На правах рукописи

# ДУНАЕВ АЛЕКСАНДР ВАЛЕРЬЕВИЧ

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ХЛОРА И ХЛОРОВОДОРОДА С АЛЮМИНИЕМ И АРСЕНИДОМ ГАЛЛИЯ

## 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Работа выполнена в ГОУ ВПО «Ивановский государственный химикотехнологический университет».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Светцов Владимир Иванович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Гиричев Георгий Васильевич доктор физико-математических наук, стар- ший научный сотрудник Амиров Ильдар Искандерович
Ведущая организация:	ГОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина»

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, ауд. Г–205. Тел. (4932) 32-54-33, факс (4932) 32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06

\_ Егорова Е.В.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность темы.</u> Современная идеология формирования микро - и наноструктур в производстве изделий интегральной электроники представляет собой тесную взаимосвязь новейших технологических подходов обработки металлов и полупроводников с глубокими научными исследованиями в области наукоемких технологий, в том числе – плазменных технологий. Последние получили широкое применение при очистке поверхности и размерном травлении полупроводниковых пластин и функциональных слоев в тех случаях, когда применение жидкостных методов невозможно из-за высоких требований к чистоте процесса и размерам элементов.

В технологии кремниевой электроники основная роль отводится фторсодержащим плазмообразующим газам группы фреонов ( $C_xH_yCl_nF_m$ ), которые обеспечивают приемлемые скорости взаимодействия с Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также удовлетворяют требованиям по разрешению, анизотропии и селективности процесса. Тем не менее, существует ряд материалов, структурирование которых с использованием плазмы фторсодержащих газов невозможно из-за низкой летучести образующихся фторидов. К таким материалам относится, например, алюминий, используемый для формирования межэлементных соединений. Внедрение в технологический процесс новых материалов показало, что возможности использования фторсодержащая плазмообразующих сред еще более ограничены. В частности, фторсодержащая плазма не может быть использована для травления полупроводниковых материалов групп  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^{V}$  (например, GaAs, GaSb, InP, InGaP и др.), из которых наиболее распространенным и широко используемым является GaAs. Таким образом, плазменная обработка Al и GaAs является возможной только в среде хлорсодержащих газов.

В качестве хлорсодержащих газов традиционно используются  $Cl_2$ ,  $BCl_3$  и HCl и др. Основным недостатком плазмы  $Cl_2$  является высокая степень диссоциации молекул хлора, что затрудняет получение анизотропного профиля травления. Для плазмы  $BCl_3$  характерны значительно более низкие концентрации атомов хлора, однако часто наблюдается высаживание твердых продуктов плазмохимических реакций на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала. Плазма HCl фактически свободна от всех перечисленных недостатков, однако ее преимущества не реализуются в полной мере из-за слабой изученности механизмов взаимодействия активных частиц плазмы с Al и GaAs. Отсутствие информации о типах активных частиц, обеспечивающих взаимодействие, лимитирующих стадиях процессов, их кинетических характеристиках (вероятностях, константах скорости) не позволяет эффективно управлять результатом обработки, оптимизировать режимы проведения процессов, а также проводить адекватное сравнение выходных параметров процесса с более изученными системами, например, с плазмой  $Cl_2$ .

Очевидно, что для решения указанных проблем необходим комплексный подход, сочетающий совместное исследование параметров плазмы, концентраций активных частиц, плотностей их потоков на поверхность обрабатываемого

материала и кинетических характеристик гетерогенного взаимодействия в системе «плазма-твердое тело».

**Цель работы.** Анализ кинетики и механизмов взаимодействия неравновесной низкотемпературной газоразрядной плазмы хлора и хлороводорода с алюминием и арсенидом галлия. Выбор объектов исследования обусловлен их широким использованием в технологии микро – и наноэлектроники.

Работа выполнялась по следующим основным направлениям:

- 1) Экспериментальное выявление электрофизических параметров плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl в широком диапазоне внешних параметров разряда.
- 2) Модельный анализ влияния внешних параметров разряда на стационарный состав плазмы и плотности потоков нейтральных и заряженных частиц на обрабатываемую поверхность.
- 3) Экспериментальное определение кинетики взаимодействия активных частиц плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl с Al и GaAs. Исследование влияния условий проведения процесса на скорость травления указанных объектов, накопление и анализ данных по кинетическим характеристикам (вероятностям, коэффициентам скоростей) гетерогенного взаимодействия. Анализ механизмов травления, выявления лимитирующих стадий взаимодействия и условий их реализации.

<u>Научная новизна работы.</u> При выполнении работы получены следующие новые данные и результаты:

- Проведен сравнительный анализ стационарных электрофизических параметров и состава плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl. Установлено, что при одинаковых внешних параметрах разряда плазма Cl<sub>2</sub> обеспечивает более высокие степени диссоциации исходных молекул, концентрации атомов хлора и суммарные плотности потоков положительных ионов.
- 2) Проведен сравнительный анализ кинетики и механизмов плазмохимического травления Al в плазме Cl<sub>2</sub> и HCl. Определены диапазоны внешних параметров плазмы, обеспечивающих протекание процесса в стационарной области в кинетическом режиме. Показано, что в диапазоне температур 393– 543 К реализуются два режима травления, предположительно обусловленные изменением типа доминирующего продукта реакции. Найдено, что скорость плазменного травления Al в HCl в 3–3.5 раза ниже аналогичных значений для плазмы Cl<sub>2</sub>, что согласуется с различиями состава плазмы. Получены данные по вероятностям взаимодействия и их температурным зависимостям.
- 3) Проведен сравнительный анализ кинетики и механизмов плазмохимического травления GaAs в плазме Cl<sub>2</sub> и HCl. Установлено, что процесс травления в обеих системах не лимитируется процессами с участием ионов. Найдено, что эффективные вероятности взаимодействия атомов Cl с поверхностью GaAs в плазме HCl и Cl<sub>2</sub> являются близкими, при этом более высокие значения скоростей травления в последнем случае связаны с различиями в плотностях потоков атомов хлора на обрабатываемую поверхность. Показано, что плазма HCl обеспечивает меньшую шероховатость поверхности после обработки.

4) Детально изучены спектры излучения плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl в процессе травления GaAs. При анализе спектральных кинетических кривых обнаружено наличие начального нестационарного периода травления, предположительно обусловленного разрушением слоя естественного окисла. Установлено существование прямо пропорциональной зависимости между скоростью травления и интенсивностями излучения линии Ga 403.3 нм и полосы GaCl 330.4 нм, что обеспечивает возможность контроля кинетики процесса в режиме реального времени.

**Практическая значимость работы.** Полученные результаты могут использоваться при разработке, автоматизации, оптимизации процессов плазмохимического травления, а также при анализе механизмов и построении моделей физико-химических процессов в неравновесной низкотемпературной плазме хлора и хлороводорода.

<u>Личный вклад автора.</u> Работа выполнена на кафедре «Технология приборов и материалов электронной техники» (ТПиМЭТ) ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет». Все экспериментальные результаты получены лично автором. Автор принимал участие в обсуждении результатов по диагностике и моделированию плазмы. Моделирование плазмы проводилось с использованием готового программного обеспечения, разработанного ранее на кафедре ТПиМЭТ.

Апробация работы. Основные положения, результаты и выводы диссертационной работы докладывались на Всероссийской научной и научнотехнической конференции, IX ВНТ "Современные промышленные технологии" (Нижний Новгород, 2007), V Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC 2008) (Иваново, 2008), International conference "Micro- and nanoelectronics - 2009" (Moscow – Zvenigorod, Russia. 2009), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы химии высоких энергий" (Москва РХТУ им. Д.И. Менделеева 2009), Научно-практической конференции "Нанотехнологии – производству-2009" (Фрязино 2009), VII Конференции "Современные методы диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды" (Москва НИЯУ МИФИ 2010), VII Международной Научно-практической конференции "Нанотехнологии – производству-2010" (Фрязино 2010).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 5 статей в журналах Перечня ВАК и 8 тезисов докладов на конференциях.

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных литературных источников. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, включая 79 рисуноков и 17 таблиц. Список использованных источников содержит 158 наименования.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и основные задачи работы. <u>В первой главе</u> рассмотрены и обобщены литературные данные по механизмам плазмохимических процессов в  $Cl_2$  и HCl, а также результатам диагностики и моделирования плазмы этих газов. Также проанализированы данные по механизмы и кинетическим характеристикам взаимодействия плазмы  $Cl_2$  и HCl и их смесей с инертными и молекулярными газами с Al и GaAs. Результаты анализа литературных данных могут быть сформулированы в виде следующих положений:

- Многие вопросы диагностики и моделирования плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl нашли отражение в литературе. Определены кинетические схемы процессов, обеспечивающие адекватное описание стационарных параметров и состава плазмы, получены данные по концентрациям нейтральных и заряженных частиц. Однако корректный сравнительный анализ этих систем, а также прямое использование имеющихся данных для выявления механизмов процессов в системе «плазма-твердое тело» не представляется возможными из-за несовпадения условий возбуждения плазмы по данным различных литературных источников.
- 2) Большинство работ по изучению механизмов «сухого» травления Al посвящено исследованиям газового взаимодействия. Для таких процессов имеются данные по вероятностям взаимодействия, лимитирующим стадиям и эффективным энергиям активации. Плазмохимическое травление Al изучено значительно слабее, при этом основной акцент сделан на такие плазмообразующие газы как CCl<sub>4</sub> и BCl<sub>3</sub>.
- 3) Имеется значительное количество работ по исследованию плазменного травления GaAs в среде хлорсодержащих (Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>) и водородсодержащих (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) газов. Показано, что преимуществом первых систем являются высокие скорости взаимодействия, а вторых – «полирующее» травление, обеспечивающее минимальную шероховатость обработанной поверхности. Можно предположить, что плазма HCl может объединить достоинства обеих систем. Тем не менее, информация по кинетике и механизмам травления GaAs в плазме HCl полностью отсутствует.

На основании вышесказанного была сформулирована цель диссертационной работы.

**Во второй главе** приводится описание экспериментальных установок, характеристик объектов исследования, методик экспериментального исследования и моделирования плазмы. Проведен анализ погрешностей основных экспериментальных и расчетных параметров.

Для исследований использовались цилиндрические проточные плазмохимические реакторы (внутренний диаметр 1.7–3.3 см, длина зоны разряда 30–40 см). В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда (10–60 мА), давление (20–300 Па) и расход плазмообразующего газа (2–8 см<sup>3</sup>/с при н.у.). Температура нейтральных частиц измерялась методом двух термопар, либо рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора. Зондовая диагностика плазмы обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля (*E*, двойной зонд Лангмюра) и плотности потоков ионов на стенку ( $\Gamma_+$ , плоский стеночный зонд). Подвергаемые травлению образцы алюминия представляли собой фольгу толщиной ~ 100 мкм. Образцы GaAs (фрагменты полированной пластинки размером 1 см<sup>2</sup>, толщиной ~ 400мкм) помещались на уровень стенки реактора и на столике, в области положительного столба разряда. Контроль температуры образца ( $T_s$ ) проводился по температуре наружной стенки реактора в месте его расположения. Скорость травления ( $R_E$ ) определялась по изменению массы образца до и после обработки в плазме, взвешивание проводилось на аналитических весах с точностью ± 5×10<sup>-5</sup> г. Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec-2048-2 с фотоэлектрической системой регистрацией сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Контроль поверхности полупроводниковых образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-Pro, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50×50 мкм.

Алгоритм самосогласованного моделирования плазмы включал в себя совместное решение следующих уравнений: 1) Стационарное кинетическое уравнение Больцмана в двучленном приближении; 2) Уравнения химической кинетики образования и гибели нейтральных (атомов и молекул в основном состоянии) и заряженных (положительных и отрицательных ионов) частиц в квазистационарном приближении; 3) Уравнение электропроводности разрядного промежутка; 4) Уравнение квазинейтральности объема плазмы и границы «плазма-поверхность»; 5) Балансное уравнение образования-гибели электронов в приближении эффективного коэффициента диффузии. Выполнение баланса электронов определяло величину приведенной напряженности поля (E/N), обеспечивающую стационарное состояние плазмы.

Выходными параметрами модели служили функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия, скорость дрейфа, приведенный коэффициент диффузии и подвижность), коэффициенты скоростей элементарных процессов, средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность.

<u>В третьей главе</u> рассматриваются вопросы сравнительного анализа электрофизических параметров и состава плазмы  $Cl_2$  и HCl, а также приводятся результаты исследований кинетики и механизмов взаимодействия плазмы  $Cl_2$  и HCl с Al и GaAs при одинаковых внешних параметрах разряда. Обсуждаются результаты исследования спектров излучения плазмы  $Cl_2$  и HCl при травлении GaAs, анализируются возможности оптической эмиссионной спектроскопии для контроля кинетики травления в режиме реального времени.

Характер изменения приведенной напряженности электрического поля с током разряда и давлением (рис. 1) качественно одинаков для обоих газов. Более высокие абсолютные значения E/N в плазме  $Cl_2$  связаны с эффективной гибелью электронов при беспороговом диссоциативном прилипании к молекулам  $Cl_2$ . Слабая зависимость E/N от давления газа в области высоких давлений (p > 200 Па) характерна для прилипательного режима разряда, когда гибель электронов в объеме плазмы доминирует над диффузионной гибелью.



Рис. 1. Приведенная напряженность поля в плазме Cl<sub>2</sub> (1, 2) и HCl (3, 4): (1), (3) – эксперимент; (2), (4) – расчет.  $j_p = 8.5 \times 10^{-3}$  мА/см<sup>2</sup>.

Основными компонентами плазмы Cl<sub>2</sub> являются атомы и молекулы в основном состоянии, при этом  $n_{Cl}/n_{Cl}$  ~ 3.2–0.5. В том же диапазоне условий степень диссоциации НС1 не превышает 25%, что соответствует  $n_{HCl}/(n_H + n_{Cl}) \sim 3.8-10.1$ . Низкие значения *n*<sub>Cl</sub> в плазме HCl по сравнению с плазмой Cl<sub>2</sub> (рис. 2) обусловлены различиями констант скоростей диссоциации (1.7×10<sup>-8</sup>-2.1×10<sup>-9</sup> см<sup>3</sup>/сек для Cl<sub>2</sub> в плазме хлора и 1.4×10<sup>-9</sup>-1.0×10<sup>-9</sup> см<sup>3</sup>/сек для HCl в плазме хлороводорода). Это позволяет предполагать, что при доминировании химического

механизма взаимодействия плазмы с обрабатываемым материалом, плазма Cl<sub>2</sub> обеспечит более высокие скорости травления. Стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме HCl формируются при заметном влиянии атомномолекулярных реакций H + HCl  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + Cl (R1,  $k_1 \sim 5 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек), H + Cl<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCl + Cl (R2,  $k_2 \sim 2 \times 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/сек) и Cl + H<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HCl + H (R3,  $k_3 \sim 8 \times 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/сек). В частности, низкая концентрация атомов водорода в плазме HCl ( $n_{Cl}/n_H = 3.7-12.2$ ) связана с эффективной гибелью этих частиц по реакциям R1 и R2. Однако плотности потоков Cl и H близки ( $\Gamma_{Cl}/\Gamma_H = 0.6-2.1$  при p = 30-250 Па и  $j_p = 8.5 \times 10^{-3}$  мA/см<sup>2</sup>), что не исключает проявления эффектов, связанных с гетерогенными реакциями атомов водорода. Различия в плотностях потоков положительных ионов (рис. 3) связаны с более низкой скоростью ионизации молекул HCl (высокая пороговая энергия, низкое сечение).



Рис. 2. Концентрации нейтральных частиц в плазме Cl<sub>2</sub> (1-3) и HCl (4, 5): (1)–Cl, эксперимент; (2)–Cl<sub>2</sub>, эксперимент; (3, 4)– Cl, расчет; (5)–HCl, расчет.  $j_p = 8.5 \times 10^{-3}$  мA/см<sup>2</sup>.



Рис. 3. Плотности потоков положительных ионов на стенку разрядной трубки в плазме Cl<sub>2</sub> (1, 3) и HCl (2, 4): (1), (2)– эксперимент; (3), (4)–расчет.  $j_p = 8.5 \times 10^{-3} \text{ мA/см}^2.$ 

Эксперименты показали, что при газовом травлении Al в Cl<sub>2</sub> удельная убыль массы образца  $\Delta m/S$  становится заметной лишь при  $T_c > 373-383$  К и в диапазоне 393-463 К линейно возрастает с увеличением времени обработки (рис. 4). При варьировании давления газа скорость взаимодействия прямо пропорциональна плотности потока молекул Cl<sub>2</sub> на обрабатываемую поверхность, что соответствует кинетическому режиму процесса и первому кинетическому порядку по концентрации Cl<sub>2</sub>. При  $T_s > 465-475$  К рост времени обработки вызывает увеличение массы образца (рис. 5). Это может быть связано со сменой доминирующего продукта травления с Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> на AlCl<sub>3</sub>, который обладает значительно меньшей летучестью. Температурные зависимости скорости и вероятности газового травления Al в хлоре удовлетворительно линеаризуются в аррениусовских координатах (рис. 5), при этом величина эффективной энергии активации ( $E_a$ ) зависит от давления газа (0.50–0.29 эВ при p = 20-100 Па). Наличие такой зависимости может быть обусловлено протеканием параллельных гетерогенных процессов (например, адсорбции и/или химической реакции молекул Cl<sub>2</sub> на двух типах активных центров), константа скорости одного из которых нелинейно зависит от давления. Найденные нами эффективные энергии активации взаимодействия существенно выше литературных данных для газового травления не окисленного Al в Cl<sub>2</sub> ( $E_a \sim 0.02-0.04$  эB) и BCl<sub>3</sub> ( $E_a \sim 0.09$  эB). Все это позволяет предположить, что наблюдаемая нами кинетика процесса отражает взаимодействие хлора с пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а не с алюминием как таковым.



Рис. 4. Кинетические зависимости газового (без разряда) травления AI в хлоре при *P* = 50 Па: 1 - *T<sub>s</sub>* = 443 K; 2 - *T<sub>s</sub>* = 523 K.



Рис. 5. Температурные зависимости скорости газового (без разряда) травления Al в хлоре в аррениусовских координатах: 1 - P = 50 Па; 2 - P = 100 Па.

Эксперименты по газовому травлению Al в HCl показали, что даже при длительной (> 20 мин) экспозиции в аналогичном диапазоне температур величина  $\Delta m/S$  находится на уровне ошибки весовых измерений. Так как при одинаковом давлении без разряда потоки молекул Cl<sub>2</sub> и HCl на поверхность образца имеют один порядок величины, отсутствие взаимодействия в последнем случае может быть обусловлено очень низкой вероятностью взаимодействия молекул HCl с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При плазменном травлении Al в Cl<sub>2</sub> и HCl в диапазоне  $T_s = 393-543$  К все кинетические зависимости являются линейными, что свидетельствует о стационарном режиме травления. В обеих системах, скорость взаимодействия возрастает с увеличением, как тока разряда, так и давления газа. Противоположный характер изменения скорости травления и плотности потока положительных ионов позволяет говорить об отсутствии ионно-лимитируемых стадий гетерогенного взаимодействия. Наличие удовлетворительной линейной корреляции в координатах «скорость травления–плотность потока атомов» (рис. 6) указывает на кинетический режим процесса и первый кинетический порядок по концентрации нейтральных химически активных частиц в газовой фазе. Абсолютные значения скоростей плазменного травления Al в HCl в 3–3.5 раза ниже аналогичных значений для плазмы Cl<sub>2</sub> (например,  $3.4 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> и  $1.2 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> в плазме HCl и Cl<sub>2</sub>, соответственно, при  $T_s \sim 343$  K, p = 50 Па и  $j = 8.5 \times 10^{-3}$  A/см<sup>2</sup>) (рис. 7). Эти различия согласуются с различиями в плотностях потоков атомов хлора на обрабатываемую поверхность.



Рис. 6. Зависимости скорости травления AI от плотности потока частиц на поверхность:  $1 - \Gamma_{Cl}$ ;  $2 - \Gamma_{Cl_2} + \Gamma_{Cl}$ ;  $3 - j = 2.8 \times 10^{-3}$ ; 4,  $5 - j = 8.5 \times 10^{-3}$ A/см<sup>2</sup>.

Рис. 7. Скорости травления AI при *T<sub>s</sub>* ~343 К в плазме HCI (1) и CI<sub>2</sub> (2). *j* =8.5×10<sup>-3</sup> A/см<sup>2</sup>.

Температурные зависимости скоростей и вероятностей плазменного травления Al в Cl<sub>2</sub> и HCl подчиняются закону Аррениуса. В области  $T_s \sim 465-475$  К происходит смена механизма травления (рис. 8), при этом точка перегиба соответствуют температуре смены основного продукта реакции с Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> на AlCl<sub>3</sub>. В пределах низкотемпературного участка ( $T_s = 393-463$  К) величина  $E_A$  для плазмы Cl<sub>2</sub> очень близка к энергии активации травления не окисленного Al атомами хлора (~ 0.13 эВ). Однако низкие скорости и вероятности взаимодействия не позволяют рассматривать этот процесс в качестве лимитирующей стадии. Величины эффективных энергий активации высокотемпературных участков в обеих системах характерны для гетерогенных реакций, лимитируемых адсорбционно-десорбционными процессами.



Рис. 8. Температурные зависимости скоростей травления AI: а) в плазме хлора; б) в плазме хлороводорода ( $p = 20 \text{ Па}, j = 6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ).

Эксперименты показали, что при обработке GaAs в Cl<sub>2</sub> и HCl в условиях газового травления ( $t \sim 20$  мин,  $T_s \sim 350$  K) изменение величины  $\Delta m/S$  не превышает погрешности весовых измерений. Это свидетельствует о крайне низкой вероятности взаимодействия молекул хлора и хлороводорода с поверхностью арсенида галлия и позволяет не рассматривать соответствующие молекулы в качестве химически активных частиц и в условиях плазменного травления.

Кинетические кривые плазменного травления GaAs в Cl<sub>2</sub> и HCl имеют начальный нелинейный участок Δт (рис. 9), в пределах которого скорость травления зависит от времени процесса. В качестве возможных причин этого следует отметить: 1) необходимость образования на поверхности GaAs слоя адсорбированного хлора; 2) удаление слоя естественного окисла, который плохо реагирует как с молекулярным, так и с атомарным хлором; и 3) неравномерность травления по площади полированного слоя из-за изначально неравномерного распределения активных центров. Меньшая длительность нестационарного периода в плазме HCl может быть связана с эффективным разрушением слоя поверхностного окисла атомами водорода. В стационарном режиме, при  $t >> \Delta t$ , скорости травления GaAs в обеих плазменных системах линейно возрастают с увеличением тока разряда и давления газа (рис. 10) при этом абсолютные значения скоростей травления в плазме  $Cl_2$  в среднем в 3-4 раза выше (1.6×10<sup>16</sup>-8.17×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> в плазме  $Cl_2$  и 4.2×10<sup>15</sup>-2.67×10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> в плазме HCl при p =30–100 Па и *i*<sub>2</sub> = 20–60 мА). Как и при травлении Аl, такое различие согласуется с различиями в плотностях потоков атомов хлора. Зависимости скоростей травления от плотности потока атомов хлора линеаризуются с коэффициентом парной корреляции не хуже 0.95, что свидетельствует о первом кинетическом порядке взаимодействия атомов хлора с поверхностью GaAs. Эффективные вероятности взаимодействия очень близки и составляют (1.65±0.2)×10<sup>-3</sup> в плазме Cl<sub>2</sub> и (1.94±0.3)×10<sup>-3</sup> в плазме HCl. Отсутствие зависимости эффективных вероятностей взаимодействия от Г<sub>+</sub> позволяет предположить, что основным механизмом травления является спонтанная, а не ионно-активированная, химическая реакция в условиях малых степеней заполнения поверхностных активных центров продуктами взаимодействия.





Рис. 9. Кинетические зависимости травления GaAs в плазме Cl<sub>2</sub> (1) и HCl (2) при  $\ddot{t}_p$ = 40 мA.

Рис. 10. Зависимости скорости травления GaAs от начальной концентрации частиц в плазме Cl<sub>2</sub> (1) и HCl (2) при *i*<sub>p</sub> = 40 мА.

Отметим, что скорости травления GaAs в плазме  $Cl_2$  лежат выше верхней границы технологически допустимого диапазона, составляющего 0.2–0.5 мкм/мин. При таких скоростях возможно неравномерное травление образцов, переосаждение продуктов травления на обрабатываемый материал и другие нежелательные эффекты. В результате травление является не полирующим и качество поверхности ухудшается. Это четко видно на микрофотографиях поверхностей, полученных методом ACM рис.11(а). Обработка GaAs в плазме HCl при более низких скоростях травления обеспечивает более равномерную поверхность рис 11(б). Потому использование плазмы HCl при размерном травлении GaAs является более предпочтительным.



Рис. 11. Поверхность образца GaAs, обработанного в плазме Cl<sub>2</sub> (а) и HCl (б)

Исследования спектров излучения плазмы показали, что в отсутствии образца GaAs в реакторе наиболее интенсивными и стабильно проявляющимися во всем диапазоне параметров разряда являются линии Cl 725.6 нм (4 $p^4$ S<sup>0</sup> - 4 $s^4$ P,  $e_{th} = 10.6$  эB) и Cl 837.6 нм (4 $p^4$ D<sup>0</sup> - 4 $s^4$ P,  $e_{th} = 10.4$  эB), причем последняя обеспечивается переходом в основное состояние и часто используется в аналитических целях. В присутствии GaAs спектр излучения плазмы заметно изменяется (рис. 12) за счет появления максимумов излучения продуктов взаимодействия – системы полос GaCl (325.5, 330.4, 334.7, 341.8, 352.7 нм с  $e_{th} = 3.70$  эВ) и резонансных линий Ga (403.3 и 417.3 нм с  $e_{th} \sim 3.07$  эВ). Последние также обеспечиваются возбуждением прямым электронным ударом с последующим переходом в основное состояние. Таким образом, линии Cl 837.6 нм, Ga 403.3 нм и Ga 417.3 нм могут быть использованы для контроля относительных концентраций соответствующих частиц в условиях постоянства внешних параметров разряда. Из рис. 13 видно, что стационарные интенсивности излучения линий Ga 403.3 и 417.3 нм, соответствующие стационарной концентрации этих частиц в плазме (а, следовательно, и постоянной скорости травления), устанавливаются по прошествии некоторого индукционного периода, длительность которого хорошо согласуется с результатами весовых измерений. Интенсивность излучения линии Cl 837.6 нм очень близка к значениям, наблюдаемым в плазме чистого (без образца GaAs в реакторе) Cl<sub>2</sub> и также остается постоянной во времени процесса, что свидетельствует о постоянстве средней по объему плазмы концентрации атомов хлора. Это подтверждает предположение о протекании процесса травления в кинетическом режиме.



Рис. 12. Спектр излучения плазмы хлора в присутствии арсенида галлия.



Рис.13. Зависимости интенсивностей излучения от времени процесса: 1 -  $\lambda$ (CI) = 837.6 нм; 2 -  $\lambda$  (Ga) = 403.3 нм; 3 -  $\lambda$  (Ga) = 417.3 нм. При  $i_p$  = 40 мА, p = 100 Па.

На рисунке 14 (а, б) представлены данные по взаимосвязи интенсивности излучения продуктов травления GaAs (на примере линии Ga с длиной волны 403.3 нм и полосы GaCI с длинной волны 330.4 нм) и скорости травления арсенида галлия в плазме Cl<sub>2</sub> и HCl, полученные при различных давлениях и токах

разряда. Соответствующие зависимости линейны, что указывает на возможность контроля скорости процесса травления спектральным методом в реальном масштабе времени.



Рис. 14. Зависимости скорости травления GaAs в плазме хлора и хлороводорода от интенсивности излучения линии Ga (403.3 нм) – а, и полосы GaCI (330.4 нм) - б.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Проведен сравнительный анализ электрофизических параметров плазмы, кинетики и концентраций нейтральных частиц в Cl<sub>2</sub> и HCl. Показано, что плазма Cl<sub>2</sub> обеспечивает более высокие степени диссоциации молекул, концентрации атомов хлора и суммарные плотности потоков положительных ионов. Причины наблюдаемых различий связаны с различиями кинетики процессов при электронном ударе.
- 2) Проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов взаимодействия плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl с алюминием. Показано, что в диапазоне температур 393–543 К реализуются два режима травления алюминия, предположительно обусловленные изменением типа доминирующего продукта реакции. Установлено, что наблюдаемая кинетика плазменного травления отражает взаимодействие атомов и молекул хлора с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом различия абсолютных скоростей плазменного травления в Cl<sub>2</sub> и HCl согласуются с различиями состава плазмы.
- 3) Проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов взаимодействия плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl с арсенидом галлия. Установлено, что травление GaAs в обоих газах не лимитируется процессами с участием ионов. Найдено, что эффективные вероятности взаимодействия атомов Cl с поверхностью GaAs плазме HCl и Cl<sub>2</sub> являются близкими, при этом более высокие значения скоростей травления в последнем случае связаны с различиями в плотностях потоков атомов хлора на обрабатываемую поверхность. Показа-

но, что плазма HCl обеспечивает меньшую шероховатость поверхности после обработки.

- 4) Детально изучены спектры излучения плазмы Cl<sub>2</sub> и HCl в процессе травления GaAs. Проведена идентификация основных максимумов излучения, соответствующих оптических переходов и механизмов возбуждения частиц. Проведен выбор аналитических линий и полос для контроля изменения концентраций частиц.
- 5) При анализе спектральных кинетических кривых обнаружено наличие начального нестационарного периода травления, предположительно обусловленного разрушением слоя естественного окисла. Установлено существование прямо пропорциональной зависимости между скоростью травления и интенсивностями излучения линии Ga 403.3 нм и полосы GaCl 330.4 нм, что указывает на возможность контроля скорости процесса травления спектральным методом в реальном масштабе времени.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- 1. Дунаев, А.В. Сухое травление алюминия в хлоре / С.А. Пивоваренок, А.В. Дунаев, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 17–21.
- 2. Дунаев, А.В. Кинетика и механизмы плазмохимического травления алюминия в хлоре / С.А. Пивоваренок, А.В. Дунаев, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 11. – С. 70–73.
- 3. Дунаев, А.В. Технология плазменного наноразмерного травления металлов и полупроводников в бинарных хлорсодержащих газовых смесях / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Нанотехника. 2010. Т.22. Вып. 2. С. 77 81.
- 4. Дунаев, А.В. Кинетика травления GaAs в хлорной плазме / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2010. Т.53. Вып. 5. С. 53 56.
- 5. Дунаев, А.В. Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, С.П. Капинос, О.А. Семенова, А.М.Ефремов // Физика и химия обработки материалов 2010. №6. С. 42-46.
- 6. **Пивоваренок, С.А.** Закономерности и особенности плазмохимического травления алюминия в технологии микро и наноэлектроники / С.А. Пивоваренок, А.В. Дунаев, А.М. Ефремов // Тезисы докладов Всероссийских научных и научно-технических конференций. IX ВНТК "Современные промышленные технологии". Нижний Новгород, июнь 2007. С. 30–32.
- Пивоваренок, С.А. Кинетика и механизмы плазмохимического травления алюминия в хлоре и хлороводороде / С.А. Пивоваренок, А.В. Дунаев, А.М. Ефремов // Тезисы докладов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC 2008). – Иваново, 3–8.09.2008. – С. 197–200.

- Dunaev, A.V. Kinetics of the GaAs etch process in the Cl<sub>2</sub> dc glow discharge plasma / A.V. Dunaev, S.A. Pivovarenok, A.M. Efremov, V.I.Svettsov // Book of abstracts. International conference "Micro- and nanoelectronics 2009" Moscow Zvenigorod, Russia. October 5<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> 2009.
- Дунаев, А.В. Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, О.А. Семенова, А.М.Ефремов // Сборник трудов IV всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» Москва РХТУ им. Д.И. Менделеева 2-4 ноября 2009.
- Дунаев, А.В. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Тезисы докладов научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству-2009» Фрязино 1-3 декабря 2009. С152-153.
- Дунаев, А.В. Технология плазменного наноразмерного травления металлов и полупроводников в бинарных хлорсодержащих газовых смесях / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Тезисы докладов научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству-2009» Фрязино 1-3 декабря 2009. С154-155.
- 12. Дунаев, А.В. Спектральный контроль процесса травления GaAs в плазме HCl / A.B. Дунаев, С.А. Пивоваренок, С.П. Капинос, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Нанотехнологии производству-2010» Фрязино 1-3 декабря 2010.
- 13. Дунаев, А.В. Контроль процесса травления арсенида галлия в плазме хлороводорода спектральным методом / А.В. Дунаев, С.А. Пивоваренок, С.П. Капинос, А.М. Ефремов, В.И. Светцов // Сборник трудов VII конференции «Современные методы диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды». – Москва, МИФИ, 30 ноября – 2 декабря 2010. С. 163-166.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н., профессору Ефремову Александру Михайловичу за ценные научные консультации и всестороннюю помощь при выполнении работы на всех этапах.