

УДК:539.141;531

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ GaAs ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ В СМЕСЯХ HCl/Ar, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> МЕТОДОМ АСМ****А.В. Дунаев\*, Д.А. Алякин**

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов  
Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7  
E-mail: dunaev-80@mail.ru

**Аннотация**

Хлор, содержащийся в плазме и его смесь с молекулярными и инертными газами часто используется для формирования топологии на поверхности полупроводника. Проведено сравнительное исследование качества полупроводниковой структуры поверхности после плазмохимического травления смесей HCl/Ar, Cl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Высокая скорость травления хлором приводит ко многим нежелательным последствиям, в то время как в плазме хлористого водорода и его смесей позволяет запускать травление с лучшей однородностью и чистотой процесса. Тем не менее, контроль качества поверхности остается актуальной задачей современной электроники. В данной работе контроль поверхности образцов проводился методом атомно-силового микроскопа Solver-P47Pro.

**Ключевые слова:** плазма, травление, смеси, хлороводород, разряд

**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. Неравновесная низкотемпературная плазма хлороводорода и его смесей применяется в технологии электроники для очистки и «сухого» травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев ИМС. 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 её высокой активностью, что приводит к существенному ухудшению рельефа поверхности после обработки. На практике для плазмообразующей травящей среды редко используют только хлорсодержащие газы. Обычно это многокомпонентные смеси. В частности, инертные газы могут вы-

ступать как в качестве просто газов-разбавителей, так и источников ионов для ионной бомбардировки поверхности в целях дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.

При всем вышесказанном остается вопрос о методах контроля поверхности полупроводника после операции травления. С точки зрения исследования рельефа, одной из наиболее перспективных 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, в 3 раза по сравнению с плазмой Cl<sub>2</sub> при  $p = 80$  Па,  $i_p = 40$  мА), но обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности после обработки. Последнее может быть отнесено к реакциям атомов водорода.

Для экспериментального исследования взаимодействия плазмы HCl и его смесей с молекулярными и инертными газами 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 ( $i_p = 10\text{--}60$  мА) и давление ( $p_p = 100$  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 использовался 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.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Образцы располагались в области положительного столба разряда, на уровне стенки реактора. Контроль

рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до  $50 \times 50$  мкм. Минимальный шаг сканирования 0.006 нм.

### 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 лучшую равномерность и чистоту процесса за счет эффективного удаления окислов и загрязнений атомарным водородом. Данный эффект видно на микрофотографиях поверхностей, представленных в вышеуказанных статьях.

На рис. 1 представлен скан поверхности GaAs после 5 минут обработки в чистом хлороводороде. Как можно видеть, даже в условиях безмасочного травления после проведения процесса травления поверхность образца остается относительно ровной. Показатель средней квадратичной шероховатости составляет ( $\sigma \sim 120$  нм). Для нетравленных образцов арсенида галлия этот показатель в среднем составлял  $\sim 10$  нм.

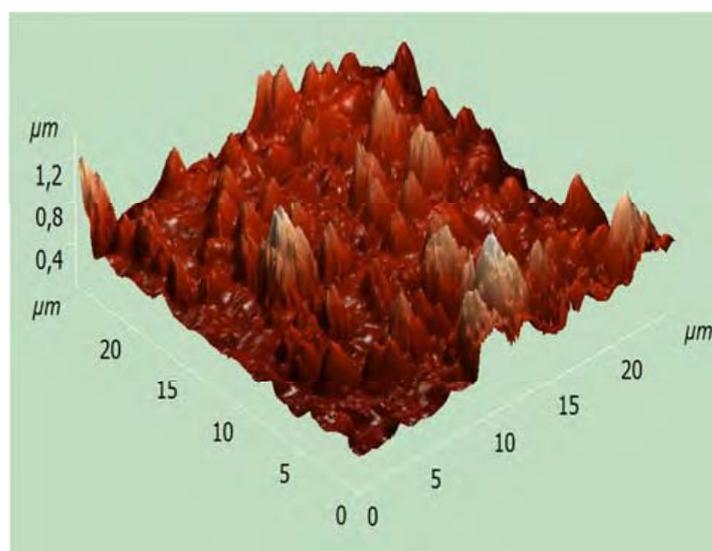


Рис. 1 – Поверхность GaAs после травления в плазме HCl при  $p = 100$  Па,  $i_p = 40$  мА,  $\tau_{\text{обр}} = 5$  мин

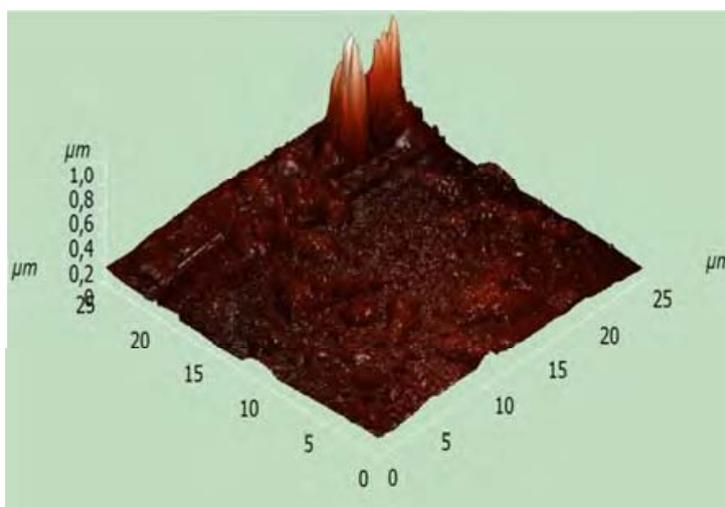
Микрофотографии поверхностей образцов GaAs обработанных в смеси HCl/Ag представлены на рис. 2 (а,б).

Визуально качество поверхности выше, чем для плазмы HCl, и это действительно так –

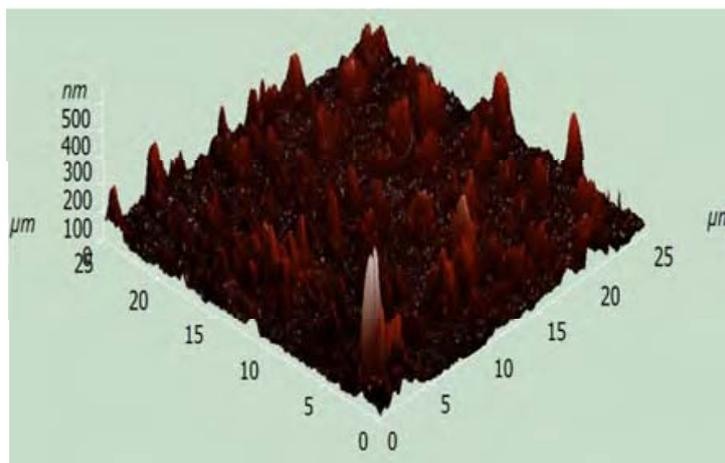
показатель средней квадратичной шероховатости ( $\sigma$ ) составляет  $\sim 40$  нм. Этого следовало ожидать, так как в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Однако стоит отметить, что для составов 80/20, 60/40 и 40/60 HCl/Ar соответственно, при  $i_p = 40$  мА наблюдается близость показателей средней квадратичной 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 случае плазмы неразбавленного HCl, и эффект “микромаскирования” поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени.

Из выше сказанного следует, что инертные газы, в частности аргон могут выступать как в качестве 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.



а)



б)

Рис. 2 – Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl-Ar состава 60/40 для  $i_p = 20$  (а) и 40 мА (б) при  $\tau_{\text{обр}} = 5$  мин

На рис. 3 и 4 представлены поверхности образцов GaAs, обработанных в смесях HCl/Cl<sub>2</sub> и HCl/H<sub>2</sub> (условия указаны в подписях к соответствующим фотографиям).

В отношении смеси HCl/Cl<sub>2</sub> следует отметить, что скорости травления сопоставимы со

скоростями в плазме чистого хлора [4], поэтому и ожидался схожий с обработкой в чистом хлоре результат. При  $i_p = 20$  мА поверхность после окончания процесса заметно грубее ( $\sigma = 150$  нм), чем после обработки в плазме хлороводорода. При большем токе разряда ( $i_p = 40$

мА) скорость спонтанного химического взаимодействия увеличивается практически в 3 раза.

В результате этого фиксируется крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого  $\text{Cl}_2$  с явными следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца.

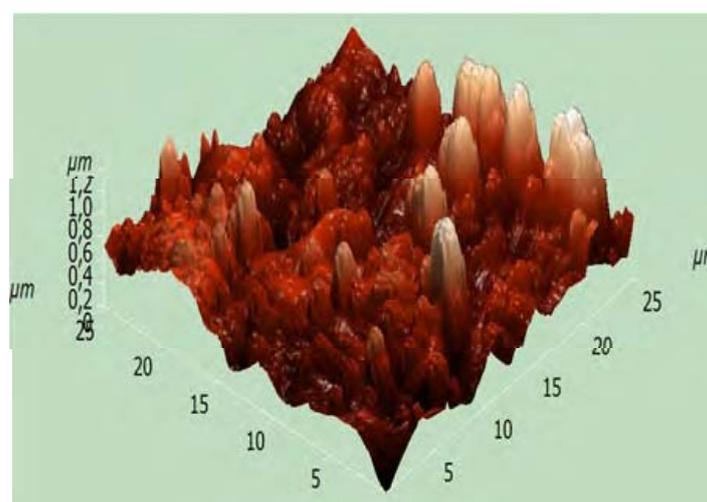
Показатель средней квадратичной шероховатости возрастает более чем в два раза ( $\sigma = 330$  нм).

Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микро и нанoeлектроники.

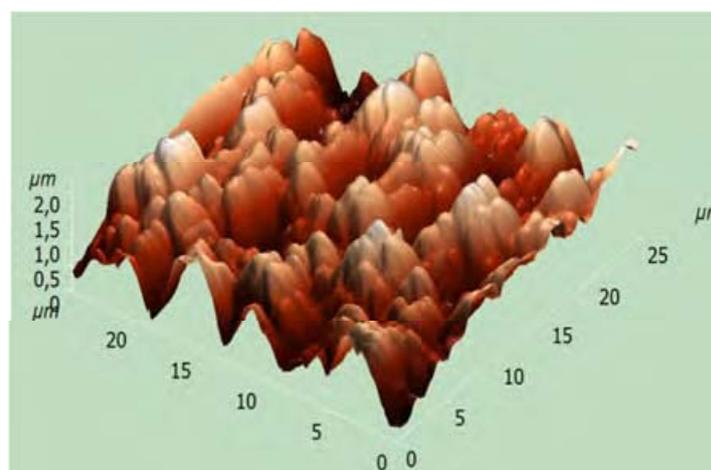
Для образцов, протравленных в смеси  $\text{HCl}/\text{H}_2$ , для состава 80/20  $\sigma$  поверхности напрямую коррелирует с изменением скорости обработки.

При дальнейшем разбавлении (60/40)  $\sigma$  уже на уровне, близком к нетравленным образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала.

Также были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрический – зафиксированные снимки практически не отличаются от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке.



а)



б)

Рис. 3 – Поверхность GaAs, травленного в плазме  $\text{HCl}-\text{Cl}_2$  состава 60/40 для  $i_p = 20$  (а) и 40 мА (б) при  $\tau_{\text{обр}} = 5$  мин

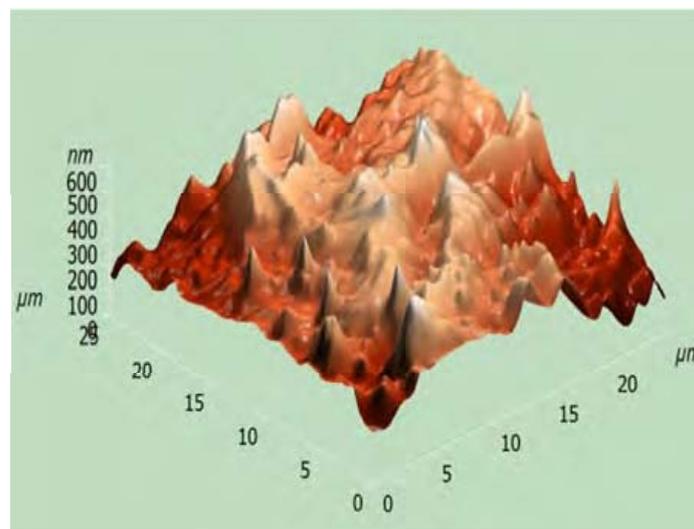
Таким образом, водородная химия обеспечивает полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скоро-

сти травления являются очень низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии.

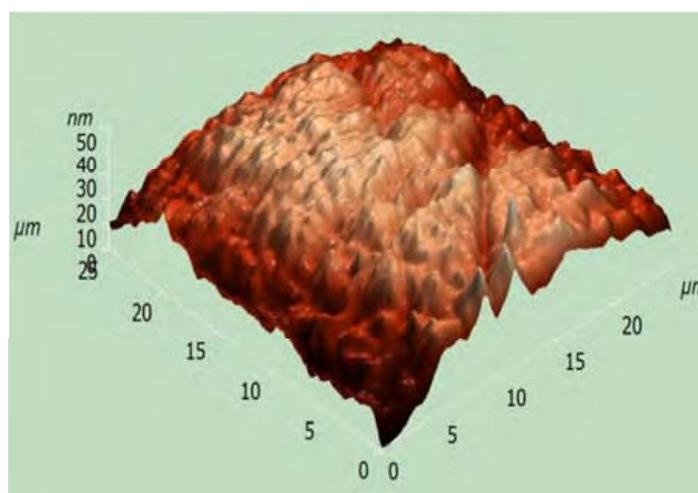
В результате экспериментов можно заключить следующее:

- 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.



а)



б)

Рис. 4 – Поверхность GaAs, травленного в плазме  $\text{HCl-H}_2$  для  $i_p = 40$  мА при  $\tau_{\text{обр}} = 5$  мин. Составы 80/20(а) и 60/40(б)

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.

#### Литература

1. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. // Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники. / СПб.: Лань, 2001, С. 368.
2. 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  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ -Based Inductively Coupled Plasma. Plasma Science and Technology. 2011. Vol 13. № 2. P. 223–229.

3. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Кинетика травления GaAs в хлорной плазме. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 53–56.

4. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде. Физика и химия обработки материалов. 2010, № 6, С. 42–46.

5. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Спектральное исследование

травления арсенида галлия в плазме HCl. Микроэлектроника. 2011. Т.40. №6. С. 413–417.

6. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. // Чистые химические вещества. / М.: Химия, 1974. С. 408.

7. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде. Нанотехника. 2011. Т.25. Вып. 1. С. 69–72.

## STUDY OF GaAs SURFACE AFTER PLASMA ETCHING IN MIXTURES OF HCl/Ar, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> BY AFM

A.V. Dunaev, D.A. Alyakin

Research Institute of thermodynamics and kinetics of chemical processes  
Ivanovo State University of Chemistry and Technology  
153000 Ivanovo, av. Engels 7, E-mail: dunaev-80@mail.ru

### Abstract

Chlorine containing plasma and its mixture with molecular and inert gases is often used for the formation of topology on a semiconductor surface. In this article, a comparative study of the semiconductor structure surface quality after plasma chemical etching in HCl/Ar, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> mixtures was carried out. The high etching rate in chlorine leads to many undesirable effects, while hydrogen chloride plasma and its mixtures allows to run the etching with better uniformity and purity of the process. Nevertheless, samples surface quality control remains an urgent task of modern electronics. In this paper, the samples surface control was carried out by atomic force microscope Solver - P47Pro.

**Keywords:** plasma, etching, the mixture, hydrogen chloride, discharge

## АСМ әдісімен HCl/Ar, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ҚОСПАЛАРЫНДА ПЛАЗМАЛЫҚ ӨНДЕУДЕН KEЙІН GaAs БЕТТІК ҚАБАТЫН ЗЕРТТЕУ

А.В. Дунаев, Д.А. Алякин

Ғылыми-зерттеу институты термодинамика мен химиялық процестерді кинетикасы  
Химия және технология Иваново мемлекеттік университеті  
153000, Иваново, Ф. Энгельс даңғ., 7, E-mail: dunaev-80@mail.ru

### Аннотация

Плазма құрамындағы хлор және оның жоғары молекулярлы және инертті газдармен қоспасы жартылай өткізгіштің беттік қабатының топологиясын түзу үшін жиі қолданылады. Жартылай өткізгіштің беттік қабаты құрылымының сапасын HCl/Ar, Cl<sub>2</sub> және H<sub>2</sub> қоспаларымен плазмохимиялық өндегеннен кейінгі салыстырмалы зерттеуі жүргізілді. Хлормен жоғары жылдамдықта өңдеу көптеген жағымсыз салдарға әкеледі, ал екінші жағынан плазмадағы сутектік хлор және оның қоспалары өндеудің біркелкілігін және процестің тазалығын қамтамасыз етеді. Бірақта, беттік қабаттың сапасын бақылау заманауи электрониканың басты мәселесі болып қалады. Осы жұмыста үлгілердің беттік қабатын бақылау Solver-P47Pro атомдық-күштік микроскоп әдісінің көмегімен жүргізілді.

**Түйінді сөздер:** плазма, қоспасы, хлорлы сутек, разряд