text{с}^{-1})$	Скорость травления при смещении 150 Вт $R_{\text{тр}}, 10^{16} (\text{см}^{-2}\text{с}^{-1})$	Скорость травления при смещении 300 Вт $R_{\text{тр}}, 10^{16} (\text{см}^{-2}\text{с}^{-1})$
60	0.42	5.55	11.11
90	1.02	8.01	13.19
120	1.41	7.43	12.67
150	2.19	7.80	12.99
180	2.78	9.30	14.35

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект 3.1371.2017/4.6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. СПб.: Лань, 2001. 368 с.
2. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде // Нанотехника. 2011. № 1. С. 69–71.
3. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Овцын А.А., Шабдаров С.С. Интенсивности излучения и концентрации активных частиц в плазме тлеющего разряда в смесях хлористого водорода с аргоном и гелием // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 4. С. 29–32.
4. Мурин Д.Б., Ефремов А.М., Светцов В.И., Пивоваренок С.А., Годнев Е.М. Интенсивности излучения и концентрации нейтральных частиц в плазме тлеющего разряда постоянного тока в смесях HCl–H<sub>2</sub> и HCl–O<sub>2</sub> // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 41–44.
5. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Мурин Д.Б. Кинетика взаимодействия высокочастотного разряда CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> с арсенидом галлия // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 374–378.
6. Ефремов А.М., Пивоваренок С.А., Светцов В.И. Кинетика и механизмы плазмохимического травления меди в хлоре и хлороводороде // Микроэлектроника. 2007. Т. 36. № 6. С. 409–417.
7. Пивоваренок С.А. Влияние добавок Ar и He на кинетику травления GaAs в плазме CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 3. С. 231–235.