

# Особенности взаимодействия высокочастотного разряда фреона R-23 (CHF<sub>3</sub>) с арсенидом галлия и кремнием

А. В. Дунаев

ФГБОУ ВО «Ивановская государственная сельскохозяйственная академия,  
имени Д.К. Беляева», г. Иваново, 153012 Россия, e-mail: [dunaev-80@mail.ru](mailto:dunaev-80@mail.ru)

Поступила в редакцию 28.06.2021

После доработки 23.08.2021

Принята к публикации 27.08.2021

Для формирования топологии на поверхности полупроводников часто применяется галогенсодержащая плазма, в частности фреоны. В статье проведено сравнительное исследование плазмохимического взаимодействия фреона R-23 с поверхностью полупроводников методом атомно-силовой микроскопии; кремния и арсенида галлия в плане чистоты и равномерности процесса. Фреон R-23 широко применяется в технологии промышленного травления Si, Ge и ряда других материалов, обеспечивая приемлемые скорости взаимодействия, сохраняя равномерную поверхность пригодную для дальнейших операций технологического цикла.

*Ключевые слова:* плазма, травление, поверхность, топология, фреоны, полупроводники

УДК 537.525

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.2.61>

## ВВЕДЕНИЕ

Современный подход к формированию микро- и наноструктур в производстве электроники представляет собой тесную взаимосвязь технологических подходов обработки металлов и полупроводников с новейшими научными исследованиями в области плазменных технологий и наукоёмких процессов. Так, например, применение плазмы позволяет получать новые уникальные материалы с заданными свойствами, которые трудно получить традиционными методами.

Арсенид галлия (GaAs) находит широкое применение в приборах современной микроэлектроники. Сочетание прямозонной энергетической структуры, большой ширины запрещенной зоны (1,44 эВ, по сравнению с 1,12 эВ для Si) и высокой подвижности носителей заряда, позволяет реализовывать на основе GaAs широкий спектр высокочастотных быстродействующих устройств. Для травления полупроводников группы A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> обычно используется хлорсодержащая плазма. Это обусловлено тем, что галогениды 5 группы летучи, поэтому эффективно удаляются с поверхности в газовую фазу. Галогениды 3 группы, особенно фториды, обладают низкой летучестью при приемлемых с точки зрения технологии температурах, следовательно, фторсодержащая плазма имеет ограниченное применение для травления, но с другой стороны, фреоны содержащие фтор эффективно

используются для очистки и «сухого» травления полупроводниковых пластин и функциональных слоев интегральных микросхем, где основным материалом является кремний (Si). Монокристаллический кремний является одним из наиболее востребованных материалов в производстве интегральных микросхем и дискретных элементов схмотехнической базы. Кроме того, интересен ответ на вопрос о роли атомов водорода в процессе взаимодействия с обрабатываемой поверхностью в смысле вклада в равномерность травления (полирующее травление).

В данной работе объектом исследования является фреон R-23 (CHF<sub>3</sub>) – бесцветный газ, молекулы фреона инертны в химическом отношении, поэтому газ невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем, устойчив к действию кислот и щелочей. Фреон R-23 играет важную роль в промышленности плазменного травления [1], так как легко диссоциирует на химически активные атомы F. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по анизотропии и селективности.

Вследствие высокой интегральной плотности современных изделий электроники требования к качеству поверхности после обработки в плазме очень высоки.

В наших работах [2, 3] было проведено сравнительное исследование кинетики и

механизмов плазмохимического травления GaAs в  $\text{Cl}_2$  и  $\text{HCl}$  при одинаковых внешних параметрах разряда. Установлено, что плазма  $\text{HCl}$  характеризуется более низкими скоростями травления GaAs, но обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности после обработки. Последнее может быть отнесено к реакциям атомов водорода [4, 5].

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 и т.д.

На основании выше изложенного очевидно, что фреон R-23 является перспективным плазмообразующим газом и может применяться в технологии микроэлектроники для обработки целого ряда полупроводников. Очевидно также, что широкое применение плазмообразующих сред на основе фреона R-23 в технологических целях невозможно без поэтапного изучения свойств плазмы, для создания наиболее благоприятных и оптимальных технологических режимов обработки.

#### МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования плазмохимических процессов в условиях высокочастотного (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 BCS, производительность 30 м<sup>3</sup>/час) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/сек) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10<sup>-6</sup> Торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся емкостным датчиком (баратроном) с верхним пределом измерения 0,1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились с помощью 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 наших экспериментах вкладываемая в разряд мощность

являлась величиной не постоянной и составляла величины в диапазоне от 550 до 950 Вт, расход плазмообразующего газа 40 см<sup>3</sup>/мин (~ 2,8 мТорр). Время травления изменялось от (45–150 секунд) с интервалом 15 с. Первая партия образцов обрабатывалась в отсутствие потенциала смещения на подложкодержателе, вторая и третья при смещении –61 и –107 В соответственно.

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью оптоволоконных спектрометров AvaSpec-3648 и AvaSpec-2048-2 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин Si и GaAs (толщина 400 мкм). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO [5].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В нашей работе мы проводили сравнительное исследование «качества» поверхности GaAs и Si после плазмохимического травления при различных параметрах, для выявления оптимального протекания процесса. Эксперименты с фреоном показали, что даже при длительной (более 10 мин) выдержке кремния и арсенида галлия в среде  $\text{CHF}_3$  (R 23) без разряда изменение массы образца находится на уровне погрешности весовых измерений, что позволяет говорить либо об отсутствии реакции, либо о крайне низкой скорости взаимодействия молекул  $\text{CHF}_3$  с кремнием. Поэтому исходные молекулы данного фреона, можно исключить из набора химически активных частиц и в условиях плазменного травления.

На рис. 1 представлены гравиметрические кинетические зависимости плазменного травления GaAs и Si в  $\text{CHF}_3$ , полученные для исходных образцов. На кинетической кривой имеется индукционный период порядка нескольких десятков секунд, после чего наблюдается линейное изменение массы образца во времени и постоянство интенсивности излучения исследуемых линий и полос, фиксируемых с помощью эмиссионной спектроскопии. Аналогичные результаты были получены ранее в работах для травления арсенида галлия в хлорной плазме [2, 6]. Точно такой же эффект наблюдается и на спектральной зависимости интенсивности излучения линий атомарного галлия 403,3 и 417,3, для арсенида галлия [3]. Наличие индукционного периода на кинети-

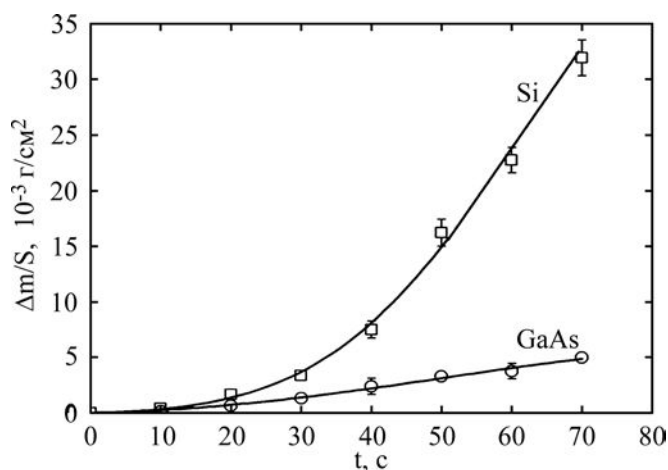


Рис. 1. Кинетические зависимости плазменного травления GaAs и Si в  $\text{CHF}_3$  (R-23)  $W_{rf} = 950$  Вт,  $U_{bias} = 0$  В.

Таблица 1. Зависимость шероховатости поверхности ( $\sigma$ ) кремния и арсенида галлия соответственно от времени травления, при отсутствии и наличии потенциала смещения

| Si          |          |   |
|-------------|----------|---|
| Смещение, В | Время, с | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 45       | 11  |
|             | 60       | 13  |
|             | 75       | 15,5  |
| -61         | 45       | 11  |
|             | 60       | 15  |
|             | 75       | 18  |
| -107        | 45       | 11  |
|             | 60       | 16  |
|             | 75       | 22  |
| GaAs        |          |   |
| Смещение, В | Время, с | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 45       | 8   |
|             | 60       | 10  |
|             | 75       | 12  |
| -61         | 45       | 9   |
|             | 60       | 12  |
|             | 75       | 14  |
| -107        | 45       | 11  |
|             | 60       | 13  |
|             | 75       | 16  |

ческой кривой может быть связано с необходимостью образования на поверхности полупроводника слоя адсорбированного фтора; неравномерностью травления по площади полированного слоя из-за изначально неравномерного распределения активных центров; удалением слоя естественного окисла, который плохо реагирует с атомарным фтором. Для образцов, ранее уже подвергавшихся травлению, индукционный период фактически отсутствует. Можно предположить, что это связано с интенсификацией процесса травления за счет более эффективной десорбции продуктов реакции с поверхности пластин.

Использование галогенсодержащих газов (в том числе фреонов), в качестве рабочей среды при травлении Si позволяет достичь высоких скоростей травления, но как следствие, для поверхности пластины характерна высокая шероховатость, переосаждение продуктов травления и образование углеродсодержащих полимеров. Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления. Показатель средней квадратичной шероховатости не травленой пластины кремния и арсенида галлия составляет величины ( $\sigma \sim 7-9$  нм).

Для более удобного восприятия данные о поверхности сведены в таблицы, относительно двух полупроводников: кремния и арсенида галлия соответственно. Как видно из табл. 1 значения шероховатости поверхности прямо пропорциональны времени травления образца для всех трех рассмотренных случаев потенциала смещения (0, –61 и –107 В), что соответствует кинетическим зависимостям, характерным для взаимодействия галогенсодержащих фреонов с полупроводниками в плазме ВЧ разряда [7]. Но галогениды 3 группы, особенно фториды, обладают низкой летучестью при технологически приемлемых температурах. Из чего следует ожидать менее интенсивное взаимодействие фреона R-23 ( $\text{CHF}_3$ ) с поверхностью арсенида галлия и как следствие более равномерную поверхность при прочих равных параметрах. До недавнего времени в качестве плазмообразующих сред традиционно использовались фторсодержащие газы ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ), которые при разложении в условиях разряда являлись источником атомарного фтора, обеспечивающего технологически приемлемые скорости взаимодействия с кремнием и рядом металлов. Тем не менее, существует ряд материалов, структурирование которых с использованием плазмы фторсодержащих газов осложнено низкой летучестью образующихся фторидов. К таким материалам относится, например, алюминий, используемый для формирования межэлементных соединений, а также ряд полупроводниковых материалов групп  $\text{A}^2\text{B}^6$  и  $\text{A}^3\text{B}^5$  (например, GaAs, GaSb, InP, InGaP).

В нашем, конкретном случае были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрически – зафиксированные снимки практически не отличаются от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке. Но при этом фиксировалось малое изменение шероховатости поверхности (в пределах 1–2 нм), даже в меньшую сторону (в случае отсутствия потенциала смещения  $U = 0$ ), предположительно эффект связан с атомарным водородом образующимся при диссоциации молекул фреона в условиях разряда. Подобный эффект наблюдался в работах [2, 3, 5] для образцов арсенида галлия, протравленных в смеси  $\text{HCl}/\text{H}_2$ , для состава (60/40) шероховатость ( $\sigma$ ) находится на уровне, близком к нетравленным образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала. Таким образом, можно заключить, что водородная химия способна обеспечивать полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скорости травления являются достаточно

низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии.

Различия в значениях шероховатости поверхности без смещения и со смещением связано, предположительно, с наличием собственного (естественного) оксидного слоя на поверхности полупроводников и образованием в процессе обработки пассивирующих пленок на поверхности, препятствующих эффективному взаимодействию активных частиц плазмы с образцом.

Рост величины ( $\sigma$ ) поверхности характерен для обработки образцов в плазме галогенсодержащих газов и приемлем в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазменной среды с полупроводниковой пластиной [8–10]. При отсутствии потенциала смещения, энергия ионов не обеспечивает эффективной газификации продуктов травления или разрушения полимерной пленки. Это способствует образованию на поверхности маскирующего слоя, препятствующего доступу химически активных частиц. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов реагента к поверхности твердой фазы (полупроводника), либо деструкция маскирующего поверхностного слоя. Увеличение потенциала смещения до (–61 В) – (–107 В) и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих полную очистку обрабатываемой поверхности.

Зависимости шероховатости поверхности от вкладываемой мощности представлены в табл. 2. Из данных видно, что эти значения имеют тенденцию к увеличению. Можно сделать вывод, что увеличение мощности, вкладываемой в разряд, при одинаковом времени обработки (45 с) приводит к увеличению эффективности взаимодействия плазмообразующего газа с поверхностью кремния, в том числе и за счет эффективного разрушения оксидной пассивирующей пленки. Таким образом, следует ожидать более высокую скорость взаимодействия, чем в чистом фреоне без потенциала смещения, и большую шероховатость поверхности полупроводника, при том же времени обработки. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении времени обработки, скорость спонтанного химического взаимодействия, еще больше возрастет, в результате чего будет фиксироваться грубая поверхность, со следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образцов.

**Таблица 2.** Зависимость шероховатости поверхности ( $\sigma$ ) кремния и арсенида галлия соответственно от вкладываемой мощности разряда, при отсутствии и наличии потенциала смещения.

| Si          |                           |   |
|-------------|---------------------------|---|
| Смещение, В | Вкладываемая мощность, Вт | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 550                       | 12  |
|             | 750                       | 14  |
|             | 950                       | 16  |
| -61         | 550                       | 12  |
|             | 750                       | 16  |
|             | 950                       | 18  |
| -107        | 550                       | 13  |
|             | 750                       | 17  |
|             | 950                       | 20  |

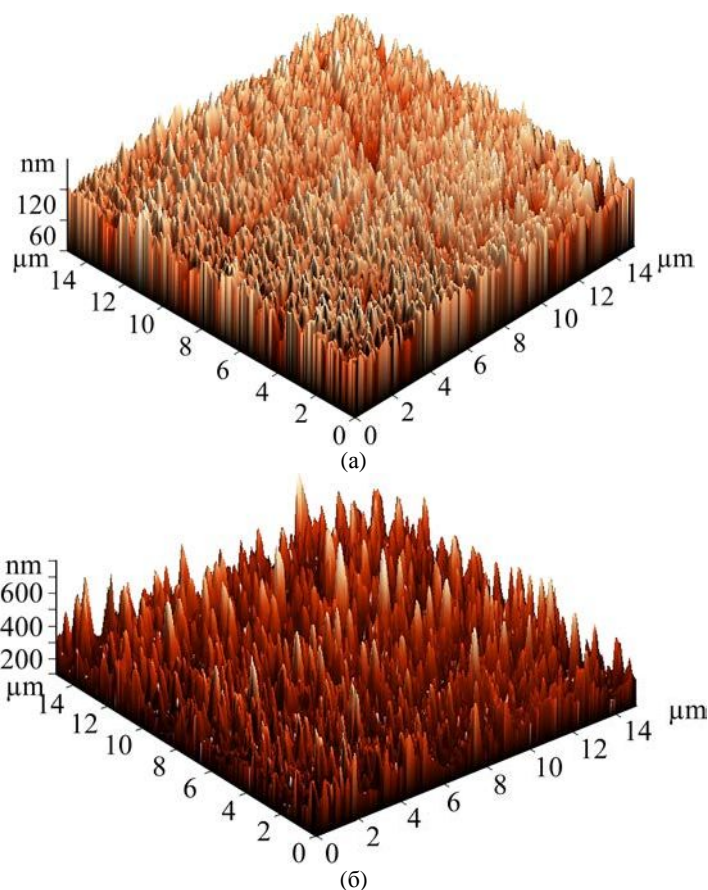
| GaAs        |                           |   |
|-------------|---------------------------|---|
| Смещение, В | Вкладываемая мощность, Вт | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 550                       | 7   |
|             | 750                       | 8   |
|             | 950                       | 10  |
| -61         | 550                       | 8   |
|             | 750                       | 10  |
|             | 950                       | 12  |
| -107        | 550                       | 11  |
|             | 750                       | 14  |
|             | 950                       | 16  |

**Таблица 3.** Зависимость шероховатости поверхности ( $\sigma$ ) кремния и арсенида галлия соответственно от скорости потока плазмообразующего газа, при отсутствии и наличии потенциала смещения.

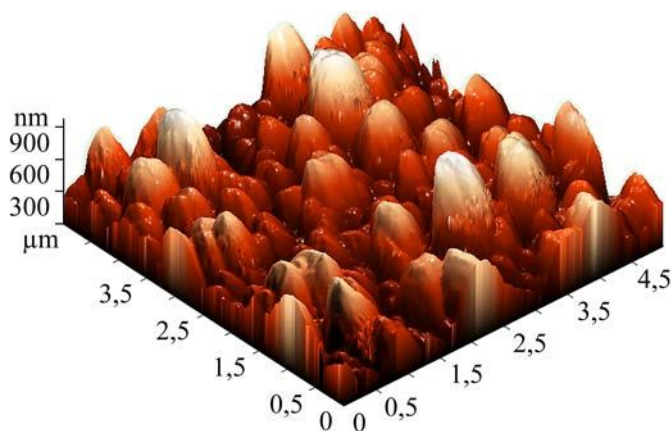
| Si          |                      |   |
|-------------|----------------------|---|
| Смещение, В | Давление газа, мТорр | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 2,8                  | 14  |
|             | 5,6                  | 16  |
|             | 8,4                  | 22  |
| -61         | 2,8                  | 16  |
|             | 5,6                  | 21  |
|             | 8,4                  | 23  |
| -107        | 2,8                  | 16  |
|             | 5,6                  | 21  |
|             | 8,4                  | 25  |

| GaAs        |                      |   |
|-------------|----------------------|---|
| Смещение, В | Давление газа, мТорр | $\sigma$ , нм<br>(показатель шероховатости) |
| 0           | 2,8                  | 8   |
|             | 5,6                  | 9   |
|             | 8,4                  | 11  |
| -61         | 2,8                  | 9   |
|             | 5,6                  | 12  |
|             | 8,4                  | 15  |
| -107        | 2,8                  | 10  |
|             | 5,6                  | 13  |
|             | 8,4                  | 17  |



**Рис. 2.** Поверхность GaAs (а) и Si (б) травленного в плазме фреона R-23.  $W_{rf} = 950$  Вт,  $U_{bias} = -107$  В,  $P = 2,8$  мТорр. При  $\tau_{\text{опр}} = 150$  с. GaAs ( $\sigma$ )  $\sim 65$  нм, Si ( $\sigma$ )  $\sim 85$  нм.



**Рис. 3.** Поверхность Si травленного в плазме фреона R-23.  $W_{rf} = 950$  Вт,  $U_{bias} = -107$  В,  $P = 2,8$  мТорр. При  $\tau_{\text{опр}} > 150$  с.

При потенциале смещения 0В происходит линейный рост шероховатости с увеличением скорости потока газа, для обоих исследуемых полупроводников. При этом энергия ионов обеспечивает эффективную газификацию продуктов травления. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов фтора к поверхности твердой фазы, либо скорость образования летучего продукта  $\text{SiF}_4$  табл. 3.

При малых потенциалах смещения 0 – (–15 В) лимитирующей стадией процесса плазмо-химического взаимодействия является диффузия атомов фтора к поверхности твердой фазы, либо

деструкция маскирующего поверхностного слоя. Качественно аналогичная ситуация имеет место, например, при травлении меди в плазме хлора [11] в диапазоне температур, не обеспечивающих очистку поверхности от продуктов взаимодействия.

И для кремния и для арсенида галлия увеличение величины ( $\sigma$ ) предсказуемо в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазмы с полупроводниковой пластиной. Увеличение потенциала смещения до максимального (–107 В) приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих

очистку обрабатываемой поверхности. В связи с вышесказанным, ожидается более высокая скорость травления, чем без подачи смещения и вследствие этого большая шероховатость поверхности полупроводника. Это видно, на микрофотографиях арсенида галлия и кремния [рис. 2а,б](#). После 150 секунд плазмохимического взаимодействия с поверхностью образца показатель  $\sigma$  составляет  $\sim 65$  и  $85$  нм соответственно. Можно предположить, что при дальнейшем увеличении времени обработки (более 150 секунд), скорость спонтанного химического взаимодействия, еще больше возрастет, в результате чего будет фиксироваться крайне грубая поверхность, с явными следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микроэлектроники. Пример подобного эффекта на поверхности кремния представлен на [рис. 3](#).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментов можно заключить следующее: ВЧ разряд, инициированный в газовой среде фреона R-23 можно эффективно использовать для травления полупроводников, в частности, арсенида галлия и кремния обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, при этом сохраняя равномерную и чистую поверхность. Средняя шероховатость образцов в исследованном диапазоне параметров составила от 8 до 25 нм, в зависимости от внешних параметров процесса травления. Фреон R-23 является перспективным инструментом в технологии формирования топологии и функциональных слоев микро и нанoeлектроники. Регулируя такие параметры как время обработки, уровень потенциала смещения, скорость потока газа, можно определять качество будущей полупроводниковой структуры.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков, В.В., Сорокин В.С., *Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники*, СПб.: Лань, 2001, 368 с.
2. Дунаев, А.В., Пивоваренок, С.А., Семенова, О.А. и др., Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде, *Физика и химия обработки материалов*, 2010, № 6, с. 42.
3. 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.
4. Metzler, D. et al., Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> and Si using cyclic Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> plasma, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2016, vol. 34, no. 1, p. 01B101.
5. Дунаев, А.В., Исследование поверхности GaAs после травления в плазме смесей HCl/Ar, HCl/Cl<sub>2</sub>, HCl/H<sub>2</sub>, методом атомно-силовой микроскопии, *Микроэлектроника*, 2014, т. 43, № 1, с. 17.
6. Пивоваренок, С.А., Ефремов, А.М., Светцов, В.И. и др., Кинетика травления GaAs в хлорной плазме, *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, 2010, т. 53, вып. 5, с. 53.
7. Дунаев, А.В., Мурин, Д.Б., Травление GaAs в плазме смеси фреона R-12с аргонном (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/Ar), *Микро-электроника*, 2019, т. 48, № 1, с. 38.
8. Gillis, H.P., Choutov, D.A., Martin, K.P. and Song Li, Low energy electron-enhanced etching of GaAs (100) in a chlorine/hydrogen dc plasma, *App. Phys. Lett.*, 1996, no. 68, p. 2475.
9. 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.
10. Oehrlein, G.S. et al., Fluorocarbon high-density plasmas. Silicon dioxide and silicon etching using CF<sub>4</sub> and CHF<sub>3</sub>, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1994, vol. 12, no. 2, p. 333.
11. Efremov, A.M., Pivovarenok, S.A. and Svetstov, V.I., Kinetics and Mechanism of Cl<sub>2</sub> or HCl Plasma Etching of Copper, *Thin Films*, 2007, vol. 36, no. 6, p. 358.

### Summary

To form topology on the surface of semiconductors, halogen-containing plasma, in particular freons, is often used. This article presents a comparative study of the plasma-chemical interaction of R-23 freon with the semiconductors surface by the atomic-force microscopy; silicon and gallium arsenide in terms of purity and uniformity of the process. Freon R-23 is widely used in the technology of industrial etching of Si, Ge, and a number of other materials, providing acceptable rates of interaction while maintaining a uniform surface suitable for further operations of the technological cycle.

*Keywords:* plasma, etching, surface, topology, freons, semiconductors