

ICP 刻蚀对 InAsP/ InP 应变多量子阱的损伤^{*}

曹 萌^{1,2} 吴惠桢^{1,†} 劳燕锋¹ 黄占超¹ 刘 成¹ 张 军³ 江 山³

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

(3 武汉邮电科学研究院, 武汉 430074)

摘要: 为了研究 ICP 刻蚀对 InAsP/ InP 应变多量子阱的损伤情况, 用气态源分子束外延技术生长了经特殊设计的 InAsP/ InP 应变多量子阱结构. 采用感应耦合等离子体对其进行刻蚀. 通过测量刻蚀前、后量子阱结构的光致发光谱, 确定了刻蚀 75nm 后样品损伤深度约为 40nm, 应用 Rahman 模型计算得到的理论损伤深度为 43.5nm, 两者符合得比较好. 通过分析损伤产生的机理, 认为产生损伤的主要原因是离子隧穿.

关键词: 干法刻蚀; 应变量子阱; 光致发光谱; 损伤

PACC: 6170; 4255B; 7855E

中图分类号: TN305

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)01-0178-05

1 引言

与传统湿法腐蚀相比, 干法刻蚀虽有良好的选择性、均匀性、各向异性等优点, 但同时也对器件产生损伤, 从而影响器件的光学和电学性能, 所以研究干法刻蚀^[1]及其损伤产生机理、检测方法具有重要的意义^[2~4]. 目前已有很多实验方法用来研究干法刻蚀损伤: 透射电镜可以直接显示刻蚀后的缺陷分布情况^[5]; 喇曼散射研究显示表面损伤深度与所用轰击粒子的能量有关^[6]; 深能级瞬态谱 (DLTS) 可以发现几种不同类型的缺陷^[7]; 此外还有肖特基二极管^[8], 光致发光谱^[9,10], 电导测量^[11]等方法. 以前人们的研究对象集中在 GaAs/ AlGaAs, InGaAs/ InGaAsP^[12] 或 InGaAs/ InP 晶格匹配材料体系, 而对于应变材料体系的刻蚀损伤研究很少. 本文所研究的 InAsP/ InP 应变量子阱材料体系通过应变提高量子阱导带带阶, 增强了对电子的限制, 并且使价带轻、重空穴带分离, 改善了激光光谱的偏振特性^[13]. 所以 InAsP/ InP 量子阱材料体系作为 1310 和 1550nm 激光器和探测器的最主要有源材料之一, 极大地提高了器件的工作性能. 但是在器件的制作过程中, 采用干法刻蚀可能会造成 InAsP/ InP 应变量子阱有源层的损伤, 降低器件的工作性能. 因此本文主要研究感应耦合等离子体 (ICP) 刻蚀对 In-

AsP/ InP 应变量子阱材料体系的损伤, 分析损伤机理, 获得损伤深度.

为了研究 ICP 刻蚀对 InAsP/ InP 应变量子阱材料体系的损伤情况, 我们特别设计了 InAsP/ InP 应变多量子阱结构, 并用精确控制的气态源分子束外延 (GSMBE) 技术生长了 InAsP/ InP 应变多量子阱, 然后用 ICP 刻蚀技术对量子阱进行刻蚀, 采用光致发光 (PL) 谱测量方法研究干法刻蚀对 InAsP/ InP 应变多量子阱的损伤, 损伤情况可以通过分析刻蚀前后外延结构 PL 谱的变化而得到.

2 实验

采用 GSMBE 在 InP(100) 半绝缘衬底上生长了 InAsP/ InP 应变多量子阱结构. In 为固态源, 在 920 °C 下从束源炉中热蒸发而得到, As 和 P 为气态 AsH₃ 和 PH₃ 源, 由裂解炉在 980 °C 下裂解得到. InAsP 的生长速率为 0.22nm/s, InP 的生长速率为 0.27nm/s, 整个结构有 6 层 InAsP 压应变量子阱和一层厚的 InAsP 校准层, 具体结构见图 1. 首先在衬底上生长了 200nm 的 InP 缓冲层和 30nm 的 InAsP 校准层, 然后从衬底向上依次生长了 6 层 InAsP 量子阱, 其厚度依次为 9.6, 6.6, 5.0, 4.0, 3.2 和 2.4nm, 阱层也相应标记为阱 6, 5, 4, 3, 2, 1. 各量子阱之间的垒层为 InP, 厚度均为 30nm, 最后是 80nm

^{*} 国家重点基础研究发展规划资助项目 (批准号: 2003CB314903)

[†] 通信作者. Email: hzwu@mail.sim.ac.cn

2005-05-21 收到, 2005-10-03 定稿

的 InP 帽层,整个结构的厚度为 520.8nm.

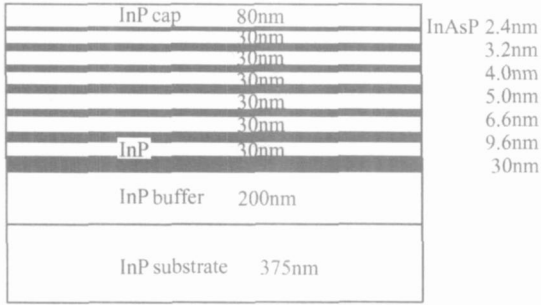


图 1 InAsP/ InP 应变多量子阱结构

Fig. 1 Structure of strained InAsP/ InP multiple quantum well

样品采用感应耦合等离子体刻蚀方法进行刻蚀.在刻蚀之前,先用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法对一部分 InAsP/ InP 应变多量子阱样品用 Si_3N_4 作掩膜进行保护. Si_3N_4 掩膜厚度为 420nm.在刻蚀过程中,反应室里的压强为 0.3Pa,底电极的温度为 20,Ar 和 Cl_2 的流量分别为 12sccm 和 6sccm,ICP 功率为 200W,自偏压为 130V,刻蚀时间为 60s,刻蚀后反应室用氮气进行清洗.

我们在室温下用傅里叶红外光谱仪 (MAGNA-IR 860) 测量样品 PL 谱.样品在镀 Si_3N_4 掩膜之前首先测量 PL 以便与刻蚀后比较.刻蚀后用 HF 酸去除 Si_3N_4 掩膜,用台阶仪测量刻蚀深度,并对刻蚀部分进行 PL 谱测量. PL 谱测量过程中 Ar 离子激光器的 514.5nm 激光谱线作为泵浦光源.激光束经过反射镜反射及凸透镜聚焦在样品上,光斑直径约为 0.5mm.荧光经氟化钙 (CaF_2) 分束镜后产生平行光束,并用碲镉汞 (MCT) 探测器探测荧光信号.

3 结果和讨论

图 2 给出了样品未刻蚀部位的 PL 谱,PL 谱强度从小到大依次对应泵浦功率为 5,10,20,50,100,150,200mW.阱 1 到阱 6 对应的峰位依次为 1.154,1.191,1.227,1.258,1.293,1.332 μm .光在半导体中传播时的衰减规律为 $I = I_0 e^{-\alpha d}$,其中吸收系数 $\alpha \approx 2 \times 10^4 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \text{cm}^{-1}$,d 为光在半导体中的传播距离.各个阱对应不同的吸收系数,入射光为泵浦光源.由此可以计算各个阱对应的相对强度.部分计算结果如图 3 中的插图所示,同一阱的 PL 谱强度随功率线性变化.阱 1 的理论值与实验值相差较大.由计算可知自阱 1 至阱 6 强度依次减小,但图 2 中阱 1 的强度不是最大.这是由于阱 1 非常窄,InAsP 导带第一子带向上移动较多,势垒对电子限制减弱,

从而使 PL 谱强度相对降低.另外,辐射发光复合与非辐射复合之间始终存在竞争关系. InAsP/ InP 应变多量子阱结构的阱层与垒层的异质界面存在界面态,它是非辐射复合机制之一.由于阱 1 非常薄,界面态的非辐射复合影响不能忽略,从而导致了 PL 谱强度的降低,但随着阱层的增厚,界面态非辐射复合的影响将会减小.图 3 为实验测量得到的能量偏移与包络函数计算法得到的限制能级进行的比较^[14],两者吻合较好.由于量子尺寸效应 PL 峰对应的能量偏移随阱宽的减小而增加.计算中,在室温下 InAsP 和 InP 的带宽分别取 0.844 和 1.344eV; InAsP 有效电子质量和重空穴质量分别为 0.054 m_0 和 0.388 m_0 ; InP 有效电子质量和重空穴质量分别为 0.606 m_0 和 0.077 m_0 ; 导带带阶 ΔE_c 为 70%.

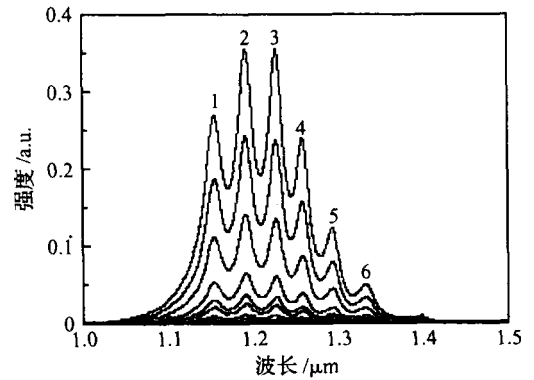


图 2 样品未刻蚀部位 PL 谱随泵浦功率的变化

Fig. 2 PL intensity of the unetched sample at different pump powers

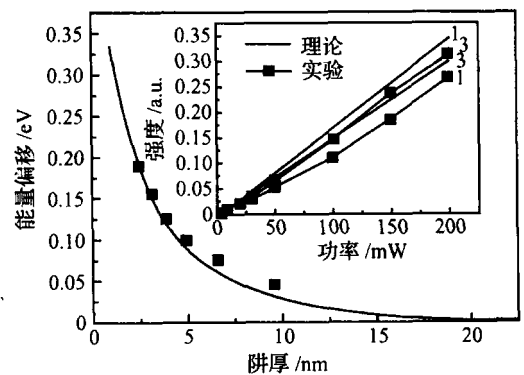


图 3 量子阱 PL 峰的能量偏移随阱宽的变化与包络函数计算结果的比较,插图为刻蚀前阱 1 和 3 的 PL 谱强度随泵浦功率变化

Fig. 3 PL peak shift versus well width Solid line is the calculation result of envelope function. The inset is the PL intensity of well 1 and 3 variation with pump power before etching.

图 4 给出了刻蚀盖帽层 75nm 后样品的 PL 谱图,测量条件与未刻蚀样品一致.可以看到阱 1 所受

损伤最为厉害,已经接近消失;阱 2 也受到很大的损伤;阱 3 不受损伤,其强度还有增加的趋势,这是因为盖帽层大部分已被刻蚀掉,InP 盖帽层对泵浦光的吸收已经很小.图 5 画出了阱 1 至阱 3 的发光强度随功率变化曲线.可以看到对于单个量子阱,理论计算与实验数据均显示,同一阱的强度随功率仍呈线性变化.但是,阱 1 和阱 2 理论值和实验值相差很大,说明这两个阱受损伤的程度较大,而阱 3 理论值与实验值较吻合,说明阱 3 未受损伤.刻蚀前盖帽层顶到阱 2 底的距离为 115nm,刻蚀掉盖帽层 75nm 后距离约为 40nm,这个距离可以认为是 ICP 刻蚀的损伤深度.

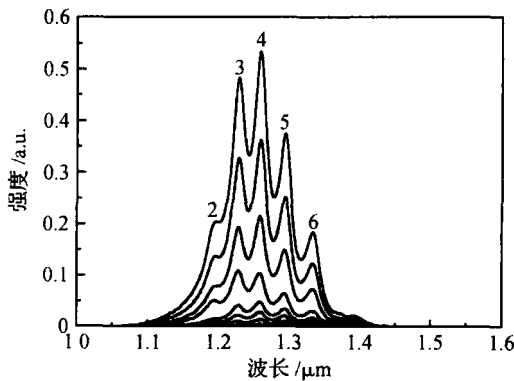


图 4 样品刻蚀部位 PL 谱随泵浦功率的变化

Fig. 4 PL intensity of the etched sample at different pump power

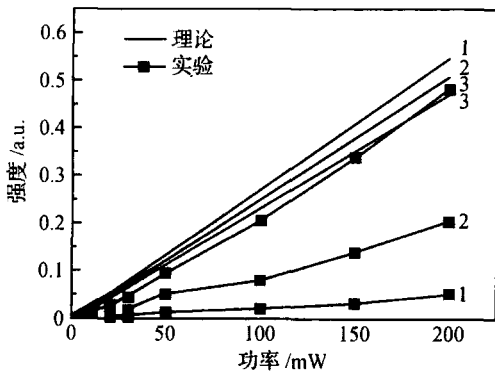


图 5 刻蚀后阱 1 至阱 3 的 PL 谱强度随泵浦功率变化

Fig. 5 PL intensity of well 1 to well 3 versus pump power after etching

我们通过理论计算确定了刻蚀 75nm 后的具体损伤深度.表面损伤深度 l 可以通过求解表面附近导带边能量 $\phi(y, \tau)$ 的泊松方程 $\frac{\partial^2}{\partial y^2} \phi(y, \tau) = \frac{e}{\epsilon} [N_d - n_0(y, \tau)]$ 来得到.根据 Rahman 模型^[15]求得 $l = l_0 (1 + \frac{e^2 n_0 \lambda^2}{\epsilon \phi_0})^{1/2}$. 其中 $l_0 = (2\epsilon \phi_0 / e^2 N_d)^{1/2}$; $n_0 =$

$\frac{\lambda g_0}{v} (1 - e^{-v\tau/\lambda})$; $n_0(y, \tau) = n_0 e^{-y/\lambda}$ 为缺陷分布函数; N_d 为离子化施主浓度; λ 为平均隧穿距离; ϕ_0 为 InAsP 表面势能; ϵ 为 InAsP 相对介电常数; v 为刻蚀速度; g_0 为缺陷产生的速率.我们计算出 l 为 43.5nm,由此可见我们的理论计算值和实验值还是比较吻合的.图 6 为刻蚀损伤深度随刻蚀深度变化的理论曲线,插图为刻蚀深度随刻蚀时间的变化.

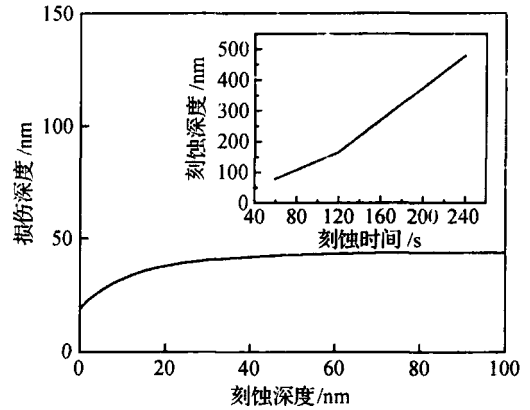


图 6 刻蚀损伤深度随刻蚀深度变化理论曲线 插图为刻蚀深度随刻蚀时间的变化.

Fig. 6 Theoretical result of the damaged depth with the etched depth The inset is the change of the etched depth with etching time.

我们知道,发射能量约 1keV 的离子流直接轰击半导体材料表面产生的物理损伤深度是几个纳米.缺陷在材料表面以下几纳米处以一定速率产生,如果缺陷不扩散,那么它们只影响材料的表面性质,而且缺陷会随着刻蚀的进行被去除,但在刻蚀停止层处缺陷被保留下来.此外扩散只发生在刻蚀过程中,并且要求扩散系数约为 $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$,这比刻蚀过程中样品在最大温度下的实际扩散系数大很多数量级^[15],所以缺陷扩散不会导致较大的损伤深度.目前我们认为晶体材料中这种较深缺陷产生的主要机理是离子隧穿,也就是离子沿着晶格低晶面指数的方向进行传播.隧穿深度与离子类型、被刻蚀的材料、晶格温度、表面条件有关,表面条件随刻蚀进行而改变.隧穿离子类型和能量很大程度上决定了隧穿距离.刻蚀过程中刻蚀离子能量很稳定,所以损伤随刻蚀时间变化不大.一定能量下,质量小的离子隧穿距离较深,平面隧穿和轴向隧穿均有可能.本实验中 Ar^+ 对 InP 的刻蚀,其刻蚀是沿各个方向进行. Stoffel^[16]通过数值模拟确定了金刚石/闪锌矿结构的晶格中 110 方向比较容易隧穿,因为此方向上晶面之间的面间距最大,原子之间的键合力最弱,因此当离子沿着 110 方向传播时损伤深度最大.隧穿过程中离子会与光子和电子发生多重散射,从而使其

运动速度减弱. 当离子隧穿到一定的距离, 广角散射会导致离子的剩余能量以晶格损伤的形式损耗. 在较低的能量下, 隧穿离子产生点缺陷和局限性的缺陷复合体, 点缺陷包括空位、间隙、空位-间隙对. 在较高的能量下, 轰击离子产生碰撞流导致延伸缺陷的形成.

4 结论

我们设计并利用 GSMBE 技术生长了具有不同阱宽的 InAsP/ InP 应变多量子阱结构, 采用 ICP 刻蚀技术对量子阱结构进行干法刻蚀. 通过分析刻蚀前、后样品的光致发光谱确定刻蚀 75nm 后样品损伤深度约为 40nm, 用 Rahman 模型计算得到的理论损伤深度为 43.5nm, 两者符合得比较好. 通过分析损伤产生的机理, 认为产生损伤的主要原因是离子隧穿.

参考文献

- [1] Liu Wenkai, Lin Shiming, Wu Shu, et al. Research on etch rate of reactive ion etching of GaAs, AlAs and DBR. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(9) :1222 (in Chinese) [刘文楷, 林世鸣, 武术, 等. GaAs, AlAs, DBR 反应离子刻蚀速率的研究. 半导体学报, 2001, 22(9) :1222]
- [2] Nunoya N, Nakamura M, Tamura M, et al. Characterization of etching damage in Cl_2/H_2 -reactive-ion-etching of GaInAs/InP heterostructure. Jpn J Appl Phys, 1999, 38(12A) :6942
- [3] Franz G. Damage in / semiconductor caused by hard-and soft-etching plasmas. J Vac Sci Technol A, 2001, 19(3) :762
- [4] Rahman M, Deng L G, Wilkinson C D W, et al. Studies of damage in low-power reactive-ion etching of - semiconductors. J Appl Phys, 2001, 89(4) :2096
- [5] Sugatu S, Asakawa K. Investigation of GaAs surface morphology induced by Cl_2 gas reactive ion beam etching. Jpn J Appl Phys, 1983, 22(12) :L813
- [6] Sendra J R, Armelles G, Anguita J. Optical study of InP etched in methane-based plasma by reactive ion beam etching. Semicond Sci Technol, 1996, 11 :238
- [7] Achouche M, Clei A, Harmand J C, et al. Characterization of electrical damage induced by CH_4/H_2 reactive ion etching of molecular beam epitaxial InAlAs. J Vac Sci Technol B, 1996, 14(4) :2555
- [8] Pang S W, Fang R, Kunst M, et al. CH_4/H_2 reactive ion etching induced damage of InP. J Vac Sci Technol B, 2000, 18(6) :2803
- [9] Deng L G, Rahman M R, Wilkinson C D W, et al. Enhanced damage due to light in low-damage reactive-ion etching process. Appl Phys Lett, 2000, 76(20) :2871
- [10] Chen Z Z, Qin Z X, Tong Y Z. Etching damage and its recovery in n-GaN by reactive ion etching. Physica B, 2003, 334(1) :188
- [11] Morello G, Baron C, Sarocchi D, et al. Evaluation of induced damage by CH_4/H_2 reactive ion etching on InP: n^{++} . Microelectron Eng, 2003, 67/68(1) :356
- [12] Wu Genzhu, Zhang Ziying, Ren Dacui, et al. Optically pumped InGaAs/ InGaAsP MQW microdisk laser grown by MOCVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8) :1057 (in Chinese) [吴根柱, 张子莹, 任大翠等. MOCVD 生长 InGaAs/ InGaAsP 多量子阱光泵微碟激光器. 半导体学报, 2001, 22(8) :1057]
- [13] Lao Yanfeng, Wu Huizhen, Huang Zhanchao. Luminescence properties of annealed and directly wafer-bonded InAsP/ InGaAsP multiple quantum wells. Semicond Sci Technol, 2005, 20 :615
- [14] Lao Yanfeng, Wu Huizhen, Huang Zhanchao. The design of GaInAs/ InGaAsP quantum well structure of semiconductor laser used on 1.44 μm . Rare Metal, 2004, 28(3) :511 (in Chinese) [劳燕锋, 吴惠桢, 黄占超. 用于 1.44 μm 半导体激光器的 GaInAs/ InGaAsP 量子阱结构的设计. 稀有金属, 2004, 28(3) :511]
- [15] Rahman M. Channeling and diffusion in dry-etch damage. J Appl Phys, 1997, 82(5) :2215
- [16] Stoffel N G. Molecular dynamics simulation of deep penetration by channeled ions during low-energy ion bombardment of - semiconductors. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(2) :651

Investigation of ICP Etching Damage of InAsP/ InP Strained Multiple Quantum Wells *

Cao Meng^{1,2}, Wu Huizhen^{1,†}, Lao Yanfeng¹, Huang Zhanchao¹, Liu Cheng¹,
Zhang Jun³, and Jiang Shan³

(1 State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(3 Wuhan Research Institute of Posts & Telecommunications, Wuhan 430074, China)

Abstract : To investigate the ICP etching damage to InAsP/ InP strained multiple quantum wells ,specially designed InAsP/ InP strained multiple quantum wells (SMQWs) are grown using gas source molecular beam epitaxy and etched by an inductively coupled plasma. The depth of damage in the SMQW structure is about 40nm after etching for 75nm. This is determined by measuring the photo-luminescence spectra of the sample before and after etching. This result is in good agreement with the theoretical damage depth of 43.5nm by M. Rahman 's model. It is found that the defects are mainly caused by ion channeling.

Key words : dry etching; strained multiple quantum wells; PL spectra; damage

PACC : 6170; 4255B; 7855E

Article ID : 0253-4177(2006)01-0178-05

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(No. 2003CB314903)

† Corresponding author. Email : hzwu@mail.sim.ac.cn

Received 21 May 2005 ,revised manuscript received 3 October 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics