

# УМОВИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ GaAs ДЛЯ МІКРО- ТА НАНОРОЗМІРНИХ ПРИСТРОЇВ

Вінницький національний технічний університет

## **Анотація.**

*Виготовлення напівпровідникових пристроїв III-V вимагає ефективного травлення з високим співвідношенням сторін. Постійний розвиток нових методів травлення необхідний через зростаючий попит на різноманітні геометрії та розміри виробів. У нашому аналізі ми пропонуємо розглянути універсальний метод виготовлення мікро- та нанопідкладок GaAs, використовуючи систему індуктивного іонного травлення з реактивною плазмою (ICP-RIE) та п'ять рецептів при 25°C з високою селективністю. Розглянутий метод дозволяє швидко травити GaAs з високою якістю та зберегти властивості маски. Ми надаємо детальні інструкції та результати валідації для трьох різних геометрій пристроїв (гребні, циліндри та наностовпи). Ці результати мають потенціал для різноманітних застосувань у мікро- та нанотехнологіях, і їх можна успішно впроваджувати за допомогою комерційного інструменту ICP-RIE з двома камерами для металевих та фоторезистних масок.*

**Ключові слова:** травлення з високим співвідношенням сторін, підкладки GaAs, система індуктивного іонного травлення з реактивною плазмою (ICP-RIE).

## **Abstract.**

Fabrication of III-V semiconductor devices requires efficient etching with a high aspect ratio. The constant development of new etching methods is necessary due to the growing demand for various geometries and sizes of products. In our analysis, we propose to consider a universal method of fabricating GaAs micro- and nano-substrates using an inductively coupled plasma ion etching (ICP-RIE) system and five recipes at 25°C with high selectivity. The considered method allows fast etching of GaAs with high quality and preserves the properties of the mask. We provide detailed instructions and validation results for three different device geometries (combs, cylinders, and nanopillars). These results have potential for a variety of applications in micro- and nanotechnology and can be successfully implemented using a commercial dual-chamber ICP-RIE tool for metal and photoresist masks.

**Keywords:** high aspect ratio etching, GaAs substrates, inductively coupled plasma ion etching (ICP-RIE) system.

## **Вступ**

Напівпровідники III-V мають високу рухливість електронів і високу швидкість порівняно з кремнієм, що робить їх привабливими для високопродуктивних застосувань поза областю оптоелектроніки. Однак методи обробки матеріалів III-V є складними і потребують подальшого вдосконалення. Особливий інтерес стосується технік плазмового травлення матеріалів III-V для електронних та фотонних застосувань. Технологія травлення ICP-RIE використовує низький тиск і відзначається високою анізотропією та швидкістю порівняно з традиційним реактивно-іонним травленням (RIE). Маски для травлення матеріалів III-V складаються з різних матеріалів, іноді призначених для хімічних процесів хлору. Однак досить мало відомостей про їхню надійність та їх вплив на процес виготовлення мікро- та наносполук III-V. Розуміння поведінки кожної маски у взаємодії з плазмою є дуже важливим, і інформація про швидкість травлення та селективність для кожної маски покращує процес виробництва. Також важливо враховувати розмір маски при перенесенні з мікромасштабу на нанорозмір. Для покращення анізотропії на мікрометровому рівні додають інертні гази, такі як аргон, до газової суміші  $Cl_2$  і  $BCl_3$  на підкладці GaAs/AlGaAs. На нанометровому рівні для захисту бічних стінок та покращення селективності використовують газ  $N_2$  разом із плазмою  $BCl_3/Cl_2/Ar$ . Присутність газу  $N_2$  також покращує селективність, очищає поверхні та забезпечує високу анізотропію в різних масштабах.

## Аналіз

### 1.1 Мікромасштаб

Багато факторів впливають на процес травлення, такі як швидкість травлення, використання матеріалів масок, вибірковість і жорсткість поверхні. У дослідженні Kovacs та ін.[6] надається загальний огляд властивостей різних реактивів, які впливають на важливі параметри процесу травлення. Вони також розглядають підходи до вибору матеріалів масок для цих процесів травлення. У дослідженні виготовляли мікро- та наноструктури, застосовуючи метод "зверху вниз" з використанням органічних або неорганічних масок. Цей підхід включав в себе літографічні методи, осадження металу і сухе травлення, що дозволило нам здійснити точний контроль над щільністю, діаметрами, відстанями і розташуванням структур. Блок-схема процесу зображена на рис.1, де використовувався фоторезист AZ4562 товщиною 6 мкм як органічний маскуючий матеріал для створення малюнка та передачі тестової геометрії на пластиночки GaAs у мікромасштабі. Після цього пластиночки розбивали на різні зразки і поділяли їх на невеликі партії розміром 1 см<sup>2</sup> для проведення різних досліджень. Після процесу травлення кожний зразок розбивали перпендикулярно до осі траншей для аналізу їхнього профілю. У відмінну від класичного плазмового травлення Cl<sub>2</sub> на GaAs, де відбувається травлення з підрізом, додавання BCl<sub>3</sub> до Cl<sub>2</sub> сприяє отриманню вертикальних бічних стінок завдяки пасивації бічних стінок за рахунок утворення полімеру B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, як повідомлено в роботі Franz та ін.[7]. Додавання BCl<sub>3</sub> значно збільшує швидкість травлення, оскільки це сприяє утворенню іонів хлору відповідно до наступного рівняння:



Таблиця 1. Типові параметри різних процесів травлення, які використовуються в цьому дослідженні з потужністю котушки: потужність валика встановлена на 8:1. [5]

Gas Flow rate (sccm)						
Recipe	P (mTorr)	BCl <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
T1	10	6	15	2.5	5	3
T2	10	20	50	2.5	5	3
T3	20	20	50	2.5	5	5
T4	30	20	50	2.5	5	3
T5	30	20	50	2.5	5	5

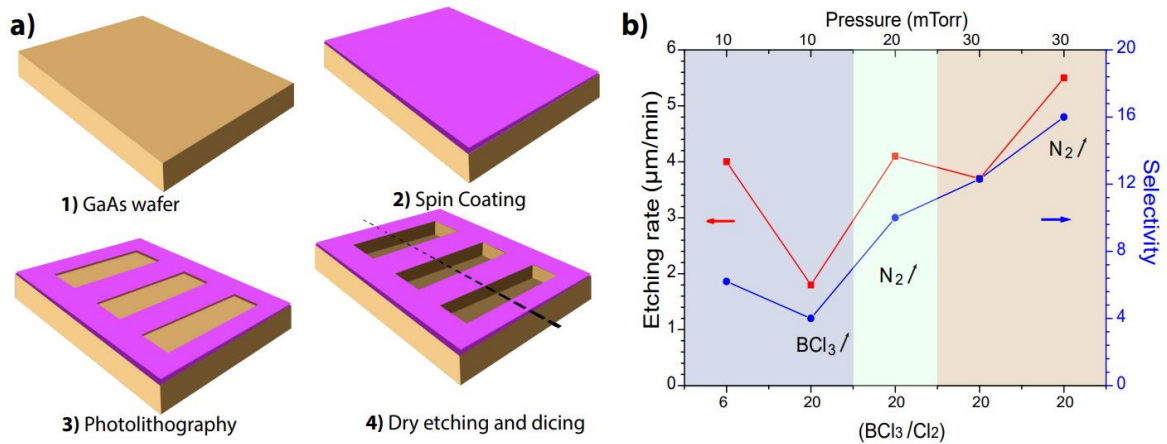


Рисунок 1. а) Блок-схема процесу виготовлення жолобів GaAs і (b) швидкість травлення GaAs і селективність резисту як функція газового співвідношення BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> з Табл.1

Pearton та ін.[4] провели широке дослідження впливу невеликого додавання інертного газу  $N_2$  до хімікатів  $BCl_3/Cl_2$  з метою захисту бічних стінок при використанні УФ-маски фоторезисту. Інші дослідження підтверджують, що ці виправлені хімічні речовини дозволяють отримати прямі та гладкі бічні стінки і на інших підкладках, таких як InP та GaN [3]. Крім того, попередні роботи, що стосуються гетероструктури GaAs/AlGaAs, свідчать про те, що додавання газу Ar до суміші  $BCl_3/Cl_2/N_2$  може покращити контроль над анізотропією [3, 4, 5]. На рис.1b показано, що швидкість травлення (червона крива) зростає поступово від 1,8 мкм/год до 5,5 мкм/год зі збільшенням тиску від 10 мТорр (рецепт T2) до 30 мТорр (рецепт T5). Збільшення швидкості травлення при вищому тиску пояснюється збільшенням концентрації активних форм хлору, що підвищує ефективність травлення хімічних компонентів. Збільшення тиску може також поліпшити вибірковість (блакитна крива) маски фоторезисту порівняно із зниженням тиску.

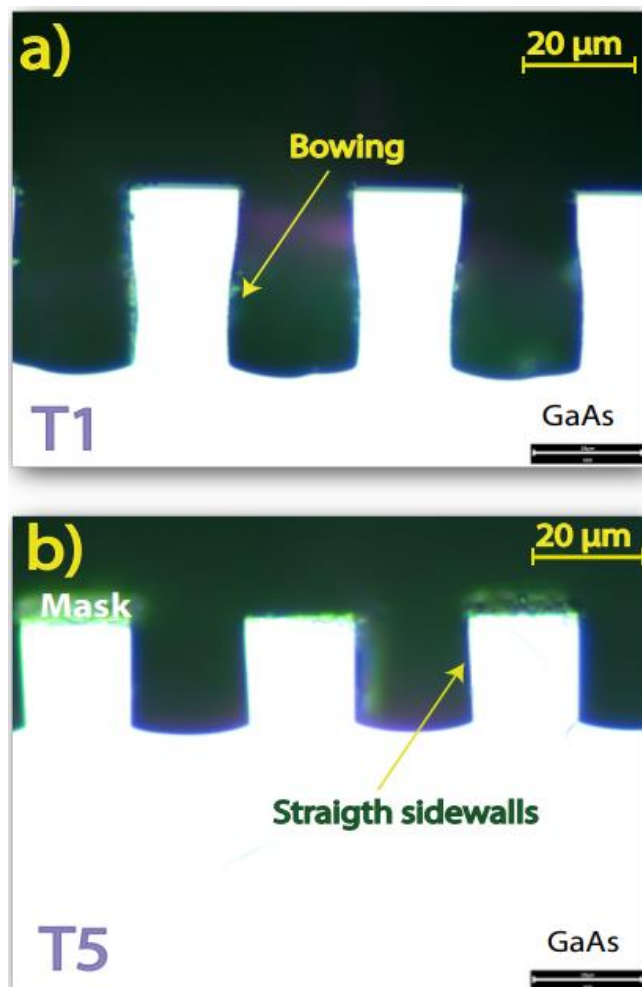


Рисунок 2. Поперечний переріз траншей, отриманий для двох рецептів процесу: (a) T1 і (b) T5. Профілі були витравлені при різних тисках 10 мТорр і 30 мТорр, див. відповідний рецепт у Табл.1 та на рис.1(b)

Фоторезистні маски пропонують простий одноетапний процес з високою вибірковістю. Наприклад, в умовах тиску близько 10 мТорр вибірковість складає близько 4:1, а при 30 мТорр - приблизно 16:1. Це дозволяє використовувати тонший шар фоторезисту на підкладці GaAs, що полегшує нанесення візерунків за допомогою фотолітографії, особливо на масках з малими отворами. Для мікросистем слід уникати декількох додаткових дефектів профілю травлення, таких як викривлення, виїмки, мікротраншеї та неплоскі нижні поверхні. На рис.2 показано поперечний переріз траншей, отриманих для різних рецептів процесу (табл.1). На рис.2а видно, що ефект викривлення є чутливим до розміру отвору маски і покращується для найбільших

отворів маски при співвідношенні газової суміші  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  близько 20. Однак при підвищенні тиску до 30 мТорр (рецепт Т4) спостерігається погіршення пасивації бічних стінок та ефекти прогину. Цю проблему можна обмежити, збільшуючи швидкість потоку газу  $\text{N}_2$  (рецепт Т5), як показано на рис.2б. Рецепт Т5 при тиску 30 мТорр, із співвідношенням  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2$  20:1 та додаванням  $5 \text{ см}^3$  газу  $\text{N}_2$ , підходить для виготовлення мікропристроїв, які вимагають високого співвідношення сторін та контролю профілю, оскільки цей рецепт має низький ефект вигину бічних стінок. Цей рецепт також має перевагу у високій швидкості травлення та вибірковості на резистних масках. Загалом, резист-маску, отриману за допомогою фотолітографії, рекомендується переносити вертикально. Але кут бічної стінки, утворений між верхньою частиною підкладки та резистом, ніколи не дорівнює ідеально  $90^\circ$ , і резист може піддаватися впливу плазми спрямованого травлення та оголити верхню частину виступів підкладки, що може призвести до погіршення результату (наприклад, жорсткості). Щоб уникнути жорсткості бічних стінок, товщину резиста вибирають так, щоб у процесі травлення витрачалася лише половина резиста.. Мінімальна товщина резиста регулюється рівнянням:

$$T_{\min} > 2 \left[ \frac{H}{S_{\text{mask}}} \right] \quad (2)$$

де  $T_{\min}$  — необхідна мінімальна товщина перенесення маски, щоб уникнути гранування, а також грубих бічних стінок,

$H$  — бажана глибина травлення,

а  $S_{\text{mask}}$  — вибірковість перенесення маски на цю підкладки для травлення.

Таким чином, глибше травлення вимагає більш товстих фоторезистних масок під час тривалого процесу, але роздільна здатність передачі візерунка фотолітографії тоді обмежена. Хоча товсті мікроструктури, захищені фоторезистом, які використовують хімікати на основі хлору ( $\text{BCl}_3$  та/або  $\text{Cl}_2$ ) з  $\text{N}_2$ , є привабливими, вони не можуть бути адаптовані для виготовлення субмікронних пристроїв. Виклики в масштабі нанотехнологій дуже різні, і їх необхідно врахувати. У наступному розділі ми аналізуємо дослідження ефекту жорсткої маски для виробництва мікропристроїв, а також нанопристроїв для покращення селективності.

## 1.2 Наномаштаб

Збільшений інтерес до нанорозміру сфокусований на наностовпах GaAs для різних застосувань, таких як сонячні елементи, нанолазери, світловипромінювальні діоди та інші [8]. Однак головна складність у виготовленні нанопристроїв пов'язана з їхніми розмірами: отримання нанопристроїв з вертикальними бічними стінками глибиною декілька мікрометрів, високим співвідношенням сторін та рівними поверхнями залишається важкою технологічною задачею. Відомо, що глибше травлення ускладнюється при використанні тонких масок через низьку вибірковість і деградацію профілю маски під час тривалого процесу. У цьому дослідженні вирішили цю проблему, використовуючи металеві маски для виготовлення нанопристроїв.

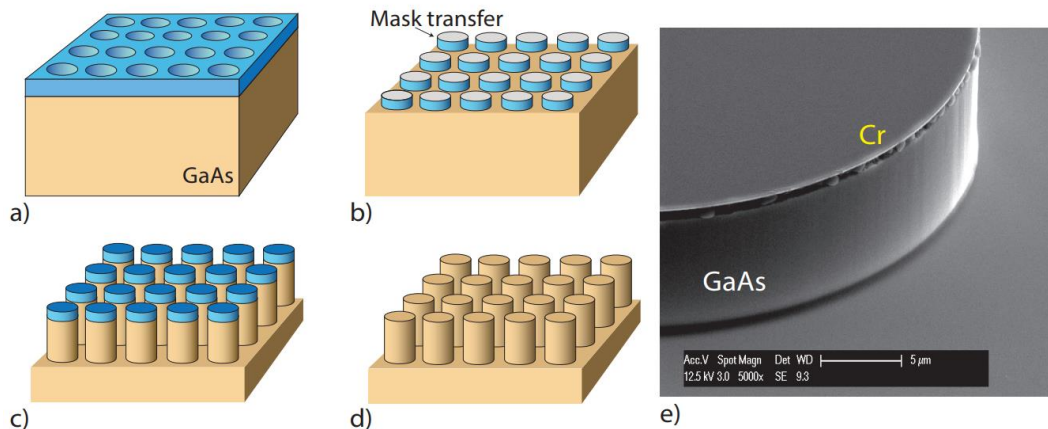


Рисунок 3. Блок-схема процесу виготовлення мікропристроїв: (а)-(б) Зняття металу; (с) поверхня плазмового травлення, (d) видалення маски та е) SEM мікрофотографії мікродиска, перенесеного з Cr-маски на підкладку GaAs за рецептом T2. Відстань між кожною групою дисків становила 100 мкм з діаметром 30, 50 і 80 мкм.

В цьому розділі були створені мікродиски для оцінки якості бічних стінок на мікомасштабі та для вибору рецептів, які можна застосовувати на наномасштабі (рис.3). На нанорозмірі ми використовували процес, який поєднує електронно-променеву літографію (EBL) та процеси відриву для створення металевого малюнка на підкладці GaAs. На рис.3а-d показані кроки цього процесу для неорганічних масок, отриманих шляхом відкладання тонкого металевого шару та відриву в ацетоні на мікро- та нанорозмірах. Завдяки крихкій природі матеріалу (тонкий шар і механічні властивості), метал легко ламається і відривається. За цією блок-схемою вихідна маска складалася з дисків діаметром від 30 мкм до 80 мкм, виготовлених за допомогою оптичної літографії, і нанодисків діаметром від 450 нм до 550 нм, створених за допомогою EBL. Відстань між нанодисками становила 10 мкм x 20 мкм. Усі зразки на мікомасштабі були піддані травленню протягом п'яти хвилин, в той час як на наномасштабі час травлення був скорочений до діапазону від 60 до 100 секунд завдяки тоншому масковому шару та високому співвідношенню сторін. Серед усіх доступних матеріалів це дослідження було спрямоване на використання тонкометалевої маски.

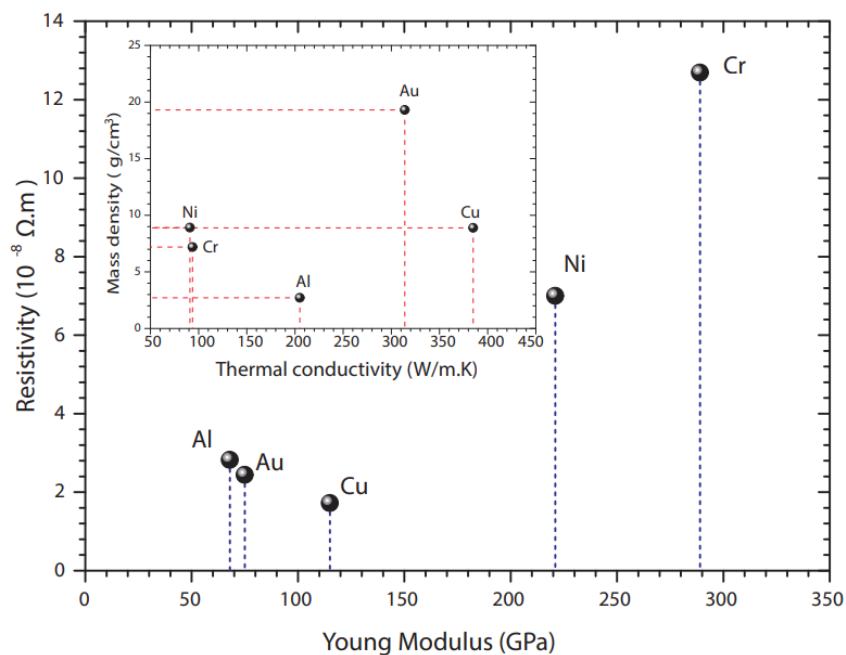


Рисунок 4. Фізичні властивості звичайних матеріалів маски, які використовуються в хімії сухого травлення, де  $\rho$ ,  $E$  та  $D$  відповідно питомий опір, модуль Юнга та масова густина [9].

Насправді, ці маски мають цікаві характеристики, такі як теплопровідність, щільність, питомий опір, модуль Юнга та інтеграцію з електронікою, як це видно на рис.4. Перехід від мікромасштабів до наномасштабів вимагає перегляду вибору матеріалів. Золото (Au), завдяки своїм високим електричним і тепловим властивостям, використовується як електричний контакт, але не є відповідним для твердої маски внаслідок своєї низької стійкості до процесів плазмового травлення. Тому у дослідженні вирішили використовувати хром (Cr) і нікель (Ni) як тверді маски завдяки їхнім високим модулям Юнга ( $> 200$  ГПа), які роблять їх стійкими до плазмового травлення та мають низьку повторну деградацію під час процесу (низька щільність маси ( $<10$  г/см<sup>3</sup>), як видно на рис. 4).

У цьому технологічному процесі використовували товщину покриття 150 нм Cr або 100 нм Ni, яка перевірялася за допомогою профілометра. Маски Cr мають більш прямі та гладкі бічні стінки і найбільше підходять для хлорохімічного плазмового травлення. Очікувано, що у цьому дослідженні спостерігали збільшену селективність масок Cr порівняно з фоторезистними масками. Швидкість травлення Cr-маски (0,025 мкм/хв) була нижчою, ніж швидкість травлення фоторезистної маски AZ9260 в тому ж процесі  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ . Селективність на масці Cr становила понад 60:1 для глибини травлення 28 мкм і тиску 30 мТорр, порівняно з селективністю 16:1 на фоторезистній масці в тих самих умовах травлення. Додавання  $\text{N}_2$  покращувало якість бічних стінок для всього діапазону тиску (від 10 мТорр до 30 мТорр). На рис.3е можна помітити нижнє травлення на верхній частині диска (темний шар). Ця проблема пов'язана із заглибленням через використання тонкої металевої маски для глибшого травлення. Щодо морфології поверхні, ми виявили, що GaAs, витравлений за допомогою фоторезистної маски та Cr-маски, мав кращі характеристики на мікромасштабі за рецептом T2.

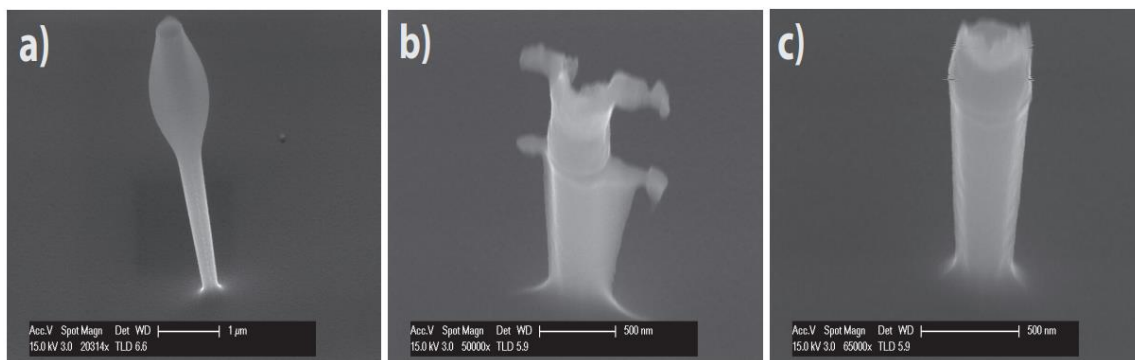


Рисунок 5. SEM-профіль, отриманий після 60 секунд травлення з використанням рецепту T2: (a) з нікелевою маскою (b) з хромовою маскою з дефектом перенесення маски, і (c) оптимізоване відривання, що забезпечує ідеально перенесений наностолб з хромова маска.

Однак на нанорозмірі каталіз маски Ni відбувався у верхній частині кожного наностовпа GaAs, як показано на рис.5а. Цей каталіз Ni раніше спостерігався з іншими хімікатами ( $\text{Cl}_2/\text{N}_2$ ) Jalaber та ін.[2]. Використання Ni маски призводить до куполоподібної круглої головки GaAs нано-стовпів. З цієї причини ми віддали перевагу використанню маски Cr. Однак  $\text{Cr}_{\text{mask}}$  призводить до залишків на боках маски, які залишаються на шаблоні після зняття, оскільки він погано відривається від бічних стінок шаблону, як показано на рис.5b. Це поширена проблема з Cr, яка посилюється зі збільшенням товщини маски, особливо на нанорозмірі. Оптимізований відрив, представлений на рис.5с, показує, що ми можемо створити ідеальний перенесений наностолб із хромованою маскою.

### Висновки

У цьому дослідженні ми аналізували оптимізований процес іонно-плазмового травлення (ICP) підкладки GaAs в масштабах від мікрометрів до нанометрів, використовуючи наші умови  $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$  плазмохімії. Для виготовлення мікропристроїв з прямими та гладкими бічними стінками фоторезистні маски і Cr-маски виявилися ефективнішими, ніж Ni-маски. Ми підкреслюємо важливість вибору властивостей твердої маски при роботі з нанорозмірами, і вказуємо на можливі цікаві ефекти. Зокрема, для створення нанорозмірних пристроїв Cr-маска

є необхідною для підвищення селективності і зменшення шорсткості поверхні. Наша робота спрямована на розвиток мікроелектроніки, мікросистем та оптоелектроніки за допомогою напівпровідникових сполук III-V для різних застосувань.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 F. Joint, C. Abadie, P.B. Vigneron. GaAs manufacturing processes conditions for micro- and nanoscale devices. Journal of Manufacturing Processes Volume 60, 2020. – pp. 1-10. ISSN:1526-6125.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.11.006>.
- 2 Jalabert L, Dubreuil P, Carcenac F, Pinaud S, Salvagnac L, Granier H, et al. High aspect ratio GaAs nanowires made by ICP-RIE etching using Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> chemistry. Microelectronic Engineering 2008;85(5):1173–1178.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931708000646>. doi:10.1016/j.mee.2008.01.063.
3. Volatier M, Duchesne D, Morandotti R, Ares R, Aimez V. Extremely high aspect ratio GaAs and GaAs/AlGaAs nanowaveguides fabricated using chlorine ICP etching with N<sub>2</sub>-promoted passivation. Nanotechnology 2010;21(13):134014.  
<http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=13/a=134014>. doi:10.1088/0957-4484/21/13/134014.
4. Constantine C, Shul RJ, Sullivan CT, Snipes MB, McClellan GB, Hafich M, et al. Etching of GaAs/AlGaAs rib waveguide structures using BCl<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar electron cyclotron resonance. Journal of Vacuum Science & Technology B 1995;13(5):2025–2030. <https://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.588128>.
5. Vigneron PB, Joint F, Isac N, Colombelli R, Herth E. Advanced and reliable GaAs/AlGaAs ICP-DRIE etching for optoelectronic, microelectronic and microsystem applications. Microelectronics Engineering 2018;202:42–50.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931718303848>.
6. Kovacs GTA, Maluf NI, Petersen KE. Bulk micromachining of silicon. Proc IEEE 1998;86(8):1536–1551.
7. Franz G, Hosler W, Treichler R. Sidewall passivation of GaAs in BCl<sub>3</sub>-containing atmospheres. Journal of Vacuum Science & Technology B 2001;19(2):415–419.  
<https://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.1347045>.
8. Chao JJ, Wang DS, Shiu SC, Hung SC, Lin CF. Controlled formation of well-aligned GaAs nanowires with a high aspect ratio on transparent substrates. Semiconductor Science and Technology 2010;25(6):065014.  
<http://stacks.iop.org/0268-1242/25/i=6/a=065014>.
9. Guisbiers G, Herth E, Legrand B, Rolland N, Lasri T, Buchaillet L. Materials selection procedure for RF-MEMS. Microelectronics Engineering 2010;87(9):1792–1795.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016793170900608X>.

*Ільчук Дмитро Русланович* – асистент кафедри інформаційних радіоелектронних технологій і систем, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: demabels@gmail.com

*Рябов Андрій Олександрович* – студент групи МНТ-23м, факультет інформаційних електронних систем, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, email: andrej2ryabov@gmail.com

*Ichuk Dmytro Ruslanovych* - assistant of the Department of Information Radio Electronic Technologies and Systems, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: demabels@gmail.com

*Riabov Andrii Oleksandrovich* – student, Faculty of Information Electronic Systems, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email: andrej2ryabov@gmail.com