

ПЛАЗМЕННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

С.В. Дудин

Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина
Украина

Поступила в редакцию 15.06.2006

Отработаны технологические режимы анизотропного травления многослойных структур на базе GaN для нужд современной оптоэлектроники с использованием комбинированного индукционно-емкостного разряда в смеси метана с водородом. Получена скорость травления до 100 нм/мин и селективность относительно SiO₂ на уровне 6:1, что демонстрирует пригодность данной технологии для использования в производстве белых светодиодов. Травление проводится без использования агрессивных соединений, которые содержат хлор и фтор.

В течение последнего десятилетия полупроводниковые материалы класса A₃B₅, в частности, полупроводники на основе нитридов металлов третьей группы получили широкое распространение и теперь играют одну из основных ролей в широком диапазоне современных полупроводниковых устройств. Это семейство, состоящее из соединений InN, GaN, AlN и их комбинаций, теперь массово применяется в светодиодах, которые испускают свет от ультрафиолетового до желтого и в синих лазерах. Кроме широкого применения в оптоэлектронике нитридные полупроводники также используются в высокочастотных, высокотемпературных и мощных микроэлектронных устройствах.

Однако, как следствие многих из свойств, которые делают нитридные полупроводники привлекательными в вышеупомянутых электронных и оптоэлектронных применениях, они оказались материалами, сложными для травления. Высокая химическая инертность и очень прочные связи в кристаллической решетке являются отличительными признаками нитридов элементов третьей группы в сравнении с другими полупроводниками. Энергии связи для GaN, InN и AlN составляют 8,92 эВ/атом, 7,72 эВ/атом и 11,52 эВ/атом, соответственно. Неудивительно, что условия травления нитридов значительно отличают их от кремния, арсенида галлия и фосфида индия, полупроводников с хорошо изученными процессами травления. Поэтому для разработки эффективных механизмов травления нитридов необходимы обширные научные исследования. Ниже кратко представлены некоторые результаты предыдущих исследований.

Вследствие ограниченных возможностей жидкостного травления нитридных полупроводников [1] основные усилия технологов

были направлены на разработку методов “сухого” плазменного травления. Основным методом, применяемым для “сухого” травления GaN, является реактивное ионно-плазменное травление (РИПТ). Для образования плазмы используются высокочастотные разряды емкостного [2], индукционного [3], магнетронного [4] типов, а также СВЧ разряд с электронно-циклотронным резонансом [2].

Одним из основных вопросов при выборе метода травления и рабочего газа является наличие летучих продуктов реакции между травителем и обрабатываемым веществом. В таблице 1 представлены температуры кипения различных соединений алюминия, галлия, индия и азота, входящих в структуру светодиода, которая подвергалась травлению в настоящей работе. Анализ этой таблицы показывает, что наиболее перспективными травителями нитрида галлия являются хлор- и метилсодержащие газы.

Таблица 1
Температуры кипения различных соединений алюминия, галлия, индия и азота

Продукт травления	Температура кипения (°C)
AlCl ₃	183
AlF ₃	-
AlI ₃	360
AlBr ₃	263
(CH ₃) ₃ Al	126
GaCl ₃	201
GaF ₃	1000
GaI ₃	сублимирует 345
GaBr ₃	279
(CH ₃) ₃ Ga	55.7
InCl ₃	600
InF ₃	>1200
InI ₃	-
InBr ₃	сублимирует
(CH ₃) ₃ In	134
NCl ₃	<71
NF ₃	-129
NBr ₃	-
NI ₃	взрывается
NH ₃	-33
N ₂	-196
(CH ₃) ₃ N	-33

Результаты экспериментальных исследований по травлению GaN в режиме РИПТ на базе ВЧ емкостного разряда и СВЧ разряда с использованием ЭЦР представлены в работе [2]. В качестве реагента использовались смеси газов $Ar/H_2/Cl_2/CH_4$. Образец для травления представлял собой сапфировую пластину, покрытую слоем GaN толщиной 3-6 мкм. Напряжение смещения на подложке составляло порядка -450 В, давление смеси газов составляло 20 мТорр, ВЧ мощность – 150 Вт. Скорость травления составила порядка 160 нм/мин.

В работе [4] описаны результаты экспериментальных исследований по травлению нитрида галлия в плазме, возбуждаемой ЭЦР с ВЧ смещением на подложку. Для травления использовались смеси газов Cl_2/Ar и $CH_4/H_2/Ar$. Травление хлорсодержащей смесью проходило со скоростью до 700 нм/мин. Скорость травления на смеси $CH_4/H_2/Ar$ была значительно меньше и составила порядка 200 нм/мин. Давление в камере находилось в интервале 1-3 мТорр, где, по утверждению авторов, скорость травления максимальна. ВЧ мощность, расходуемая на процессы плазмообразования, изменялась от 50 Вт до 1000 Вт. Мощность ВЧ смещения на электроде варьировалась от 50 Вт до 450 Вт. Сравнивая результаты рассмотренных работ, можно сделать вывод, что уменьшение давления газовой смеси до оптимального значения обеспечивает увеличение скорости травления в несколько раз.

Фундаментальным исследованием травления GaN посвящена работа [5]. Рассмотрено влияние на процесс травления энергии и массы ионов, плотности плазмы. Сделан вывод, что для того, чтобы обеспечить приемлемые скорости травления, энергия ионов в режиме РИПТ должна быть от 100 до 350 эВ. Дальнейшее увеличение энергии ионов слабо влияет на скорость травления. Также в работе отмечено, что необходимым условием эффективного травления является наличие достаточно плотной плазмы, для получения которой широко используются индукционный разряд и разряд на базе ЭЦР.

Травлению нитрида галлия на базе индукционного разряда посвящена работа [6]. Индукционный разряд, позволяющий создавать плотную плазму, в сочетании с ионной бомбардировкой обеспечивает хорошие результаты по травлению GaN в газовой смеси $CH_4/H_2/Ar$. Селективность травления маски из InN составляла величину порядка 6. Определены оптимальные параметры

травления: мощность ВЧ смещения на подложку, ВЧ мощность для поддержания индукционного разряда.

В таблицах 2, 3 [1] собрано большинство известных к настоящему времени результатов по травлению нитридов галлия, алюминия и индия. В результате анализа этих результатов были сделаны следующие выводы:

в качестве газа-травителя целесообразно использовать хлор- или метилсодержащие газы; для достижения приемлемой скорости травления необходимо использовать разряды с высокой плотностью плазмы (индукционный разряд, разряд с ЭЦР), применение ВЧ разряда емкостного типа нецелесообразно;

для разрыва достаточно прочной связи в кристаллической решетке нитрида галлия необходима бомбардировка ионами высоких энергий (как минимум 200 – 300 эВ);

для достижения высокой скорости травления рабочее давление должно быть достаточно низким (1 – 3 мТорр).

Таблица 2

Результаты по травлению нитридов галлия, алюминия и индия в ВЧ разряде емкостного типа

Газовая смесь	Напряжение или мощность	Скорость травления [Å/мин]	Материал маски
CHF_3	100-500W	50-200(GaN)	Shipley1813
C_2ClF_5	100-500W	50-200(GaN)	Shipley1813
BCl_3	0.3-0.9 W/cm ²	150-730(AlGaIn)	Ni
$SiCl_4/SiF_4$	-400 V	500 (GaN)	
Cl_2/Ar	450 W	2800 (GaN) 200 (AlN) 200 (InN)	Resist
$CH_4/H_2/Ar$	450W	400 (GaN) 350 (AlN) 300 (InN)	Resist
$HBr/H_2/Ar$	-400V	400-600 (GaN)	AZ5214, Ni/SiO ₂

Целью настоящей работы была разработка технологии травления многослойной гетероструктуры на основе GaN. Такая задача возникает при изготовлении сверхярких белых светодиодов, которые являются одними из наиболее перспективных источников света в связи с высокими КПД и сроком службы. На сегодняшний день в технологически развитых государствах ставится цель замены традиционных источников света светодиодами, в связи с чем совершенствование технологии изготовления последних является чрезвычайно актуальным.

Основными требованиями при травлении меза-структур для светодиодов являются: высокая скорость травления, высокая анизотропия и гладкие стенки профиля травления, возможность травления всех слоев

Результаты по травлению нитридов галлия, алюминия и индия в разрядах с высокой плотностью плазмы (ICP – ВЧ разряд индукционного типа, ECR – СВЧ разряд с электронным циклотронным резонансом, MERIE – магнетронный разряд)

Газовая смесь	Тип разряда	Скорость травления [Å/мин]	Мощность	Напряжение смещения, В
BCl ₃	MERIE	3500(GaN)	0.5W/cm ²	-75
SiCl ₄	ECR	960(GaN)	300W	-280
Cl ₂	ICP	4000(GaN) 2000(AIN) 2200(InN)	500W	-250
Cl ₂	ICP	1200(GaN) 200(AIN) 4800(InN)	1500W 1500W 1000W	-100
BCl ₃	ICP	3000(GaN) 2200(AIN) 2600(InN)	500W	-250
Cl ₂ /BCl ₃	ICP	8500(GaN)	600W	-120
Cl ₂ /CH ₄ /H ₂	ECR	2340(GaN) 960(AIN) 2300(InN)	850W (170°C)	-180
HI/H ₂	ECR	1100(GaN) 1250(AIN) 1000(InN)	1000W	-150
HBr/H ₂	ECR	900(GaN) 700(AIN) 200(InN)	1000W	-150
ICl	ECR	13000(GaN) 7000(AIN) 11500(InN)	1000W	-275
CCl ₂ F ₂	ECR	300(GaN) 90(AIN) 90(InN)	200W	-250
CH ₄ /H ₂	ECR	75(GaN) 25(AIN) 100(InN)	200W	-300
CH ₄ /H ₂	ICP	1250(GaN) 200(AIN) 1250(InN)	500W	-225

многослойной эпитаксиальной структуры в одном процессе.

Как было сказано выше, для достижения приемлемых скоростей травления нитрида галлия необходимо использовать разряды с плотной плазмой. В связи с этим, эксперименты проводились на установке с реактором плазмохимического и реактивного ионно-

плазменного травления, построенном на базе комбинированного индукционно-емкостного разряда [7-10]. Принципиальная схема плазмохимического реактора изображена на рис. 1.

Газоразрядная камера с металлическими стенками имела радиус $R = 7$ см и высоту $L = 6$ см. Крышка камеры из термостойкого

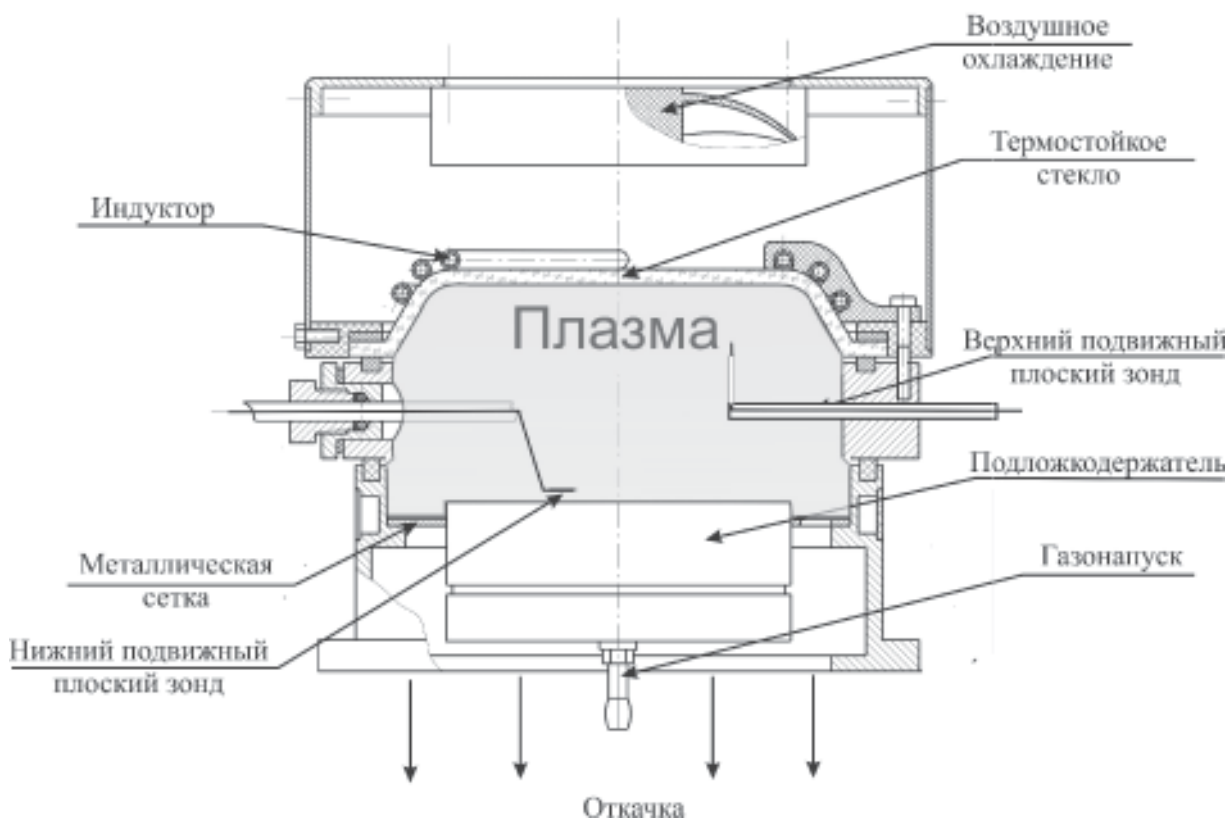


Рис. 1. Принципиальная схема плазмохимического реактора.

стекла и индуктор охлаждались потоком воздуха с помощью вентилятора. Рабочий объем откачивался турбомолекулярным насосом до остаточного давления порядка 10^{-5} Торр. Рабочее давление было в пределах от $8 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} Торр.

Высокочастотная энергия вводилась в плазму при помощи трехвиткового индуктора, который через согласующее устройство был подключен к ВЧ генератору с рабочей частотой 13,56 МГц. Подводимая ВЧ мощность изменялась в диапазоне 50...500 Вт. ВЧ мощность на охлаждаемый проточной водой подложкодержатель подавалась от того же генератора, что и на индуктор, при этом использовалось дополнительное согласующее устройство с переменной индуктивностью, что позволяло плавно регулировать ВЧ смещение на подложкодержатель.

Выбор рабочего газа был обусловлен следующими соображениями. Как показал анализ приведенных выше литературных данных, скорость травления при использовании фторсодержащих газов очень низка, поскольку фтор не образует с галлием летучих соединений. Наибольшие скорости травления достигаются при использовании хлорсодержащих газов, однако в данном случае материалом маски являлся диоксид кремния, который хорошо травится атомами

хлора, и получить необходимую селективность травления практически невозможно. Кроме того, высокая агрессивность хлорсодержащих газов и продуктов реакции предъявляет повышенные требования к химической стойкости оборудования и существенно снижает его ресурс.

В связи с этим в качестве травителя были выбраны смеси на основе метана CH_4 . Согласно литературным данным, при использовании метана в ИСП с подачей ВЧ потенциала на подложкодержатель достигается скорость травления 50 – 150 нм/мин, что является вполне приемлемым, поскольку для нашей задачи означает время травления 5 – 10 минут. Наибольшая скорость травления достигается при давлении в камере 1 – 3 мТорр и потенциале электрода-подложкодержателя 200 – 300 В. Из этих соображений и выбирались режимы травления в описанных ниже технологических процессах.

Давление в камере составляло 3 - 6 мТорр, автосмещение подложки – порядка 250В. Необходимо отметить, что выбранное давление находится в диапазоне наиболее эффективного плазмообразования, т.е. максимума зависимости плотности ионного тока из плазмы от давления. В таблице 4 приведены параметры наиболее характерных режимов травления.

Параметры режимов травления GaN

Процес с №	Реагент	Давление в камере, Торр	Подводи мая мощност ь, Вт	Напряже ние на индукто ре, кВ	Постоянн ый потенциа л подложко держател я	Остаточн ое давление , Торр	Время травлен ия, мин	Скорос ть травлен ия, нм/мин
1	CH ₄ + H ₂	3*10 ⁻³	150	1,45	-240 В	2*10 ⁻⁵	15мин	20
2	CH ₄	6*10 ⁻³	200	1,05	-300 В	2*10 ⁻⁵	15 мин	50
3	CH ₄	3*10 ⁻³	300	1,50	-220 В	4*10 ⁻⁵	20 мин	100

Исходными образцами для травления были многослойные эпитаксиальные структуры, выращенные на сапфировых подложках толщиной 430 мкм. Структура содержала следующие основные слои:

p-GaN (Mg) – 0.12 мкм,
p-AlGaN (Mg) – 0.03 мкм,
 InGaN/GaN МКЯ,
n-GaN (Si) – 3 мкм.

Сверху на пластинах была нанесена маска из диоксида кремния толщиной 0.15 мкм. Форма и размеры элементов маски видны на рис. 2. На рис. 3 представлено поперечное сечение структуры, которую необходимо получить в результате травления. Необходимая глубина травления составляет 0.5 мкм.

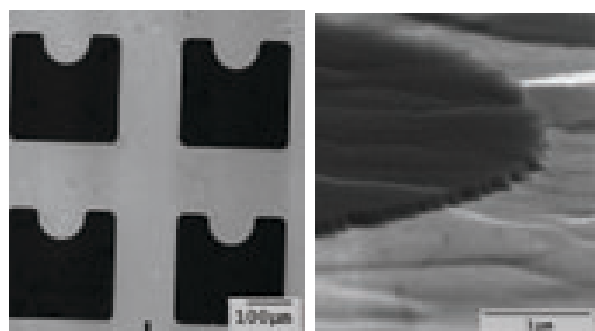


Рис. 2. Форма и размеры элементов маски на поверхности нитрида галлия.

Результаты травления в режиме № 1 представлены на рис. 4. Изображения получены при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-840. Скорость травления оказалась небольшой и составила 20 нм/мин. Глубина травления порядка 300 нм. Стенки протравленной структуры не вертикальные с углом наклона 60 – 70 градусов, что обусловлено, по-видимому, эрозией в течение процесса краев маски, имеющих меньшую толщину, чем основная часть.

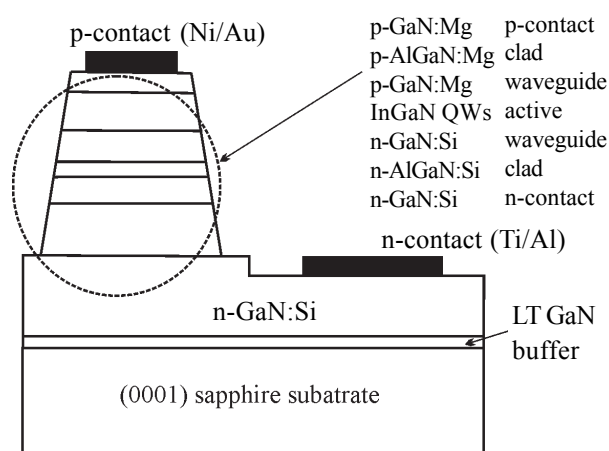


Рис. 3. Поперечное сечение структуры, которую необходимо получить в результате травления.

Для повышения скорости травления в режиме № 2 была увеличена ВЧ мощность, вводимая в индукционный разряд, и повышена величина потенциала автосмещения подложки. Полученные в этом режиме результаты представлены на рис. 5, где можно увидеть как протравленную ступеньку в верхней части рисунка, так и слой непротравленного GaN на сколе пластины в нижней его части. Селективность травления GaN по отношению к SiO₂ оказалась порядка 6:1. Скорость травления повысилась до 50 нм/мин. Протравленная поверхность достаточно гладкая, без дефектов, несмотря на интенсивную ионную бомбардировку.

В третьем режиме была повышена ВЧ мощность, вводимая в разряд, что привело к увеличению скорости травления до 100 нм/мин, однако при этом произошло резкое уменьшение селективности, маска была стравлена полностью. Кроме того, вследствие большой плотности энергии произошел сильный перегрев образца.

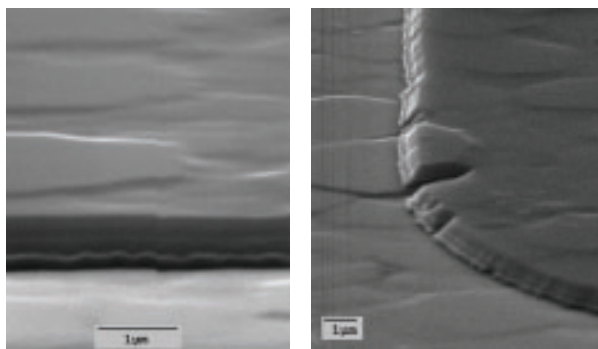


Рис. 4. Результат травления GaN в режиме №1.

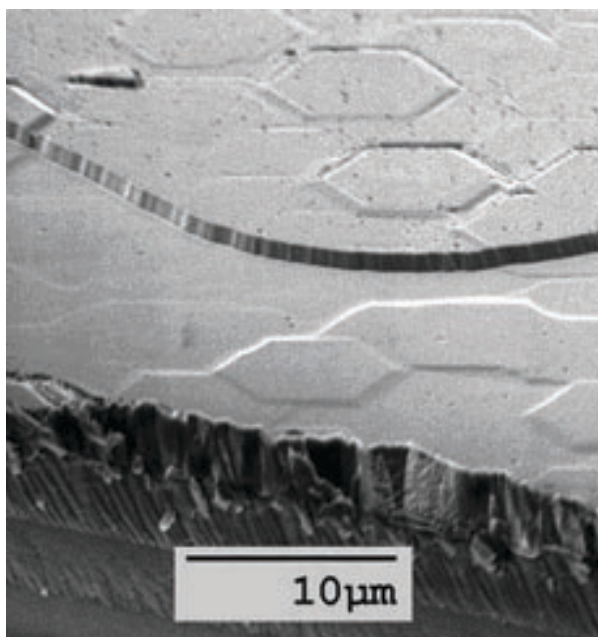


Рис. 5. Результат травления GaN в режиме №2.

Анализ полученных результатов показывает, что оптимальным является режим №2, в нем приемлемая скорость травления сочетается с достаточной селективностью, и высоким качеством протравленной поверхности.

Отметим, что на всех рисунках видна неидеальность исходных эпитаксиальных структур, в частности, наличие шестигранных кристаллов, которые образуются при эпитаксиальном выращивании слоев нитрида галлия толщиной менее 3 мкм на сапфировой подложке. Несомненно, этот факт необходимо учитывать на всех стадиях разработки и тестирования оптоэлектронных приборов. В частности, при травлении было неоднократно отмечено снижение качества маски и повышенная скорость травления на границах кристаллов.

Таким образом, в настоящей работе отработаны технологические режимы анизотропного травления многослойных структур на базе GaN для нужд современной опто-

электроники с использованием комбинированного индукционно-емкостного разряда в смеси метана с водородом. Получена скорость травления до 100 нм/мин. и селективность относительно SiO₂ на уровне 6:1, что демонстрирует пригодность данной технологии для использования в производстве белых светодиодов. Травление проводится без использования агрессивных соединений, которые содержат хлор и фтор.

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленной политики Украины (договор № 92373/60).

ЛИТЕРАТУРА

1. Charles R. Eddy, Etch processing of III-V nitrides, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G10.5 (1999)
2. Gethard Franz, Franz Rinner, Reactive ion etching of GaN and GaAs: radially uniform processes for rectangular, smooth sidewalls. J. Vac. Sci. Technol. Jan/Feb 1999
3. C.B. Vartuli, J.W. Lee et al. ICP dry etching of III-V nitrides. OSTI, 1997
4. S.J. Pearton, C.B. Vartuli et al. Plasma chemistries for dry etching GaN, AlN, InGaN and InAlN. OSTI, 1996
5. S.J. Pearton, R. J. Shul and Fan Ren A Review of Dry Etching of GaN and Related Materials MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5, 11 (2000).
6. Hyun Cho, Y.B. Hahn, D.C. Hays et al, Inductively Coupled Plasma Etching Of III-Nitrides In Cl₂/Xe, Cl₂/Ar and Cl₂/He. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G6.56(1999)
7. Фареник В.И., Зыков А.В., Будянский А.М. Патент РФ № 1570549 от 28.06.1993. Патент України № 2426 від 15.02.1994.
8. I. Denysenko, S. Dudin, A. Zykov et al, Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources. *Physics of Plasmas*, vol. 9, no.11, pp. 4767-4775, Nov. 2002.
9. A.V. Gapon, A.N. Dahov, S.V. Dudin, A.V. Zykov, N.A. Azarenkov, 2D fluid model for interactive development of ICP technological tools. 11th International conference-school on plasma physics and controlled fusion. Alushta, Ukraine. 2006.
10. S.V. Dudin, A.V. Zykov, A.N. Dahov, V.I. Farenik. Experimental research of ICP reactor for plasma-chemical etching. 11th International conference-school on plasma physics and controlled fusion. Alushta, Ukraine. 2006.

**ПЛАЗМОВЕ ТРАВЛІННЯ
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ НІТРИДУ
ГАЛІЯ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ
ОПТОЕЛЕКТРОННИХ ПРИСТРОЇВ**

С.В. Дудін

Відпрацьовано технологічні режими анізотропного травління багат шарових структур на базі GaN для потреб сучасної оптоелектроніки з використанням комбінованого індукційно-ємнісного розряду в суміші метану з воднем. Отримано швидкість травління до 100 нм/хв і селективність відносно SiO₂ на рівні 6:1, що демонструє придатність даної технології для використання у виробництві білих світлодіодів. Травління проводиться без використання агресивних сполук, які містять хлор і фтор.

**PLASMA ETCHING OF GALLIUM
NITRIDE BASED HETEROSTRUCTURES
IN PRODUCTION OF
OPTOELECTRONIC DEVICES**

S.V. Dudin

Technological regimes of anisotropic etching of multilayer GaN-based structures for needs of modern optoelectronics have been developed with use of combined ICP reactor with RF bias in methane-hydrogen mixture. Etch rate up to 100 nanometers/mines have been reached along with selectivity of 6:1 against SiO₂, that shows suitability of the given technology for use in manufacture of white light-emitting diodes. Etching is carried out without use of aggressive gases containing chlorine and a fluorine.