



РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В ХЛОРЕ

Д. В. Ситанов

Ситанов Д.В., канд. хим. наук, доцент

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: sitanov@isuct.ru

Ключевые слова: процесс, стадии, травление, концентрация, частицы, рекомбинация, плазма

Рассмотрены основные процессы, протекающие в лабораторном реакторе при плазмохимической обработке арсенида галлия (GaAs) в плазме хлора. Показано, что при такой обработке GaAs роль химических процессов оказывает существенное влияние как на процессы травления этого полупроводникового материала, так и на стадии формирования стационарной концентрации хлора в реакторе, атомы которого выступают в качестве основной химически активной частицы (ХАЧ) при травлении GaAs. Совместно с процессами образования атомов хлора в реакторе, рассматриваются физические процессы их гетерогенной рекомбинации на внутренней поверхности стеклянного реактора и на образцах GaAs. В работе экспериментально показано, что без учета стадий гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, константы скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с GaAs оказываются завышенными. Травление арсенида галлия выполнялось в проточном реакторе при малых скоростях истечения плазмообразующего газа и при поддержании общего давления на постоянном уровне. Для диагностических целей и экспериментального определения констант скоростей целевых процессов была использована релаксационная импульсная методика, позволяющая исследовать процессы химической и гетерогенной рекомбинации ХАЧ непосредственно в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре.

Введение

В настоящее время химическая промышленность достигла высоких показателей в использовании, модификации и переработке самого разнообразного сырья и материалов. Добывающая и перерабатывающие отрасли образуют единые системы снабжения промышленных предприятий сырьем, а легкая промышленность давно освоила широчайший спектр материалов для целей насыщения рынка товарами для общественного потребления. Одновременно с этим на рынке производства все большую долю начинают занимать изделия с запрограммированными свойствами. Появляются материалы, меняющие свои характеристики в зависимости от внешних параметров. Все больше рынок



заполняют электронные устройства, объединяющие в себе не только различные средства общения и коммуникаций, но и современные достижения в областях информационных технологий, а также совместное использование разнообразных информационных и специализированных баз данных. Все это становится возможным только благодаря совместным усилиям различных наук: физики, математики, кибернетики и химии. Кроме того, химия и химическая технология выступают в качестве связующего звена при создании новых материалов и технологий на их основе. Действительно, переход на так называемые нанотехнологии невозможен без учета химического аспекта получения материалов с использованием принципов самоорганизации и сборки, рассматриваемых как основополагающий аспект инновационного развития, в том числе, и химической отрасли.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

Известно, что GaAs является перспективным материалом при изготовлении изделий микро- и нанoeлектроники. Причем это не только микросхемы СВЧ-диапазонов на его основе, но и различные датчики и сенсоры, применяемые в различных областях [1,2]. Качество их работы и возможности будут напрямую зависеть от технологических режимов обработки GaAs, наиболее важным из которых является процесс травления. Прецизионное травление кристаллических материалов, к которым относится и арсенид галлия, на производстве часто осуществляется в плазмохимических реакторах. Обратной стороной высокого качества и точности результатов обработки является большое количество параметров процесса. Важно правильно установить ток разряда, давление и расход плазмообразующего газа (в нашем случае хлора или его смесей с инертными или молекулярными газами), а также температуру образца и газовой смеси. Оптимизация каждого из вышеперечисленных параметров является отдельной областью исследования. В данной работе мы установили эти параметры следующим образом: давление $p = 100$ Па, ток разряда $I = 11$ мА, расход плазмообразующей смеси $q = 1,3$ см³/с. Температура образца варьировалась в диапазоне $T = 300$ – 600 К. Выбранные значения параметров являются наиболее часто используемыми при проектировании промышленных установок подобного типа. Кроме того, фиксирование их на постоянном уровне позволило изучать кинетику рекомбинационных процессов без учета дополнительных степеней свободы системы.

Известно, что в плазме хлора основными травящими частицами арсенида галлия являются атомы и молекулы хлора, взаимодействующие с ним с близкими вероятностями [3]. Источником молекул хлора является сам плазмообразующий газ, получаемый непосредственно в вакуумной части установки разложением предварительно прокаленной соли CuCl_2 . Образование атомов происходит в результате ряда процессов, показанных в табл. 1.

В условиях газового разряда пониженного давления концентрация атомов хлора может достигать величин порядка 10^{16} см⁻³ [4]. Такой уровень концентрации атомов устанавливается в результате процессов их образования и гибели (рекомбинации) (см. табл. 1), в том числе и за счет химического взаимодействия с GaAs. В данной работе



мы использовали образцы односторонне шлифованных пластин арсенида галлия с целью оценки вклада процессов 7 и 9 по сравнению с целевым процессом травления 10 (см. табл. 1). Гибель атомов в объемнее (процесс 9) мы не учитывали ввиду его малой вероятности в условиях пониженного давления.

Таблица 1. Процессы образования и гибели атомов хлора в разряде пониженного давления в присутствии образцов GaAs

№	Процесс	Схема процесса	Пороговая энергия; константа скорости процесса
Процессы образования атомов хлора:			
1	Диссоциация молекул хлора в результате электронного удара	$\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl} + e$	2.5 эВ
2	Диссоциативное прилипание электронов к молекулам хлора	$\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$	2.5 эВ
3	Диссоциативная ионизация Cl_2	$\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^+ + 2e$	15.7 эВ
4	Ионизация молекул хлора с последующей ион-ионной рекомбинацией	$\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$	11.50 эВ
5	Ион-ионная рекомбинация	$\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}$	$(5-10) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$
6	Отрыв электрона от отрицательного иона хлора	$\text{Cl}^- + e \rightarrow \text{Cl} + 2e$	3.4 эВ
Процессы гибели атомов хлора:			
7	Гетерогенная рекомбинация атомов на стенке реактора	$\text{Cl} \xrightarrow{\text{ст.}} 1/2 \text{ Cl}_2$	$\sim 10 \text{ с}^{-1}$
8	Объемная (гомогенная) рекомбинация	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2$	$10^{-31} - 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}^{-1}$
9	Гетерогенная рекомбинация на образце GaAs	$\text{Cl} \xrightarrow{\text{GaAs}} 1/2 \text{ Cl}_2$	$10-500 \text{ с}^{-1}$
10	Химическая реакция атомов с GaAs	$\text{Cl} + \text{GaAs} \rightarrow \text{хлориды галлия}$	-
11	Химическая реакция молекул с GaAs	$\text{Cl}_2 + \text{GaAs} \rightarrow \text{хлориды галлия}$	-

Задача оценки вклада различных процессов рекомбинации атомов хлора стала актуальна в свете приоритетных технологических подходов обработки материалов на атомном уровне (прецизионная поверхностная обработка), при которой учет неконтролируемого расходования ХАЧ за счет рекомбинационных процессов становится важным аспектом. С другой стороны, поверхностная рекомбинация (процесс без протекания химической реакции) способна, совместно с потоками ионов на поверхность, ограничивающую зону плазмы, регулировать количество активных центров на поверхности обрабатываемого материала.

Вакуумная схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Образец GaAs располагался на внутренней стенке реактора. Для измерения температуры образца использовался универсальный измерительный прибор FLUKE 289, снабженный калиброванной термопарой. Измерения температуры проводились с внешней стороны реактора. Сам реактор помещался в термостатирующее устройство резистивного типа. При измерении температуры образцов было принято допущение, что температура внешней стенки реактора незначительно отличается от температуры его внутренней стенки [5]. Реактор был выполнен из стекла марки С-49, толщина стенки составляла



0,65 мм. Для изучения рекомбинационных процессов в плазме использовалась релаксационная импульсная методика (РИМ) совместно с эмиссионной спектроскопией (ЭС) (для определения константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с GaAs) и абсорбционной спектроскопией (АС) (для определения константы скорости процесса стеночной рекомбинации атомов хлора – процессы 7 и 9, табл. 1). Методические вопросы реализации данной методики подробно рассмотрены в [6]. Общая загрузка реактора арсенидом галлия не превышала 20%. Данное обстоятельство было необходимо для устранения влияния продуктов взаимодействия GaAs с хлором на электрофизические параметры плазмы.

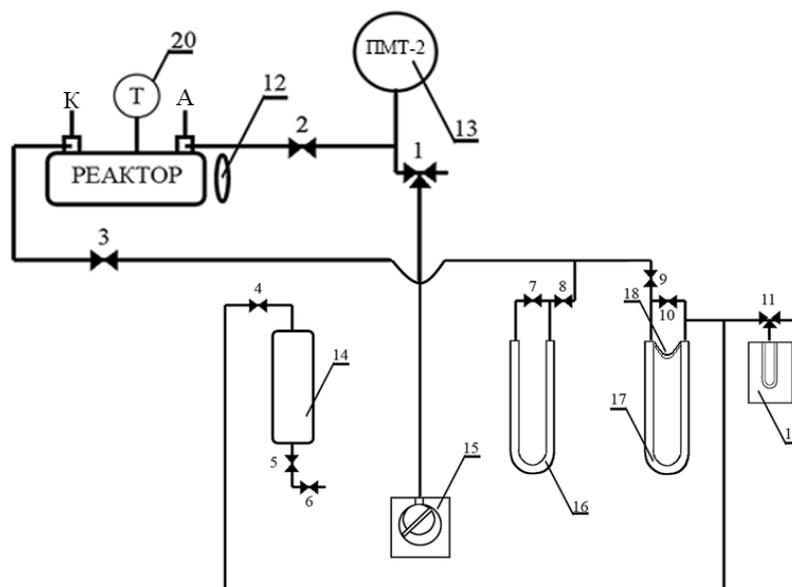


Рис. 1. Схема вакуумной части экспериментальной установки: 1–11 двух- и трехходовые вакуумные краны; 12 – разъемное фланцевое соединение для загрузки образцов в реактор; 13 – манометрическая лампа ПМТ-2; 14 – баллон для плазмообразующего газа; 15 – форвакуумный насос ВН-461; 16 – U-образный масляный манометр; 17 – U-образный масляный реометр для измерения расхода газа; 18 – калиброванный капилляр для контроля расхода газа; 19 – печь для нагревания ампулы с CuCl_2 для получения чистого хлора; 20 – датчик измерения температуры

Важно отметить, что в процессе экспериментов, особенно при низких температурах, когда летучесть продуктов взаимодействия GaAs с хлором оказывалась достаточно низкой, поверхность образца могла загрязняться хлоридами. Этот факт необходимо было учитывать при планировании экспериментов. Поэтому время каждого эксперимента продолжалось не более 10 с. За это время при всех температурах загрязнение образца хлоридами было минимально. Тем не менее, каждая очередная партия экспериментов начиналась с очистки внутренней стенки реактора и образцов. Стеклообразный реактор очищали, протирая его плавиковой кислотой, затем дистиллированной водой и в конце ацетоном, с целью осушки. Критерием чистоты внутренней стенки реактора являлось стабильное воспроизведение константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации (k_r^g) атомов хлора на молибденовом стекле на уровне $k_r^g = 10\text{--}14 \text{ с}^{-1}$ (вероятность процесса $\gamma_r^g = 8 \cdot 10^{-4}$) при комнатной температуре [7].



Результаты и их обсуждение

Специфика плазмы хлора как достаточно простой плазмообразующей среды заключается в том, что в ней можно независимо изучать процессы гетерогенной рекомбинации атомов хлора и химического взаимодействия атомов хлора с различными образцами, в том числе и GaAs во время паузы между импульсами тока. Атомы хлора расходятся в основном на образование продуктов взаимодействия (хлоридов), обеспечивая процесс травления. Чем выше концентрация атомов хлора в реакторе, тем больше скорость процесса 10 и выше эффективность плазменной обработки материалов. Заметим, что атомы хлора образуются во время горения разряда (процессы 1–6) и достигают стационарной концентрации за время порядка 0.3–0.7 с. Напротив, процессы 7–9 стоит рассматривать как нецелевые, так как их единственным результатом является убыль (рекомбинация) атомов хлора с образованием исходной молекулы Cl₂. Таким образом, плазмохимическая обработка GaAs будет эффективна только в случае малого вклада процессов 7–9.

Учесть вклад каждого из перечисленных выше рекомбинационных процессов можно путем обработки экспериментальных кинетических зависимостей (временных зависимостей изменения концентраций атомов или молекул хлора). Они получались нами при реализации РИМ, используя при этом возможности эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Количественной оценкой эффективности процесса может служить константа скорости. В нашем случае диагностирование процесса 10 происходило по излучению атомарного хлора на переднем фронте импульса тока (длина волны излучения 452.6 нм, переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). При этом, обрабатывая серию экспериментов (РИМ и ЭС), мы получали спектральные кинетические зависимости, отражающие временной ход концентрации атомов хлора в реакторе. Если бы гетерогенная рекомбинация атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, была пренебрежимо мала, то константа, полученная при обработке этой кинетической зависимости, соответствовала динамике процесса 10. С целью определения эффективности гетерогенной рекомбинации мы также зажигали разряд в импульсном режиме, реализуя РИМ, но совместно с АС.

Экспериментальные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора линейризовались в координатах:

$$\ln(I_0 / I) = f(t), \quad (1)$$

где I_0 и I относительные интенсивности излучения Cl (452.6 нм), t – время.

Нормированная интенсивность прошедшего I_{tr} через реактор с плазмой излучения лампы ДДС-30 описывалась зависимостью

$$I_{tr} = 1 - e^{-k_r t}, \quad (2)$$

где k_r – константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов в плазме хлора.

Константа скорости процесса, описываемого выражением (1), получается как тангенс угла наклона этой экспериментальной зависимости.



В общем случае вероятность процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на GaAs и на стеклянной стенке реактора может оказаться различной и гетерогенная скорость рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, должна описываться двумя процессами – 7 и 9, соответственно (см. табл. 1). В рамках данной работы мы учтем вклады обоих этих двух процессов путем составления балансного уравнения, записанного для зоны положительного столба тлеющего разряда в хлоре в паузе между импульсами тока:

$$k_r^g S_{\Sigma} = k_r^g(\text{GaAs}) \cdot S(\text{GaAs}) + k_r^g(\text{Gl}) \cdot S(\text{Gl}), \quad (3)$$

где k_r^g – экспериментально фиксируемая константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы; S_{Σ} – площадь внутренней поверхности реактора в пределах положительного столба тлеющего разряда (301.44 см^2); $k_r^g(\text{GaAs})$ и $k_r^g(\text{Gl})$ – константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия и стекле соответственно; $S(\text{GaAs})$ и $S(\text{Gl})$ – соответственно суммарная площадь образцов арсенида галлия, помещаемых в зону положительного столба разряда, и площадь внутренней поверхности реактора, не занятой образцами GaAs: $S(\text{Gl}) = S_{\Sigma} - S(\text{GaAs})$.

Из выражения (3) получаем расчетное выражение для определения константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия:

$$k_r^g(\text{GaAs}) = \frac{k_r^g S_{\Sigma} - k_r^g(\text{Gl}) S(\text{Gl})}{S(\text{GaAs})}. \quad (4)$$

В работе получилось так, что константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стеклянной стенке реактора практически не зависит от температуры и остается неизменной в широком интервале температур (325–600 К). Таким образом, зависимость ее от температуры можно не учитывать и считать ее постоянной во всем исследованном интервале температур ($k_r^g(\text{Gl}) = 14 \text{ с}^{-1}$). Напротив, для монокристаллического арсенида галлия такая зависимость наблюдается. Она была получена из экспериментальных данных (РИМ и АС) и с использованием расчетов по выражению (4). Результаты показаны на рис. 2.

Важно отметить, что полученные нами константы возрастают во всех исследованном интервале температур, хотя в некоторых работах наблюдается спад вероятностей химической (гетерогенной рекомбинации) атомов (радикалов) с увеличением температуры [8-10]. Данный факт объясняется условиями проведения эксперимента. Так, в большинстве случаев методика определения вероятностей гетерогенных процессов предусматривает проведение исследований в зоне послесвечения разряда. При таких условиях с увеличением температуры на поверхности образцов образуются продукты взаимодействия (например, хлориды в случае использования хлора или хлорсодержащих плазмообразующих сред). В наших же экспериментах образец располагался в зоне положительного столба тлеющего разряда пониженного давления и, соответственно, очищался потоками ионов, интенсивно бомбардирующий поверхность GaAs. Но и в нашем эксперименте мы фиксировали образование продуктов на поверхности обрабатываемого образца (летучесть хлоридов галлия не одинакова при различных температурах). С целью



предотвращения влияния продуктов плазмохимического взаимодействия GaAs с хлором образцы в каждой партии экспериментов подвергались многоступенчатой очистке, заключающейся в их дисперсионной отмывке в дистиллированной воде и последовательной обработке в ортоксилоне и ацетоне с последующей сушкой при температуре 45-65 °С.

Такой подход позволил нам определять константы скоростей процессов непосредственно для чистых поверхностей GaAs, что, как нам кажется, является более актуальным для целей обработки материала на микро- и наноуровнях.

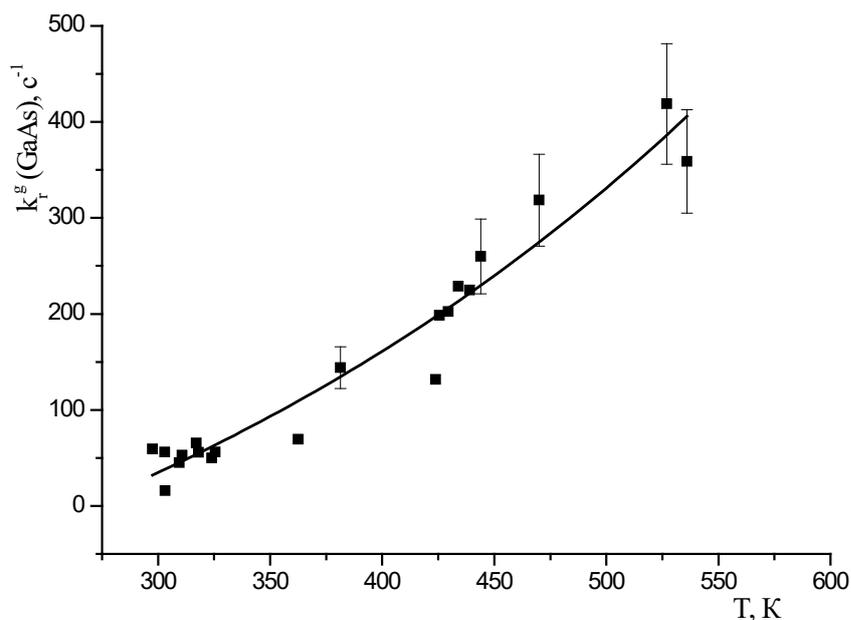


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия

Данные рис. 2 соответствуют величинам констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на GaAs с учетом частичной загрузки реактора исследуемыми образцами. Но детальное рассмотрение кинетической схемы процесса позволило нам сделать предположение, что эти данные могут быть несколько завышенными. Действительно, методика РИМ совместно с АС не учитывает тот факт, что изменение концентрации молекул хлора может происходить не только за счет процессов 7 и 9 (гетерогенная рекомбинация) и за счет процесса 11 (взаимодействия Cl_2 с GaAs). Напрямую разделить эти процессы в рамках РИМ нельзя, поэтому было предложено следующее решение данной задачи. Мы создали такие условия в разряде, при которых во время горения разряда практически весь молекулярный хлор диссоциировал с образованием атомов. Такие условия могут быть достигнуты за счет введения в зону разряда кислорода. Так, в [11] было показано, что степень диссоциации Cl_2 в смеси хлора с кислородом в равных соотношениях за счет изменения электрофизических параметров плазмы возрастает до 95%. Таким образом, в плазме смеси хлора с кислородом процесс 11 не будет влиять на получаемые абсолютные значения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы. На рис. 3 приведены эти данные.

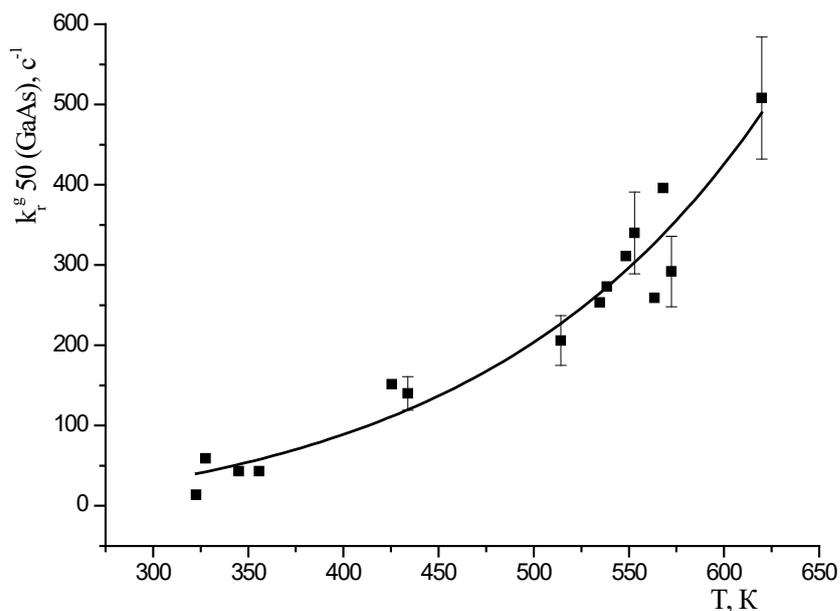


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в смеси хлора и кислорода в соотношении 50% Cl_2 и 50% O_2 в составе плазмообразующей смеси

Сравнения результатов, показанных на рис. 3 и 4, дают основание утверждать, что температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в плазме смеси хлора с кислородом дают более точные данные в отношении процесса 9. Именно эти данные были взяты для определения константы скорости химического взаимодействия GaAs с атомарным хлором. Как было сказано ранее, для этих целей использовалась РИМ совместно с ЭС, так как данная разновидность импульсной методики чувствительна только к изменению концентрации атомарного хлора.

Отметим также, что для получения спектральных кинетических зависимостей процессов химического взаимодействия атомов хлора с GaAs использовался подход с накоплением полезного сигнала с целью снижения соотношения сигнал/шум.

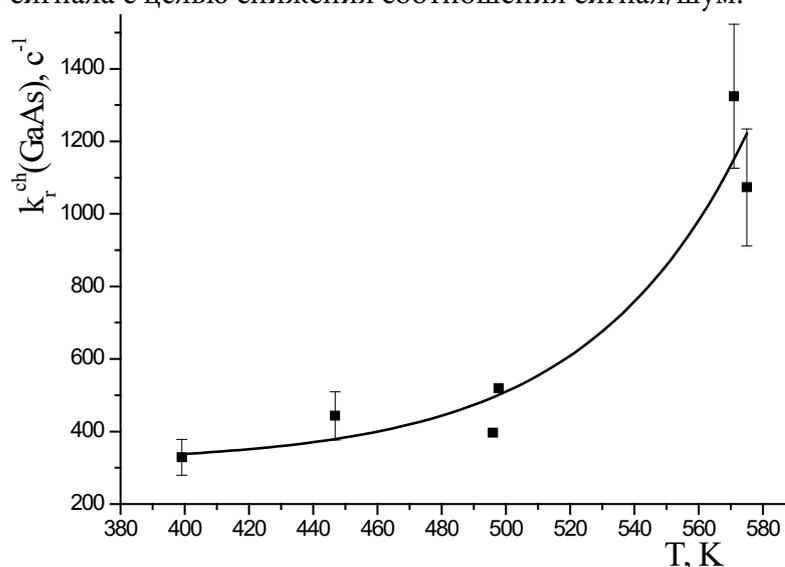


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с арсенидом галлия



Заключение и рекомендации по использованию результатов

В работе количественно оценены процессы, протекающие в плазме хлора при обработке арсенида галлия. Независимо получены константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации (гибели) атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы и химического взаимодействия атомарного хлора с GaAs. Данные получены из результатов независимых экспериментов, а обрабатываемые образцы располагались непосредственно в зоне плазмы. Такой подход позволил получить экспериментальные данные для поверхностей образцов, не загрязненных продуктами взаимодействия арсенида галлия с хлором. Результаты работы могут найти применение при составлении технологических маршрутов с использованием плазмохимической обработки арсенида галлия и для целей составления математических моделей, как правило, предвещающих дорогостоящие эксперименты с образцами, в состав которых входят редкоземельные элементы.

Литература

1. Zhang B., Wang D., Tang J., Wang X., Wei Z., Nie Z., Wang B., Zhang J., Xing G., Zhang W. Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. N 44. P. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
2. Galiev G.B., Klimov E.A., Pushkarev S.S., Klochkov A.N., Zaitsev A.A. Study of the surface morphology, electrophysical characteristics, and photoluminescence spectra of GaAs epitaxial films on GaAs (110) substrates. *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. N 7. P. 877-884. DOI: 10.21883/OS.2020.07.49556.18-20.
3. Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде. *Нанотехника*. 2011. № 1 (25). С. 69-71.
4. Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetstov V.I. Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen. *High Energy Chemistry*. 1998. V. 32. N 2. P. 123-126.
5. Pivovarenok S.A., Murin D.B., Sitanov D.V. Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium. *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50. N 1. С. 39-44. DOI: 10.31857/S0544126920060095.
6. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma. *Plasma Physics Reports*. 2018. V. 44. N 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
7. Curley G.A., Gatilova L., Guilet S., Bouchoule S., Gogna G.S., Sirse N., Karkari S., Booth J.P. Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etcher derived from time-resolved electron density and optical emission measurements. *J. Vac. Sci. Technol.* 2010. V. 28. N 2. P. 360-372. DOI: 10.1116/1.3330766.
8. Luc Stafford, Joydeep Guha, Rohit Khare, Stefano Mattei, Olivier Boudreault, Boris Clain, Vincent M. Donnelly. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas. *Pure Appl. Chem*. 2010. V. 82. N. 6. P. 1301-1315. DOI:10.1351/PAC-CON-09-11-02.
9. Rhallabi A., Chanson R., Landesman J.-P., Cardinaud C., Fernandez M.-C. Atomic scale study of INP etching by Cl₂-Ar ICP plasma discharge. *The European Physical Journal. Applied Physics*. 2011. V. 53. N 3. P. 33606.
10. Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.Ho., Snegirev D.G. Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture. *ChemChemTech*. 2019. V. 62. N 7. P. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
11. Skorodumov A.E., Sitanov D.V., Svetstov V.I. Use of optical emission spectroscopy for determining the number concentration of chlorine atoms in a chlorine-oxygen plasma. *High Energy Chemistry*. 2000. V. 34. N 5. P. 331-333. DOI: 10.1007/BF02762688.

Поступила в редакцию 28.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021