

# 基于 $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$ 的 GaAs/AlAs ICP 选择性干法刻蚀\*

仝召民<sup>1,†</sup> 薛晨阳<sup>1</sup> 张斌珍<sup>1</sup> 王 勇<sup>2</sup> 张文栋<sup>1</sup> 张雄文<sup>2</sup>

(1 中北大学电子测试技术国家重点实验室, 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051)

(2 中国电子科技集团公司第 13 研究所, 石家庄 050000)

**摘要:** 报道了 GaAs/AlAs 的电感耦合等离子体 (ICP) 选择性干法刻蚀, 刻蚀气体为  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  混合物. 研究了在不同  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体配比、RF 偏压电源功率和气室压力下, GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率与二者的选择比. 合适的  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体比例 (15/5sccm), 低的 RF 偏压电源功率和高的气室压力将加强  $\text{AlF}_3$  非挥发性生成物的形成, 进而提高 GaAs/AlAs 的选择比. 在  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体比例为 15/5sccm, RF 偏压电源功率为 10W, 主电源功率为 500W, 气室压力为 2Pa 时, GaAs/AlAs 的选择比达 1500 以上. 采用喇曼光谱仪对不同 RF 偏压电源功率和气室压力下, GaAs 衬底被刻蚀面等离子体损伤进行了测试, 表面形貌和被刻蚀侧壁分别采用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电镜 (SEM) 进行观察.

**关键词:** GaAs/AlAs; ICP; 选择性干法刻蚀;  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$

EEACC: 2550G

中图分类号: TN303

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)06-1194-04

## 1 引言

ICP 刻蚀是一种高等离子体密度刻蚀方法, 与湿法刻蚀相比, 它可以有效地消除横向钻蚀等问题, 同时不同于溅射刻蚀 (SE)、反应离子刻蚀 (RIE) 等干法刻蚀手段, 它的刻蚀速率高、等离子体损伤低、各向异性好, 因此在半导体精细加工中具有越来越突出的优点.

GaAs/AlGaAs 的选择性湿法腐蚀在微电子机械系统 (MEMS) 中被广泛地应用<sup>[1~3]</sup>. 对于 GaAs/AlGaAs 选择性干法刻蚀, 刻蚀气体一般由  $\text{Cl}_2$  和  $\text{F}_2$  组成, 前者能起到刻蚀反应的作用, 后者由于和 Al 反应生成非挥发性的生成物  $\text{AlF}_3$ , 能够中止刻蚀<sup>[4]</sup>. 典型的刻蚀气体包括  $\text{BCl}_3/\text{SF}_6$ <sup>[4,5]</sup>,  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$ <sup>[6]</sup>,  $\text{SiCl}_4/\text{SiF}_4$ <sup>[7]</sup> 和  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ <sup>[8]</sup>, 由于臭氧层空洞效应,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  已经被禁止使用. 采用 RIE 方法, GaAs/AlGaAs 的选择性刻蚀已被用到 HBT<sup>[9]</sup>, MESFET, HEMT<sup>[7]</sup> 等器件的栅加工中.

本文基于  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  混合气体的 ICP 干法刻蚀, 研究了在不同气体配比、RF 偏压电源功率和气室压力下的 GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率与二者的选择比, 并分别采用喇曼光谱仪、AFM 和 SEM 对被刻蚀材料的残余应力、RMS (root mean square) 面粗糙度和表面形貌进行了测试. 结果表明, 在  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体比例为 15/5sccm, RF 偏压电源的功率为 10W, 主电源功率为 500W, 气室压力为 2Pa 时, GaAs/AlAs 的选择比达 1500 以上, 同时, 采用该配方的被刻蚀面平滑、等离子体损伤较小、侧壁近乎垂直.

## 2 实验

实验仪器为 Oxford 公司生产的 Plasmalab System 100-ICP108 型. 在样品放入前, 气室通入  $\text{N}_2$  来清除前次的刻蚀产物. 为了让  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体充分混合, 在每次刻蚀前将规定比例的  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  通入气室中约 5min. 实验片是采用金属有机化学气相淀积 (MOCVD) 方法生长的, 在 [001] 晶向 50mm 半绝缘 GaAs 衬底上是 500nm 的 GaAs 重掺杂层 (掺杂浓度  $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ), 作为 AlAs 层过刻蚀的电流终点检测, 其上生长 500nm AlAs 层, 最后为 30nm GaAs 保护层, 目的是为了防止 AlAs 在空气中被氧化, 具体结构尺寸如表 1 所示.

光刻后, 将 GaAs 衬底和所生长的样品分别划为  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的小方块, 一起放入 ICP 气室中. 刻蚀完毕并去胶后, 刻蚀深度采用 Alpha 台阶仪进行测试. 总的气体流量为 20sccm, 研究了不同的  $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$  气体配比 (0.5~4)、RF 偏压电源功率 (0~20W) 和气室压力 (0.27~6.65Pa) 下的 GaAs, AlAs 平均刻蚀速率与二者的选择比, 并分别采用喇曼光谱仪、AFM 和 SEM 对刻

表 1 MOCVD 外延生长的实验片结构及尺寸

Table 1 Structures and dimension of the epitaxy layers by MOCVD

材料	掺杂浓度/ $\text{cm}^{-3}$	厚度/nm
GaAs	非掺杂	30
AlAs	非掺杂	500
$n^+$ -GaAs	$3 \times 10^{18}$	500
50mm $n^+$ /SI-GaAs 衬底		

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 50775209, 50535030)

† 通信作者. Email: tong-zhaomin@sohu.com

2007-10-27 收到, 2007-11-22 定稿

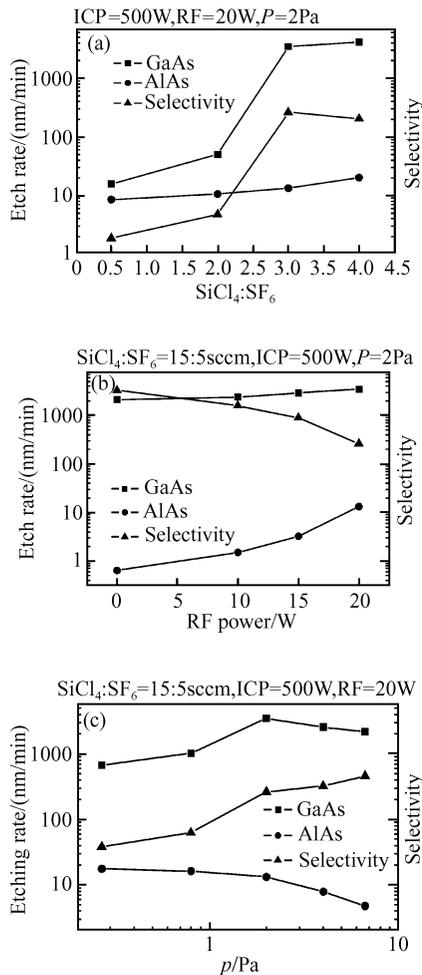


图 1 不同条件下 GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率与 GaAs/AlAs 选择比 (a) 不同 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例; (b) 不同 RF 偏压电源功率; (c) 不同气室压力

Fig.1 Average etch rates of GaAs, AlAs and the selectivity of GaAs/AlAs under different conditions (a) Different SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> mixtures ratios; (b) Different RF chuck powers; (c) Different chamber pressures

蚀后的 GaAs 衬底和样品进行了测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 刻蚀速率与选择比

图 1(a) 为 GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率 ( $v = d/t$ , 其中  $d$  为刻蚀深度,  $t$  为刻蚀时间) 与二者的选择比随着 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例的变化情况。其中, RF 偏压电源功率为 20W, 主电源功率为 500W, 气室压力为 2Pa, 刻蚀时间为 3min。随着 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例的增加 (即 Cl<sup>-</sup> 浓度的增加<sup>[7]</sup>), GaAs 的刻蚀速率变快, 而 AlAs 的刻蚀速率变化不大, 在 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例为 15/5sccm 时, GaAs/AlAs 具有最大选择比 262。

图 1(b) 为 GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率与二者的选择比随着 RF 偏压电源功率的变化情况。其中, SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例为 15/5sccm, 主电源功率为 500W, 气室

压力为 2Pa, 刻蚀时间为 3~5min。增加 RF 偏压电源功率, GaAs 和 AlAs 的刻蚀速率都将变大, 但是 GaAs/AlAs 选择比随之降低, 这与等离子体能量随 RF 偏压电源功率增大, 非挥发性生成物 AlF<sub>3</sub> 来不及钝化就被刻蚀掉了有关<sup>[4]</sup>。在 RF 偏压电源功率为 10W 时, GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率分别为  $2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}/\text{min}$  和  $1.5 \pm 0.1 \text{nm}/\text{min}$  (3 次重复性实验的统计平均值及相对误差范围), GaAs/AlAs 的选择比达 1500。关闭 RF 偏压电源 (即 RF 偏压电源功率为 0W), GaAs/AlAs 的选择比达 3300 以上。

图 1(c) 为 GaAs, AlAs 的平均刻蚀速率与二者的选择比随着气室压力的变化情况。其中, SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例为 15/5sccm, RF 偏压电源功率为 20W, 主电源功率为 500W, 刻蚀时间为 3~5min。数据表明, GaAs 的刻蚀速率在低的气室压力变化范围内 (0~2Pa), 呈明显上升趋势; 但是, 随着气室压力的进一步增加 (2~6.65Pa), GaAs 的刻蚀速率将会降低 (可能是与较高等离子体浓度, 导致等离子体间彼此碰撞所损耗的能量增大, 从而降低物理刻蚀作用有关<sup>[4]</sup>)。另一方面, AlAs 的刻蚀速率很低 ( $\leq 18 \text{nm}/\text{min}$ ), 并一直随气室压力的增加而降低。在低的气室压力范围 ( $< 1.3 \text{Pa}$ ), GaAs/AlAs 的选择比很低 ( $< 65$ ), 然后随着气室压力的增加而缓慢变大, 最终在 6.65Pa 时 GaAs/AlAs 的选择比达 460。

#### 3.2 喇曼散射测试

喇曼光谱仪是一种无损伤、高精度应力测试工具。当压力作用在材料表面的时候, 它的晶格就会发生形变, 从而固有频率就会改变, 进而导致了喇曼频移的变化, 因此根据喇曼频移的变化可以标定出应力的大小。对于 [001] 晶向的晶体, 相对喇曼频移与应力的关系如下<sup>[10]</sup>:

$$\Delta\bar{\omega} = \frac{\lambda_3}{2\bar{\omega}_0} = \frac{q(S_{11} + S_{12}) + pS_{12}}{2\bar{\omega}_0} \sigma_{xx} \quad (1)$$

其中  $p, q$  为分子形变潜能;  $S_{11}, S_{12}$  为材料的柔性张量;  $\sigma_{xx}$  为应力。

对于 [001] 晶向的 GaAs, 相对喇曼频移与应力具有如下关系:

$$\sigma_{xx} = -576\Delta\bar{\omega} \quad (2)$$

其中 “-” 代表应力为张应力。

由于晶体结构中的应力改变能反映晶格结构的损坏程度, 因此采用喇曼光谱仪对刻蚀后实验片表面的应力大小进行了测试。图 2 是在保持其他条件不变的情况下, 刻蚀后的 GaAs 衬底材料喇曼频移随不同 RF 偏压电源功率 (0, 10, 20W) 和不同气室压力 (0.27, 4, 6.65Pa) 的变化情况。可以看出, 喇曼频移随着 RF 偏压电源功率的增加而变大, 由 (2) 式可得 0~20W RF 偏压电源功率的改变量, 能引起约 230MPa 的应力变化; 同样, 在只有气室压力变化的情况下, 喇曼频移随着气室压力的增加而减小, 在 0.27~6.65Pa 的压力变化范围内, 应力改变量为 380MPa。

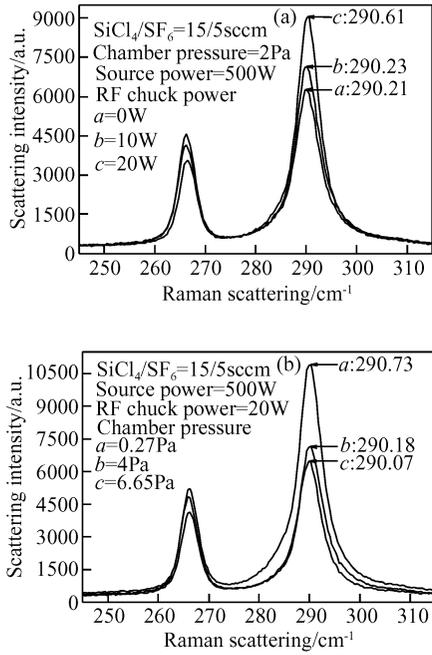


图 2 刻蚀后的 GaAs 衬底喇曼光谱测试 (a)不同 RF 偏压电源功率; (b)不同气室压力

Fig.2 Raman spectra measurements of the etched GaAs substrate (a) Different RF chuck powers; (b) Different chamber pressures

3.3 AFM 和 SEM 测试

平滑的被刻蚀面与精确的尺寸和侧壁控制对于大多数器件加工来说是比较重要的. SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体配比、RF 偏压电源功率及气室压力除了影响 GaAs 和 AlAs 的平均刻蚀速率以及二者选择比之外, 它们对刻蚀后的样品表面形貌与侧壁也具有重要影响. 一般来说, 随着化学刻蚀的增强(高的气室压力、低的 RF 偏压电源功率), 被刻蚀面粗糙度增加. 图 3 是在 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例为 15/5sccm, RF 偏压电源功率为 20W, 主电源功率为 500W, 气室压力为 2Pa, 刻蚀时间为 3min 时, 被刻蚀 GaAs 衬底和样品的 AFM 表面形貌, 其 RMS 面粗糙度分别为 83nm 和 135nm.

由于干法刻蚀是等离子体物理轰击与化学刻蚀共同作用的结果, 高的气室压力与低的 RF 偏压电源功率将增强化学刻蚀作用, 最终将使被刻蚀面趋于各向同

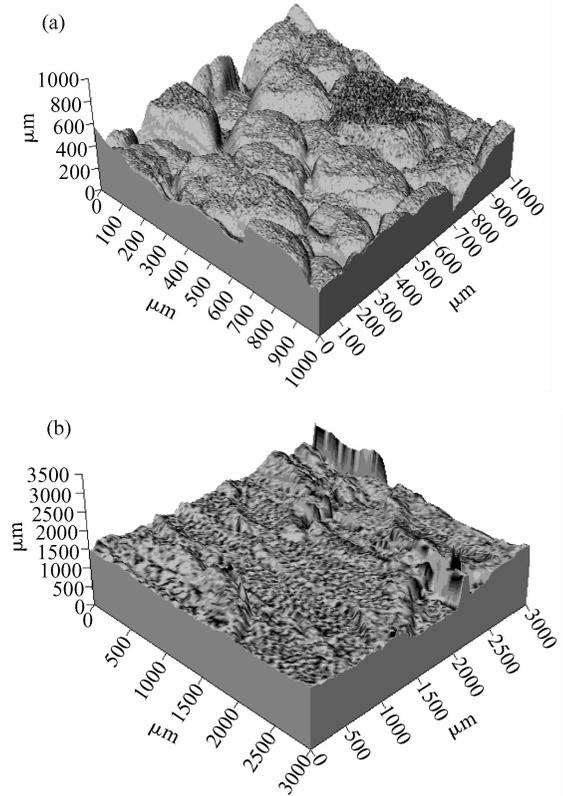


图 3 GaAs 和 AlAs 的三维 AFM 表面形貌 (a)GaAs 三维形貌(1μm×1μm×1μm); (b)AlAs 三维形貌(3μm×3μm×3.5μm)

Fig.3 Three-dimension AFM surface images of GaAs and AlAs layers (a) Three-dimension image of GaAs (1μm×1μm×1μm); (b) Three-dimension image of AlAs (3μm×3μm×3.5μm)

性. 实验研究发现, 为了获得精确的尺寸控制和垂直的被刻蚀侧壁, 气室压力应保持在 4Pa 以下, RF 偏压电源功率应达到 10W 以上.

图 4 是在 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体比例为 15/5sccm, RF 偏压电源功率为 10W, 主电源功率为 500W, 气室压力为 2Pa, 刻蚀时间为 3min 时, 分别在 GaAs 衬底与样品上所刻蚀图形的 SEM 图. 可以看出, 采用此配方的 GaAs 衬底被刻蚀侧壁具有良好的各向异性, MOCVD 生长的样品表面也形成了凸台结构(其主要为 30nm 的 GaAs 保护层), 同时表面的 AlF<sub>3</sub> 非挥发性生成物清晰可见.

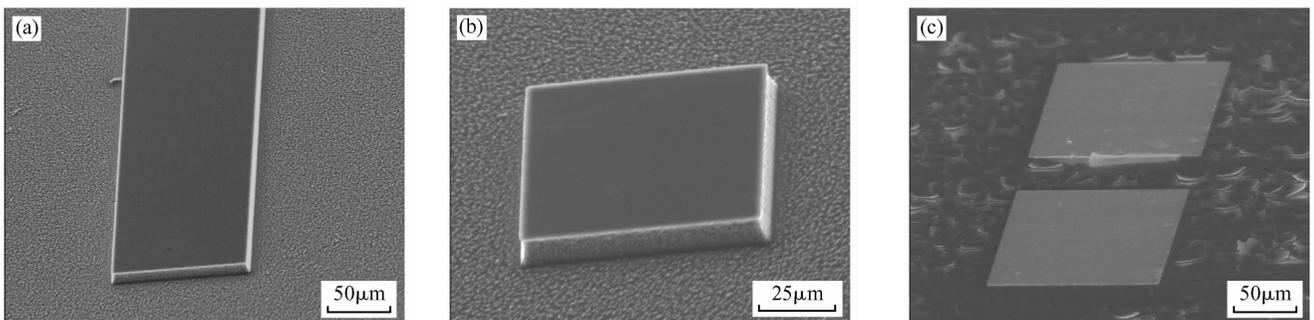
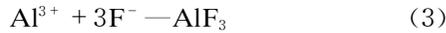


图 4 GaAs 衬底和样品上刻蚀图形的 SEM 图 (a)GaAs 衬底上刻蚀的长方形; (b)GaAs 衬底上刻蚀的正方形; (c)刻蚀后的样品

Fig.4 SEM photo of GaAs substrate and the sample (a) Rectangle etched on GaAs substrate; (b) Square etched on GaAs substrate; (c) Etched sample

### 3.4 选择性刻蚀机理

对于 GaAs 来说, As 与 Cl 和 F 反应的产物都是挥发性的, Ga 与 Cl 的反应产物也是挥发性的, 因此在 SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> 气体中, GaAs 能够被快速刻蚀掉; 但由于 AlAs 与 SF<sub>6</sub> 发生如下反应:



其反应产物 AlF<sub>3</sub> 是非挥发性的, 因此 AlAs 层能起到中止刻蚀的作用<sup>[6]</sup>.

## 4 结论

研究了 GaAs/AlAs 的 ICP 选择性干法刻蚀, GaAs/AlAs 选择比达到 1500 以上, 同时被刻蚀样品等离子体损伤小, 表面光滑, 侧壁近乎垂直, 具有良好的各向异性. 此工艺在 MESFET, HBT, HEMT 等器件栅加工以及 MEMS 体刻蚀中具有广泛的应用前景.

### 参考文献

- [1] Dehe A, Fricke K, Mutamba K, et al. A piezoresistive GaAs pressure sensor with GaAs/AlGaAs membrane technology. *J Micro-mech Microeng*, 1995, 5:139
- [2] Uenishi Y, Tanaka H, Ukita H. Characterization of AlGaAs mi-

- crostructure fabricated by AlGaAs/GaAs micromachining. *IEEE Trans Electron Devices*, 1994, 41(10):1778
- [3] Fobeletst K, Vounckx R, Borghs G. A GaAs pressure sensor based on resonant tunnelling diodes. *J Micromech Microeng*, 1994, 4:123
- [4] Lin C S, Fang Y K, Chen S F, et al. Improving reactive ion etching selectivity of GaAs/AlGaAs with He plus. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2004, 7:59
- [5] Hays D C, Cho H, Jung K B. Selective dry etching using inductively coupled plasmas Part I. GaAs/AlGaAs and GaAs/InGaP. *Appl Surf Sci*, 1999, 147:125
- [6] Salimian S, Cooper C B. Selective dry etching of GaAs over AlGaAs in SF<sub>6</sub>/SiCl<sub>4</sub> mixtures. *J Vac Sci Technol B*, 1988, 6(6):1641
- [7] Murad S K, Wang P D, Cameron N I. Damage free and selective RIE of GaAs/AlGaAs in SiCl<sub>4</sub>/SiF<sub>4</sub> plasma for MESFET and pseudomorphic HEMT's gate recess etching. *Microelectronic Engineering*, 1995, 27:439
- [8] Wang Weilin, Liu Xunchun, Wei Ke, et al. Selective etching of GaAs/AlGaAs by ICP. *Journal of Function Materials and Devices*, 2000, 6(3):174 (in Chinese) [王惟林, 刘训春, 魏珂, 等. GaAs 的 ICP 选择刻蚀研究. *功能材料与器件学报*, 2000, 6(3):174]
- [9] Malik R J, Lunardi L M, Ryan R W, et al. Submicron scaling of AlGaAs/GaAs self-aligned thin emitter heterojunction bipolar transistors (sate-HBT) with current gain independent of emitter area. *Electron Lett*, 1989, 25(17):1175
- [10] Sang Shengbo, Xue Chenyang, Zhang Wendong. Raman quantitate stress in nano-thin film of MEMS. *Solid State Phenomena*, 2007, 121~123:943

## Selective Dry Etching of GaAs/AlAs Based on SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> Mixtures by ICP\*

Tong Zhaomin<sup>1,†</sup>, Xue Chenyang<sup>1</sup>, Zhang Binzhen<sup>1</sup>, Wang Yong<sup>2</sup>,  
Zhang Wendong<sup>1</sup>, and Zhang Xiongwen<sup>2</sup>

(1 National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology, Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China)

(2 The 13th Research Institute, China Electronics Technology Group Cooperation, Shijiazhuang 050000, China)

**Abstract:** Selective dry etching of GaAs/AlAs with SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> mixtures by inductively coupled plasma (ICP) is reported. With different SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> ratios, chamber pressure, and RF chuck power, the average etch rates of GaAs, AlAs, and their selectivity are studied. Proper gases ratios of SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> (15/5sccm), lower RF chuck power, and higher chamber pressure enhance the formation of AlF<sub>3</sub> nonviolent produce and encourage to the selectivity of GaAs/AlAs. When the gases ratios of SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub> are at 15/5sccm, RF chuck power is 10W, source power is 500W, and chamber pressure is 2Pa, the selectivity of GaAs/AlAs reaches at least 1500. The plasma damage of etched GaAs substrate is conducted by Raman spectroscopy under different RF chuck power and chamber pressure, atomic force microscope (AFM), and scanning electron microscope (SEM) also have been applied to view the surface morphology and sidewall, respectively.

**Key words:** GaAs/AlAs; ICP; selective dry etching; SiCl<sub>4</sub>/SF<sub>6</sub>

**EEACC:** 2550G

**Article ID:** 0253-4177(2008)06-1194-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50775209, 50535030)

† Corresponding author. Email: tong-zhaomin@sohu.com

Received 27 October 2007, revised manuscript received 22 November 2007