УДК 533.924

PACS: 52.77.Bn; 81.65.Cf

Численное моделирование режимов обработки поверхности GaN в BCl₃-плазме высокочастотного индукционного разряда

А. А. Кобелев, Н. А. Андрианов, Ю. В. Барсуков, А. С. Смирнов

Обработка поверхности GaN (без травления материала) в высокочастотном индукционном (ВЧИ) разряде в газе BCl₃ является перспективным методом изготовления омических контактов с низким сопротивлением для полевых транзисторов на основе GaN. В ряде случаев такая обработка в BCl₃-плазме приводит к деградации омического контакта, так как радикалы BCl_x склонны к образованию полимеров типа B_xCl_y. В настоящей работе рассмотрены механизмы воздействия BCl₃ плазмы ВЧИ-разряда на поверхность GaN. С помощью численного моделирования плазмы определены соответствующие значения пороговых энергий ионов, при которых происходит удаление полимерной пленки B_xCl_y и инициируется процесс травления GaN. Показано, что промежуточный режим плазменной обработки поверхности без осаждения полимера и без травления GaN реализуется в интервале энергий ионов 32÷60 эВ.

Ключевые слова: высокочастотный разряд, реактивное ионное травление, плазменная обработка.

Ссылка: Кобелев А. А., Андрианов Н. А., Барсуков Ю. В., Смирнов А. С. // Успехи прикладной физики. 2018. Т. 6. № 5. С. 381.

Reference: A. A. Kobelev, N. A. Andrianov, Yu. V Barsukov, and A. S. Smirnov, Usp. Prikl. Fiz. 6 (5), 381 (2018).

Введение

Транзисторы с высокой подвижностью электронов (англ. «high electron mobility transistor» – HEMT) на основе широкозонного соединения GaN являются перспективными радиоэлектронными компонентами для использования в мощных радарах, средствах связи и телекоммуникации. Высокое напряжение пробоя GaN в сочетании с большой плотностью тока в сечении канала HEMT позволяют получать более высокую плотность мощности в усилителях на основе GaN-HEMT по сравнению с аналогами на основе GaAs [1]. Высокий коэффициент теплопроводности 130 Вт/(м К) (при 300 К) и температура плавления GaN, превышающая 2500 К, позволяет расширить диапазон рабочих температур GaN-HEMT до $T_{\text{max}} \approx 700$ °C, более чем вдвое превышающих $T_{\text{max}} \approx 300$ °C для GaAs-HEMT [1].

Формирование омических контактов (ОК) с низким сопротивлением является одним из ключевых требований при производстве интегральных микросхем на основе GaN/AlGaN HEMT. Обработка поверхности GaN с нулевой скоростью травления в плазме высокочастотного индукционного (ВЧИ) газового разряда в газе BCl₃ перед стадией напыления металла является перспективным методом получения ОК с низким сопротивлением и высокой однородностью по площади подложки [2]. Главным преимуществом данного метода является отсутствие необходимости с высокой точностью контролировать глубину и ширину профитравления на всей площади подложки. ЛЯ Отсутствие травления обеспечивается снижением средней энергии бомбардирующих материал ионов до величины порядка значения плавающего потенциала плазмы ВЧИ-разряда.

Снижение сопротивления ОК после обработки BCl₃-плазмой обеспечивается двумя главными факторами [2, 3]. Первым фактором является сни-

Кобелев Антон Андреевич¹, н.с.

Андрианов Николай Александрович², ст. инженер-технолог. Барсуков Юрий Владимирович¹, аспирант.

Смирнов Александр Сергеевич¹, профессор, д.ф.-м.н. ¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29. E-mail: kobelev_anton@mail.ru; barsukov.yuri@gmail.com;

a._s._smirnov@mail.ru

² АО «Светлана-Рост».

Россия, 194156, Санкт-Петербург, пр. Энгельса, 27. E-mail: n.andrianov@svrost.ru

Статья поступила в редакцию 27 августа 2018 г.

[©] Кобелев А. А., Андрианов Н. А., Барсуков Ю. В., Смирнов А. С., 2018

жение содержания азота по отношению к галлию на поверхности GaN под действием ионной бомбардировки из плазмы, что приводит к снижению потенциального барьера на границе «металлполупроводник». Во-вторых, использование ВЧИразряда в BCl₃ позволяет удалить кислород с поверхности GaN и, следовательно, очистить область контакта между полупроводником и напыленным металлом. Чистящее свойство разрядов в BCl₃ объясняется тем, что радикалы $BCl_{x=1 \div 2}$, как основные продукты диссоциации в плазме, способны образовывать химическую связь с кислородом и формировать прочное летучее соединение оксихлорид бора в виде (BOCl)₃, B₃O₃Cl₂, B₂OCl₃ и др., которое удаляется с поверхности под действием ионной бомбардировки [4]. Благодаря данному свойству, газовые разряды в смеси с BCl₃ получили широкое применение как для очистки поверхностей от оксидных пленок [5–7], так и в технологиях реактивного ионного травления материалов на основе соединений с кислородом (PbZr_xTi_{1-x}O₃, SiO_2 , ZnO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , $Zr_{1-x}Al_xO_y$) [8–12].

Однако радикалы BCl_x склонны к осаждению и образованию полимера типа B_xCl_y на поверхности твердого тела, что приводит к блокировке доступа ионов и радикалов к поверхности [11, 13, 14]. Как следствие, процесс травления основного материала полностью останавливается и сменяется процессом осаждения полимера на его поверхности. В случае обработки поверхности GaN в BCl₃плазме ВЧИ-разряда, вместо удаления слоя поверхностного оксида Ga–O может формироваться полимерная пленка B_xCl_y и, следовательно, дополнительный загрязняющий слой на границе контакта «металл–полупроводник» [15]. Это приводит к значительному росту сопротивления OK.

Настоящая работа посвящена численному моделированию BCl₃-плазмы BЧИ-разряда в инте-

ресах рассмотрения основных механизмов воздействия плазмы на поверхность GaN. Продемонстрирован переход от режима осаждения полимерной пленки B_xCl_y к режиму травления GaN в зависимости от значения амплитуды ВЧ-напряжения, приложенного к подложке с образцом, в интервале от 0 до 150 В. Проведено сравнение данных численного расчета с результатами эксперимента [3, 15] и разработана модель реактивного ионного травления GaN в BCl₃ плазме.

Численное моделирование

На рис. 1 представлено схематическое изображение экспериментальной установки Corial 210D, которая ранее использовалась в работах [3, 15] для изучения влияния обработки BCl3-плазмой ВЧИразряда на сопротивление ОК, сформированного на поверхности GaN/AlGaN эпитаксиальной гетероструктуры. Образец располагался на нижнем ВЧ-электроде, который подсоединен к ВЧгенератору с частотой $f_1 = 13,56$ МГц. В работе [3] в процессе плазменной обработки мощность данного ВЧ-генератора подбиралась так, чтобы зафиксировать напряжение автосмещения U_{DC} на нижнем электроде в диапазоне от 0 до -60 В. Мощность ВЧИ-разряда в 200 Вт контролировалась с помощью катушки-соленоида с ВЧ-током на частоте $f_2 = 2$ МГц. Четыре витка данной катушки опоясывают основной объем газоразрядной камеры с диэлектрическими боковыми стенками. Давление нейтрального газа в камере составляло 10 мТор во всех измерениях. Напуск газа BCl₃ производился через отверстия в верхнем заземленном электроде. Диаметр разрядной камеры составляет 26 см, расстояние между верхним и нижним электродами составляет 17,3 см.



Рис. 1. Схематическое изображение геометрии разрядной камеры и рассчитанное распределение средней по ВЧ-периоду $T_{BY} = f_2^{-1}$ концентрации электронов в плазме ВЧИ-разряда при амплитуде ВЧ-напряжения $U_{rf} = 0$ В.

Перечисленные выше параметры эксперимента использовались в качестве входных данных для численного расчета пространственного распределения параметров BCl₃-плазмы. В рамках гидродинамического приближения проводилось численное решение уравнений непрерывности, баланса сил, баланса энергии совместно с уравнениями Максвелла в коммерческом коде CFD-АСЕ+ [16]. Задача решалась в двумерной постановке с аксиальной симметрией. Ось аксиальной симметрии в модели соответствует линии, проходящей через центры нижнего ВЧ-электрода и верхнего заземленного электрода (рис. 1).

На ВЧ-электроде граничное условие для электрического потенциала имеет вид: $\varphi = U_{DC} + U_{rf} \times \cos(2\pi f \times t)$, где U_{rf} – амплитуда ВЧ-напряжения на частоте 13,56 МГц, U_{DC} – напряжение автосмещения, которое автоматически рассчитывается в процессе моделирования. Величина U_{rf} варьировалась в диапазоне от 0 до 150 В. На верхнем заземленном электроде электрический потенциал фиксировался $\phi = 0$ В. Для описания BCl₃-плазмы использовались приведенные в литературе данные по сечениям ионизации, возбуждения колебательных и электронных уровней прямым электронным ударом для молекулы BCl₃ и продуктов диссоциации BCl_{x=0-2} и Cl [17, 18]. Дополнительно были включены процессы образования отрицательных ионов СГ, объемной рекомбинации положительных, отрицательных ионов и нерезонансная перезарядка ионов [17, 18]. Полный набор процессов, которые были учтены при описании BCl₃-плазмы, приведен в табл. 1.

Таблица 1

	Список обычных процессов, описывающих всиз-плазму				
N₂	Процесс	Описание			
1	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3 + e$	Упругое рассеяние электронов			
2	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3(v) + e$	Возбуждение колебательных уровней			
3	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl + e$	Диссоциация			
4	$BCl_3 + e \rightarrow BCl + Cl_2 + e$	Диссоциация			
5	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl^-$	Диссоциативное прилипание электрона			
6	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2^+ + Cl + 2e$	Диссоциативная ионизация			
7	$BCl_3 + e \rightarrow BCl^+ + Cl_2 + 2e$	Диссоциативная ионизация			
8	$BCl_3 + e \rightarrow BCl_2 + Cl^+ + 2e$	Диссоциативная ионизация			
9	$Cl_2 + e \rightarrow Cl_2^+ + 2e$	Ионизация			
10	$Cl_2 + e \rightarrow Cl^- + Cl$	Диссоциативное прилипание электрона			
11	$Cl_2 + e \rightarrow 2Cl + e$	Диссоциация			
12	$Cl^- + e \rightarrow Cl + 2e$	Отлипание электрона			
13	$Cl + e \rightarrow Cl^+ + 2e$	Ионизация			
14	$Cl + e \rightarrow Cl^* + e$	Возбуждение метастабильного уровня			
15	$Cl^* + e \rightarrow Cl^+ + 2e$	Ступенчатая ионизация			
16	$BCl_2 + e \rightarrow BCl_2(v) + e$	Возбуждение колебательных уровней			
17	$BCl + e \rightarrow BCl(v) + e$	Возбуждение колебательных уровней			
18	$BCl_2 + e \rightarrow BCl + Cl + e$	Диссоциация			
19	$BCl + e \rightarrow B + Cl + e$	Диссоциация			
20	$BCl_2 + e \rightarrow BCl + Cl^- + e$	Диссоциативное прилипание электрона			
21	$BCl + e \rightarrow B + Cl^{-} + e$	Диссоциативное прилипание электрона			
22	$B + e \rightarrow B + e$	Возбуждение электронного уровня			
23	$\operatorname{Cl}_2^+ + \operatorname{Cl}^- \to \operatorname{Cl}_2 + \operatorname{Cl}$	Ион-ионная рекомбинация			
24	$Cl^+ + Cl^- \rightarrow Cl + Cl$	Ион-ионная рекомбинация			
25	$BCl_3^+ + Cl^- \rightarrow BCl_3 + Cl$	Ион-ионная рекомбинация			
26	$\mathrm{BCl}_2^+ + \mathrm{Cl}^- \to \mathrm{BCl}_2 + \mathrm{Cl}$	Ион-ионная рекомбинация			
27	$BCl^+ + Cl^- \rightarrow BCl + Cl$	Ион-ионная рекомбинация			
28	$Cl_2 + Cl^+ \rightarrow Cl_2^+ + Cl$	Нерезонансная перезарядка			
29	$\mathrm{BCl}_3 + \mathrm{Cl}^+ \to \mathrm{BCl}_2^+ + 2\mathrm{Cl}$	Нерезонансная перезарядка			
30	$\mathrm{BCl}_3 + \mathrm{BCl}^+ \longrightarrow \mathrm{BCl}_2^+ + \mathrm{BCl} + \mathrm{Cl}$	Нерезонансная перезарядка			
31	$B + Cl^{-} \rightarrow BCl + e$	Отлипание электрона			
32	$BCl_2 + Cl^- \rightarrow BCl_3 + e$	Отлипание электрона			
33	$B + Cl_2 \rightarrow BCl + Cl$	Объемная рекомбинация радикалов			
34	$BCl + Cl_2 \rightarrow BCl_2 + Cl$	Объемная рекомбинация радикалов			
35	$BCl_2 + Cl_2 \rightarrow BCl_3 + Cl$	Объемная рекомбинация радикалов			
36	$Cl^* + Cl_2 \rightarrow 3Cl$	Диссоциация			

Список объемных процессов, описывающих BCl3-плазму

Подвижность электронов вычислялась на основе транспортного сечения столкновений электронов с нейтральными частицами BCl₃ [17]. Для вычисления транспортного сечения и подвижности ионов использовались данные о поляризуемости атомов и молекул BCl_{x = 0 - 3} и Cl [18].

Нулевой поток на стенки был задан в качестве граничных условий для заряженных частиц. Рекомбинация радикалов BCl_x и Cl была задана в виде поверхностных химических реакций, представленных в табл. 2 [18]. Состояния элементов в газовой фазе и на поверхности твердого тела обозначены индексами (g) и (s), соответственно, «wall» обозначает кварцевую или алюминиевую стенку.

Таблица 2	2
-----------	---

Поверхностные химические реакции

№	Процесс	Вероят- ность
1	$\operatorname{BCl}_{(x=0-3)}^+(g) + \operatorname{wall} \to \operatorname{BCl}_{(x=0-3)}(g) + \operatorname{wall}$	1,00
2	$Cl_{(x=1,2)}^{+}(g) + wall \rightarrow Cl_{(x=1,2)}(g) + wall$	1,00
3	$Cl^*(g) + wall \rightarrow Cl(g) + wall$	1,00
4	$Cl(g) + wall \rightarrow Cl(s)$	1,00
5	$Cl(g) + Cl(s) \rightarrow Cl_2(g) + wall$	0,05
6	$BCl_2(g) + wall \rightarrow BCl_2(s)$	0,10
7	$BCl(g) + wall \rightarrow BCl(s)$	0,20
8	$B(g) + wall \rightarrow B(s)$	1,00
9	$Cl(g) + B(s) \rightarrow BCl(s)$	0,10
10	$Cl(g) + BCl(s) \rightarrow BCl_2(s)$	0,05
11	$Cl(g) + BCl_2(s) \rightarrow BCl_3(g) + wall$	0,0005
12	$B(g) + BCl_2(s) \rightarrow BCl(g) + BCl(s)$	0,05
13	$BCl(g) + BCl_2(s) \rightarrow BCl_2(g) + BCl(s)$	0,02

Результаты моделирования при $U_{rf} = 0$

В правой части рис. 1 представлено распределение средней по периоду концентрации электронов при нулевой амплитуде U_{rf} = 0 В на ВЧэлектроде и напряжение автосмещения $U_{DC} = 0$ В. Максимум концентрации плазмы $n_{pl}^{\text{max}} = 6,14 \times 10^{16}$ м⁻³ расположен у боковых диэлектрических стенок вблизи витков с ВЧ-током. Ниже в тексте для простоты приводятся значения концентраций различных компонентов в точке 1 на рис. 1, потоков ионов и радикалов на подложку в точке 2 на рис. 1, которые соответствуют центральной области камеры вблизи оси симметрии. Исключение из рассмотрения проблемы неоднородности распределения параметров плазмы оправдано тем, что в эксперименте [3, 15] использовались образцы размером около 5 см, что много меньше диаметра газоразрядной камеры 26 см.

Основными положительными ионами являются BCl_2^+ и BCl_3^+ с концентрациями $n(BCl_2^+) =$ = 4,96×10¹⁶ м⁻³ и $n(BCl_3^+) = 1,93 \times 10^{16}$ м⁻³. Концентрация ионов BCl⁺ и Cl⁺ составляет величину порядка ~(2÷3)×10¹⁴ м⁻³. Температура электронов $T_e = 2,42$ эВ, которая рассчитана в точке 1 на рис. 1. Перепад электрического потенциала между плазмой и нижним электродом составляет 15,4 В. Данное значение близко к величине плавающего потенциала $U_{fl} \cong 12,7$ В, которая была оценена по формуле из работы [19]:

$$U_{fl} \cong \frac{T_e}{2e} \ln\left(\frac{M_i}{2, 3m_e}\right) \tag{1}$$

где M_i и m_e – масса основного иона BCl_2^+ и масса электрона соответственно. Таким образом, при нулевой амплитуде напряжения на ВЧ-электроде ионы из плазмы ВЧИ-разряда бомбардируют подложку со средней энергией не более 15,4 эВ.

Концентрация отрицательных ионов $n(\text{Cl}^-) =$ = 1,56×10¹⁶ м⁻³ по порядку величины сопоставима с концентрацией электронов $n_e = 5,4\times10^{16}$ м⁻³, что качественно согласуется с экспериментальными данными [20]. Так как отрицательные ионы с энергиями порядка температуры нейтрального газа не способны преодолеть потенциальный барьер и рекомбинировать на стенках камеры, то основным механизмом потерь ионов Cl⁻ является объемная рекомбинация с BCl₂⁺ и BCl₃⁺ в положительном столбе. Основными радикалами в BCl₃плазме являются атомарный хлор Cl, молекулы BCl и BCl₂ с концентрациями $n(\text{Cl}) = 1,29\times10^{20}$ м⁻³, $n(\text{BCl}) = 0,34\times10^{20}$ м⁻³ и $n(\text{BCl}_2) = 0,56\times10^{20}$ м⁻³ соответственно.

Результаты моделирования при $U_{rf} \neq 0$

На рис. 2 представлены зависимости усредненного по ВЧ-периоду $T_{\rm BY} = 1/f_2$ падения потенциала в приэлектродном слое вблизи ВЧ-электрода, потенциала плазмы относительно заземленного электрода и суммарного ионного тока от величины $U_{rf} = 0.150$ В.

Рост амплитуды ВЧ-напряжения U_{rf} приводит к росту потенциала плазмы от величины плавающего потенциала $\langle U_{pl} \rangle = U_{fl} = 15,4$ В (рис. 2, черные квадраты) до $\langle U_{pl} \rangle = 46$ В, увеличению напряжения автосмещения U_{DC} от 0 до –88,8 В (рис. 2, красные круги). Полученные кривые качественно совпадают с экспериментальными данными для аргона [21] и СF₄ [22] при схожих параметрах ВЧИ-разряда. Если предположить, что ионы движутся в приэлектродном слое без столкновений, то средняя энергия ионов, бомбардирующих образец GaN, вычисляется как $e\langle U_{sh} \rangle$. Данное приближение оправдано для ВЧ-разрядов при давлении ≤ 10 мТорр

[19, 22, 23]. Так как ионы влетают в слой в различные фазы колебаний электрического поля, то уширение энергетического спектра ионов вычисляется согласно [23, 24]:

$$\Delta E = \frac{e}{\pi f_1} \left(\frac{2e}{M_i}\right)^{1/4} \left(\frac{J_{ion}}{\varepsilon_0}\right)^{1/2} \left(U_{sh}^{p-p}\right)^{3/4}, \quad (2)$$

где U_{sh}^{p-p} – изменение напряжения в приэлектродном слое от минимального до максимального, J_{ion} – суммарная величина плотности ионного тока на электрод с учетом всех типов ионов. При этом вклад основного иона BCl_2^+ составляет 70 % от суммарного тока.



Рис. 2. Результаты расчета при различных значениях амплитуды ВЧ-напряжения U_{rf} : 1 – усредненный по ВЧпериоду потенциал плазмы относительно заземленного электрода; 2 – усредненный по ВЧ-периоду падение потенциала в приэлектродном слое у ВЧ-электрода (U_{sh}); 3 – суммарная плотность ионного тока в центре нижнего электрода.

Величина J_{ion} на ВЧ-электрод изменяется в 1,29 раза с ростом U_{rf} от 0 до 150 В (рис. 2, синие круги). Таким образом, амплитуда ВЧ-напряжения слабо влияет на величину ионного тока, что качественно соответствует данным численного моделирования [25] и экспериментальных измерений [26]. Аналогично, потоки нейтральных частиц ВСl_x и Cl слабо зависят от амплитуды ВЧ-напряжения [25]. Для сравнения заметим, что изменение мощности ВЧИ-разряда с 200 до 400 Вт при фиксированном $U_{rf} = 0$ В приводит к росту ионного тока в 2,9 раза, потока радикалов BCl_{x = 1, 2} и Cl в 1,8÷2,4 раза.

Режимы воздействия BCl₃-плазмы на поверхность GaN

Поверхность GaN, как правило, покрыта слоем поверхностного оксида Ga-O [2, 3]. Это создает условия для осаждения полимерной пленки B_xCl_y, т. к. радикалы BCl_x из BCl₃ плазмы способны создавать прочное соединение (BOCl)₃ с поверхностным кислородом. Если энергия ионов є_{ion} выше некоторого порога $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y}$ то ионная бомбардировка приводит к удалению поверхностного кислорода в соединениях вида (BOCl)₃, B₃O₃Cl₂, B₂OCl₃, B₂OCl₄, B₂OCl₅ и B₂Cl₄ [4]. Оценка порога $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y}$ лежит в диапазоне 18÷32 эВ, согласно экспериментальным исследованиям процесса травления в BCl₃-плазме соединений ZrAlO [8], SiO₂ [9], HfO₂[9], ZrO₂[9]. В табл. 3 приведены результаты экспериментальных измерений скорости травления ER и состава поверхности GaN с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при различных значениях напряжения автосмещения $U_{DC}^{meas.} = 0, -20, -40$ и -60 В [3, 15].

Таблица 3

$U_{DC}^{meas.}$, B	<i>ER^{meas.}</i> , нм/мин	В, %	Cl, %	Ga, %	N, %	O, %	С, %
Образец GaN без обработки		-	-	31,3	39,24	14,26	14,7
0	полимеризация	26,67	34,97	3,11	1,74	8,7	20,6
-20	pprox 0	4,25	2,64	26,91	42,55	13,33	10,33
-40	1,8	1,89	1,45	31,18	34,49	16,2	10,64
-60	3,0	-	-	-	-	-	—

Результаты экспериментальных измерений скорости травления и состава поверхности GaN

После обработки в BCl₃-плазме при $U_{rf} = 0$ В и $U_{DC}^{meas.} = 0$ В наблюдается высокое ~30%-содержание элементов В и Cl и, следовательно, неизбежное осаждение полимера B_xCl_y на поверхности GaN [15]. Изменение $U_{DC}^{meas.}$ до –20 В приводит к сильному снижению процентного содержания В и

Cl до ~2÷4 % и заметному росту содержания на поверхности Ga и N до ≈27 % и 43 % соответственно. При этом скорость травления GaN остается нулевой [3]. Следовательно, пороговая энергия $\varepsilon_{thr}^{B_xCl_y}$, при которой происходит удаление с поверхности соединений вида (BOCl)₃, B₃O₃Cl₂, B_2OCl_3 и др. [4], а также полимерной пленки B_xCl_y , ниже пороговой энергии травления GaN ε_{thr}^{GaN} . Значения $\varepsilon_{thr}^{B_xCl_y}$ и ε_{thr}^{GaN} можно оценить, сопоставив результаты численного расчета с результатами экспериментальных измерений из табл. 3.

В табл. 4 приведены результаты расчета среднего по периоду падения потенциала в слое у нижнего электрода $\langle U_{sh}^{simul.} \rangle$, средней энергии ионов $\langle \varepsilon_{ion} \rangle = e \langle U_{sh}^{simul.} \rangle$ и разброса по энергии ΔE , соответствующие значениям $U_{DC}^{meas.}$ из эксперимента [3]. Значения $\langle U_{sh}^{simul.} \rangle = \langle U_{pl} \rangle - U_{DC}$ получены из рис. 2, разброс ΔE определен согласно

формуле (2) с учетом, что ионы BCl_2^+ являются основными положительными ионами.

Так как полимерная пленка отсутствует при $U_{DC}^{meas.} = -20$ В и $\langle E_{ion} \rangle = e \langle U_{sh}^{simul.} \rangle = 55$ эВ, то величина $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y}$ лежит в диапазоне от 15,4 до 48,4 эВ с учетом разброса $\Delta E = 13,2$ эВ. Это соотносится с результатами $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y} = 18 \div 32$ эВ, которые были получены для соединений ZrAlO [8], SiO₂ [9], HfO₂ [9], ZrO₂ [9]. Травление GaN в BCl₃ плазме начинается при $U_{DC}^{meas.} > 20$ В [3]. Следовательно, величина ε_{thr}^{GaN} лежит в диапазоне от 48,4 до 71 эВ с учетом разброса по энергии ионов ΔE .

Таблица 4

Сопоставленные результаты численного расчета с экспериментальными измерениями

$U_{DC}^{meas.}$, B	<i>ER^{meas.}</i> , нм/мин	$\langle U_{sh}^{simul.} \rangle$, B	$\left< \epsilon_{ion} \right>$, $ m 3B$	ΔE , эВ
0	полимеризация	15,4	15,4	-
-20	≈ 0	55	55	13,2
-40	1,8	81	81	20
-60	3,0	103,5	103,5	25,4

Модель реактивного ионного травления GaN

В табл. 5 приведены основные процессы, происходящие на поверхности GaN под действием потока ионов и радикалов из BCl₃ плазмы. Индексы (g) и (s) обозначают состояние в газовой фазе и на поверхности, соответственно. В данной модели рассмотрены следующие процессы: хлорирование поверхности (реакция R_1), рост полимера (реакции R_2 и R_3), травление GaN (реакция R_4) и удаление полимера вместе с поверхностным кислородом (реакция R_5). Поверхность GaN обозначена θ_0 , хлорированная поверхность GaNCl обозначена θ_1 . Так как точный стехиометрический состав полимера $B_x Cl_y$ не известен, то для простоты полимер представлен в модели как соединение BOCl_z, а покрытая полимером поверхность обозначена θ_2 . При этом суммарная величина $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2$ нормирована на единицу.

	Табли	ща 5
--	-------	------

R _i	Процесс	γ_i		
	Осаждение Cl на поверхности GaN:			
R ₁	$\operatorname{Cl}(g) + \theta_0(s) \to \theta_1(s)$	1		
	Рост полимера BOCl _z :			
R ₂	$BCl_x(g) + \theta_0(s) \rightarrow \theta_2(s)$	0,0002		
R ₃	$BCl_x(g) + \theta_1(s) \rightarrow \theta_2(s)$	0,0002		
	Реактивное ионное травление GaN:			
R ₄	$\mathrm{BCl}_{x}^{+}(g) + \theta_{1}(s) \rightarrow \mathrm{GaCl}(g) + 0.5\mathrm{N}_{2}(g) + \mathrm{BCl}_{x}(g) + \theta_{0}(s)$	$\gamma_{04} \left(\frac{\sqrt{\langle \epsilon_{ion} \rangle}}{\sqrt{\epsilon_{thr}^{CaN}}} - 1 \right)$		
	Реактивное ионное травление полимерной пленки:			
R ₅	$\operatorname{BCl}_{x}^{+}(g) + \theta_{2}(s) \rightarrow \operatorname{B}_{2}\operatorname{OCl}_{z+x}(g) + \theta_{1}(s)$	$\gamma_{05} \left(\frac{\sqrt{\langle \epsilon_{ion} \rangle}}{\sqrt{\epsilon_{thr}^{\text{BOCl}}}} - 1 \right)$		

Основные процессы, происходящие на поверхности GaN

Вероятность γ_1 осаждения атомарного хлора на GaN предполагается равной единице [18]. Процессы $R_{2,3}$ протекают с одинаковой вероятностью $\gamma_2 = \gamma_3$, которая является подгоночным параметром в модели. Для описания реактивного ионного травления $R_{4,5}$ использовался коэффициент распыления, который вблизи порога пропорционален квадратному корню из средней энергии ионов $\langle \varepsilon_{ion} \rangle$ [27, 28]:

$$\gamma_{4,5} = \gamma_{04,05} \left(\frac{\sqrt{\langle \varepsilon_{ion} \rangle}}{\sqrt{\varepsilon_{thr}}} - 1 \right), \tag{3}$$

где γ_0 – подгоночный параметр на основе экспериментальных данных о скорости травления GaN [3]. Пороговые значения были выбраны $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y} \approx 31,9$ эВ и $\varepsilon_{thr}^{GaN} \approx 59,7$ эВ. Данные значения соответствуют середине приведенных выше интервалов $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y} =$ = 15,4÷48,4 эВ и $\varepsilon_{thr}^{GaN} = 48,4$ ÷71 эВ. Считая, что состав поверхности не зависит от времени, была составлена следующая система уравнений в соответствии с моделью, представленной в табл. 5:

$$\theta_0 = 1 - \theta_1 - \theta_2 \quad , \tag{4}$$

$$\frac{1}{\rho_s} \frac{d\theta_1}{dt} = \gamma_1 J_{\text{Cl}} \theta_0 - \gamma_3 J_{\text{BCl}_x} \theta_1 -$$

$$-\gamma_4 J_{\text{BCl}_x} \theta_1 + \gamma_5 J_{\text{BCl}_x} \theta_2 = 0,$$
(5)

$$\frac{1}{\rho_s} \frac{d\theta_2}{dt} = \gamma_2 J_{\text{BCl}_x} \theta_2 +$$

$$+ \gamma_3 J_{\text{BCl}_x} \theta_1 - \gamma_5 J_{\text{BCl}_x} \theta_2 = 0,$$
(6)

где ρ_s – плотность поверхностных элементов, J_{Cl} , J_{BCl_x} и $J_{BCl_x^+}$ – полученные из численного расчета потоки атомарного хлора, суммарный поток BCl_x -радикалов и суммарный ток BCl_x^+ -ионов соответственно. Решением системы уравнений (4)–(6) являются следующие выражения:

$$\begin{aligned} \theta_{0} &= \frac{\gamma_{4}\gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}^{2}}{\gamma_{2}\gamma_{3}J_{\text{BCl}_{x}}^{2} + J_{\text{BCl}_{x}}\left(\gamma_{2}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{4} + \gamma_{5}\right) + \gamma_{1}\gamma_{3}J_{\text{Cl}}\right) + \gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{1}J_{\text{Cl}} + \gamma_{4}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\right)} \\ \theta_{1} &= \frac{\gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{1}J_{\text{Cl}} + \gamma_{2}J_{\text{BCl}_{x}}\right)}{\gamma_{2}\gamma_{3}J_{\text{BCl}_{x}}^{2} + J_{\text{BCl}_{x}}\left(\gamma_{2}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{4} + \gamma_{5}\right) + \gamma_{1}\gamma_{3}J_{\text{Cl}}\right) + \gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{1}J_{\text{Cl}} + \gamma_{4}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\right)} \\ \theta_{2} &= \frac{J_{\text{BCl}_{x}}\left(\gamma_{2}\gamma_{3}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{4} + \gamma_{5}\right) + \gamma_{1}\gamma_{3}J_{\text{Cl}}\right) + \gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{1}J_{\text{Cl}} + \gamma_{4}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\right)}{\gamma_{2}\gamma_{3}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}^{2} + J_{\text{BCl}_{x}}\left(\gamma_{2}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{4} + \gamma_{5}\right) + \gamma_{1}\gamma_{3}J_{\text{Cl}}\right) + \gamma_{5}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\left(\gamma_{1}J_{\text{Cl}}^{-} + \gamma_{4}J_{\text{BCl}_{x}^{+}}\right)}. \end{aligned}$$

Скорость травления GaN ER^{calc} и скорость роста полимера DR^{calc} определяются следующим образом:

$$ER^{calc} = \gamma_4 J_{\mathrm{BCl}_x^+} \theta_1 \frac{M(\mathrm{GaN})}{N_{\mathrm{A}} \rho(\mathrm{GaN})}, \qquad (7)$$

$$DR^{calc} = \left(\gamma_3 J_{\mathrm{BCl}_x} - \gamma_5 J_{\mathrm{BCl}_x^+}\right) \theta_2 \frac{M\left(\mathrm{B}_x \mathrm{Cl}_y\right)}{N_{\mathrm{A}} \rho\left(\mathrm{B}_x \mathrm{Cl}_y\right)}, \quad (8)$$

где M, ρ – это молярная масса и плотность нитрида галлия и полимера $B_x Cl_y$, N_A – число Авогадро. На рис. 3 представлены экспериментально измеренная скорость травления GaN при значениях $\langle \varepsilon_{ion} \rangle$ из табл. 4, а также результаты аналитического расчета скорости травления ER^{calc} и состава поверхности θ с соответствующими подгоночными коэффициентами $\gamma_2 = 0,0002$, $\gamma_3 = 0,0002$, $\gamma_{04} = 0,5$ и $\gamma_{05} = 1$. Абсолютное значение скорости роста полимера DR^{calc} не рассчитывалось, так как неизвестна его плотность, точный стехиометрический состав и отсутствуют экспериментальные данные о скорости роста. Поэтому на рис. 3 кривая 2 лишь качественно отображает процесс осаждения полимера при энергиях ионов $\langle \varepsilon_{ion} \rangle < \varepsilon_{thr}^{B_{\chi}Cl_{y}}$.

На рис. 3 выделены три режима воздействия BCl₃-плазмы на GaN в зависимости от энергии бомбардирующих поверхность ионов (ε_{ion}). Область I с $\langle \epsilon_{ion} \rangle < \epsilon_{thr}^{B_x Cl_y}$ соответствует режиму роста полимерной пленки B_xCl_v на поверхности GaN. При этом поверхность полностью покрыта полимером (рис. 3, кривая 4). Область II на рис. 3 представляет собой промежуточный режим плазменной обработки поверхности, В котором нормированная поверхностная концентрация полимера θ_1 уменьшается с 1 до 0,1 (рис. 3, кривая 4), однако отсутствует травление GaN (рис. 3, кривая 1), так как $\langle \epsilon_{\textit{ion}} \rangle < \epsilon_{\textit{thr}}^{GaN}$. Режиму соответствуют результаты эксперимента при $U_{DC}^{meas.} = -20$ В, приведенные в табл. 3 и в работе [2]. Область III с $\langle \varepsilon_{ion} \rangle > \varepsilon_{thr}^{GaN}$ представляет собой режим реактивного ионного травления GaN. В данном режиме происходит активация поверхности атомарным хлором (рис. 3, кривая 3), причём GaN удаляется с поверхности в виде GaCl и N₂ под действием ионной бомбардировки. При этом доля соединений B_xCl_y уменьшается с ростом $U_{DC}^{meas.}$, что качественно согласуется с результатами измерений [3].



Рис. 3. Зависимость скорости травления ER и состава поверхности θ от средней энергии ионов. Черные квадраты – экспериментально измеренная скорость травления; 1 – вычисленная скорость травления GaN ER^{calc}; 2 – вычисленная скорость осаждения полимера DR^{calc}; 3 – нормированная поверхностная концентрация GaNCl, θ_1 ; 4 – нормированная поверхностная концентрация B_xCl_v, θ_2 .

Заключение

Проведённые в работе расчеты показали, что энергия ионов из BCl₃-плазмы ВЧИ-разряда является одним из ключевых факторов, который определяет переход между режимом реактивного ионного травления и режимом осаждения полимерной пленки B_xCl_v на поверхности твердого тела, покрытого слоем оксида. Если при плазменной обработке GaN энергии ионов ниже порога $\varepsilon_{thr}^{\mathrm{B}_{x}\mathrm{Cl}_{y}} \approx$ ≈ 32 эВ, то прочные химические соединения типа $(BOCl)_3$, $B_3O_3Cl_2$, B_2OCl_3 с кислородом не могут быть удалены с поверхности под действием ионной бомбардировки. Как следствие, радикалы BCl_x из плазмы образуют на поверхности химические соединения типа B_xCl_y, что приводит к росту полимерной пленки. Увеличение энергии ионов до значений выше порога $\varepsilon_{thr}^{\text{GaN}} \approx 60$ эВ инициирует реактивное ионное травление GaN, при котором материал удаляется с поверхности в виде GaCl и N₂. Так как порог ε_{thr}^{GaN} выше $\varepsilon_{thr}^{B_x Cl_y}$, то существует промежуточный режим обработки поверхности GaN. В таком режиме полимер и его соединения с кислородом практически полностью удаляются, и поверхность покрывается атомарным хлором из плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pengelly R., Wood S., Milligan J., Sheppard S., Pribble W. // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2012. Vol. 60. No. 6. P. 1763.

2. Fujishima T., Joglekar S., Piedra D., Lee H.-S., Zhang Yu., Uedono A., Palacios T. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 103. No. 8. P. 083508.

3. Andrianov N. A., Kobelev A. A., Smirnov A. S., Barsukov Yu. V., Zhukov Yu. M. // Technical Physics. 2017. Vol. 62. No. 3. P. 436.

4. Sha L., Chang J. P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2003. Vol. 21. No. 6. P. 1915.

5. Tokunaga K., Redeker F. C., Danner D. A., Hess D. W. // J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sci. Tech. 1981. Vol. 129. No. 4. P. 851.

6. Takenaka H., Oishi Y., Ueda D. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1994. Vol. 12. No. 6. P. 3107.

7. Buttari D., Chini A., Palacios T., Coffie R., Shen L., Xing H., Heikman S., McCarthy L., Chakraborty A., Keller S., Mishra U. K. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. No. 23. P. 4779.

8. Pelhos K., Donnelly V. M., Kornblit A., Green M. L., Van Dover R. B., Manchanda L., Hu Y., Morris M., Bower E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. Vol. 19. No. 4. P. 1361.

9. Sha L., Chang J. P. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. Vol. 22. No. 1. P. 88.

10. Park S. D., Lim J. H., Oh C. K., Lee H. C., Yeom G. Y. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. No. 9. P. 094107-1.

11. Sungauer E., Pargon E., Mellhaoui X., Ramos R., Cunge G., Vallier L., Joubert O., Lill T. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2007. Vol. 25. No. 5. P. 1640.

12. An T.-H., Park J.-Y., Yeom G.-Y., Chang E.-G., Kim C.-I. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. Vol. 18. No. 4. P. 1373.

13. Franz G., Hosler W., Treichler R. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. Vol. 19. No. 2. P. 415.

14. Kitagawa T., Nakamura K., Osari K., Takahashi K., Ono K., Oosawa M., Hasaka S., Inoue M. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 45. No. 10. P. 297.

15. Kobelev A. A., Barsukov Yu. V., Andrianov N. A., Smirnov A. S. // J. Phys.: Conf. Series. 2015. Vol. 586. No. 1. P. 012013.

16. ESI CFD-ACE+ V2016.0 Manual, ESI Group (2016). 17. Christophorou L. G., Olthoff J. K. // J. Phys. Chem. Ref.

Data. 2002. Vol. 31. No. 4. P. 971. 18. Meeks E., Ho P., Ting A., Buss R. J. // J. Vac. Sci. Tech-

nol. A. 1998. Vol. 16. No. 4. P. 2227.

19. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высокочастотный емкостный разряд. – М.: Наука, 1995.

20. Fleddermann C. B., Hebner G. A. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1997 Vol. 15. No. 4. P. 1955.

21. Sobolewski M. A. // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. No. 1. P. 1059.

22. Sobolewski M. A. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. No. 9. P. 4593.

23. Sobolewski M. A., Wang Y., Goyette A. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. No. 10. P. 6303.

24. Benoit-Cattin P., Bernard L. C. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. No. 12. P. 5723.

389

25. Hoekstra R. J., Kushner M. J. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. No. 5. P. 2275.

26. Sobolewski M. A. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. No. 6. P. 2660.

27. Steinbrüchel C. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. No. 19. P. 1961.

28. Chang J. P., Sawin H. H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. Vol. 19. No. 4. P. 1319.

PACS: 52.77.Bn; 81.65.Cf

Mechanisms of inductively coupled BCl₃-plasma interaction with the GaN surface

A. A. Kobelev¹, N. A. Andrianov², Yu. V. Barsukov¹, and A. S. Smirnov¹

¹ Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University 29 Politekhnicheskaya str., Saint-Petersburg, 195251, Russia E-mail: kobelev_anton@mail.ru; barsukov.yuri@gmail.com; a. s. smirnov@mail.ru

> ² Svetlana-Rost, JSC
> 27 Engels av., Saint-Petersburg, 194156, Russia E-mail: n.andrianov@svrost.ru

> > Received August 27, 2018

Consideration is given to inductively coupled BCl_3 -plasma (ICP) treatment of the GaN surface, which is a promising technique to get the low resistance ohmic contacts in GaN-based transistors. In some case, BCl_3 plasma treatment results in ohmic contact degradation, because BCl_x radicals tend to form a polymer thin film B_xCl_y on the surface. In present work the mechanisms of BCl_3 plasma interaction with GaN surface are considered. Threshold ion energies of reactive ion etching for polymer B_xCl_y and semiconductor GaN, respectively, are estimated using numerical plasma modeling. It has been demonstrated that a plasma treatment regime without polymer deposition and reac etching is possible, when an ion energy is in the range $\approx 32 \div 60$ eV.

Keywords: rf discharge, reactive ion etching, plasma treatment.

REFERENCES

1. R. Pengelly, S. Wood, J. Milligan, S. Sheppard, and W. Pribble, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. **60** (6), 1763 (2012).

2. T. Fujishima, S. Joglekar, D. Piedra, H.-S. Lee, Yu. Zhang, A. Uedono, and T. Palacios, Appl. Phys. Lett. **103** (8), 083508 (2013).

3. N. A. Andrianov, A. A. Kobelev, A. S. Smirnov, Yu. V. Barsukov, and Yu. M. Zhukov, Techn. Phys. **62** (3), 436 (2017).

4. L. Sha and J. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A. 21 (6), 1915 (2003).

5. K. Tokunaga, F. C. Redeker, D. A. Danner, and D. W. Hess, J. Electrochem. Soc.: Sol. State Sci. Tech. **129** (4), 851 (1981).

6. H. Takenaka, Y. Oishi, and D. Ueda, J. Vac. Sci. Technol. B. 12 (6), 3107 (1994).

7. D. Buttari, A. Chini, T. Palacios, R. Coffie, L. Shen, H. Xing, S. Heikman, L. McCarthy, A. Chakraborty, S. Keller, and U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett. **83** (23), 4779 (2003).

8. K. Pelhos, V. M. Donnelly, A. Kornblit, M. L. Green, R. B. Van Dover, L. Manchanda, Y. Hu, M. Morris, and E. Bower,

J. Vac. Sci. Technol. A. 19 (4), 1361 (2001).
 9. L. Sha and J. P. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A. 22 (1), 88

(2004).

10. S. D. Park, J. H. Lim, C. K. Oh, H. C. Lee, and G. Y. Yeom, Appl. Phys. Lett. 88 (9), 094107 (2006).

11. E. Sungauer, E. Pargon, X. Mellhaoui, R. Ramos, G. Cunge, L. Vallier, O. Joubert, and T. Lill, J. Vac. Sci. Technol. B. **25** (5), 1640 (2007).

12. T.-H. An, J.-Y. Park, G.-Y. Yeom, E.-G. Chang, and C.-I. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A. **18** (4), 1373 (2000).

13. G. Franz, W. Hosler, and R. Treichler, J. Vac. Sci. Technol. B. **19** (2), 415 (2001).

14. T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka, and M. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (10), 297 (2006).

15. A. A. Kobelev, Yu. V. Barsukov, N. A. Andrianov, and A. S. Smirnov, J. Phys.: Conf. Series. **586** (1), 012013 (2015).

16. ESI CFD-ACE+ V2016.0. Manual. (ESI Group, (2016).

17. L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data. **31** (4), 971 (2002).

18. E. Meeks, P. Ho, A. Ting, and R. J. Buss, J. Vac. Sci. Technol. A. **16** (4), 2227 (1998).

19. Yu. P. Raizer, M. N. Shneider, and N. A. Yatsenko *Radio-Frequency Capacitive Discharges* (CRC Press, Boca Raton, 1995; Nauka, Moscow, 1995).

20. C. B. Fleddermann and G. A. Hebner, J. Vac. Sci. Technol. A. **15** (4), 1955 (1997).

21. M. A. Sobolewski, Phys. Rev. E. 59 (1), 1059 (1999).

22. M. A. Sobolewski, J. Appl. Phys. 95 (9), 4593 (2004).

23. M. A. Sobolewski, Y. Wang, and A. Goyette, J. Appl. Phys. **91** (10), 6303 (2002).

24. P. Benoit-Cattin and L. C. Bernard, J. Appl. Phys. **39** (12), 5723 (1968).

25. R. J. Hoekstra and M. J. Kushner, J. Appl. Phys. 79 (5), 2275 (1996).

26. M. A. Sobolewski, J. Appl. Phys. 90 (6), 2660 (2001).

27. C. Steinbrüchel, Appl. Phys. Lett. 55 (19), 1961 (1989).

28. J. P. Chang and H. H. Sawin, J. Vac. Sci. Technol. B. **19** (4), 1319 (2001).