

# 采用 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 混合气对 InP 进行反应离子腐蚀的研究

李建中 陈纪瑛

(中国科学院 半导体研究所, 北京, 100083)

1990年5月11日收到, 9月9日定稿

$\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合气可以在室温下对 InP 进行反应离子腐蚀。由于腐蚀反应过程产生一定的沉积物, 有利于增加图形侧墙腐蚀的钝化保护, 实现垂直腐蚀, 并能提高掩模的掩蔽作用。实验结果说明这是比较实用的一种腐蚀气体系统。对这个腐蚀系统进行了系统的实验, 说明气体成分、工作气压、气体流量、射频功率以及掺入氩气对腐蚀效果的影响。

## 一、引言

干法腐蚀正在逐渐显示出它必然的重要性。制作 III-V 族材料的微细结构器件有着各种不同的要求, 有的需要高精度、毫微米级的图形刻制; 有的要求准确的深度腐蚀; 在制作激光器时要求垂直的激射腔面或有一定倾角的反射面; 在多次外延生长之前需要无损伤、无污染的光滑表面等等。对这些形色各异的要求, 需要采用不同的工艺方法来实现。由于 III 族和 V 族元素的物理和化学特性差别甚远, 使工艺条件的优化更难以掌握, 迫使人们作深入的探索。近年来这方面已有很大进展, 加之由于光电集成技术的发展, 干法腐蚀已几乎成为必然的途径。这正是促进发展 III-V 族材料的干法腐蚀技术的原因。

曾经使用过多种干法腐蚀方式, 但由于反应离子腐蚀技术具有设备简单、易于掌握工艺、便于扩大生产使用, 以及各向异性、选择性、均匀性都比较好等工艺优点, 仍然是当前主要的腐蚀方式。InP 材料在光电子器件中占有重要地位, 在长波长光通信方面有它独到的优点。近年来对 InP 器件的研究取得了很大的进展, 因此对 InP 材料的干法刻蚀技术的进一步发展完善, 更有它的迫切性。过去较长一段时间对 InP 的反应离子腐蚀都采用氯基气体, 结果都很不理想。最近报道了采用甲烷和氢的混合气对 InP 进行反应离子腐蚀, 得到很好的效果<sup>[1]</sup>, 而且在多方面证实是可行的<sup>[2,3,4]</sup>。这种混合气体的突出优点是无毒、无腐蚀性, 这对人体和设备都是至关重要的。腐蚀过程中可形成有效的聚合物沉积层, 增强掩模的掩蔽作用, 提高腐蚀选择比。为了发展光电子器件, 制作长波长激光器, 我们采用这个气体系统, 对 InP 材料的反应离子腐蚀进行了系统的工艺研究, 得到满意的结果。本文将展示实验结果, 并对一些现象作简要的分析。

## 二、实验设备和样品制备

本实验所使用的设备为英国 Plasma Technology 公司生产的 RIE80 型平行板双极

式反应离子腐蚀系统。其排气系统由罗茨泵和括板机械泵组成，并有泵油过滤循环系统。反应室气压由电容式真空计测试，并装有下游式节流阀自动气压控制系统。放样品的下电极直径为 17cm，其表面有阳极氧化镀层，接 13.56MHz 的射频电源，功率在 0—600W 范围内可调，并有自动匹配装置。下电极的温度由恒温箱通入循环液体自动调温。可控温度范围为 -20~+80℃。在本实验中，下电极一直保持恒温 60℃。上电极接地，两电极间距为 5cm。三路工艺气体分别由质量流量计控制气体流量，混合后通过上电极的喷淋孔送入反应室。反应室由玻璃桶壁和上下铝盖板构成。

用于刻蚀实验的材料为 (100)InP 样品，是掺 S 或 Te 的 N 型或掺 Zn 的 P 型材料（实验说明：两者的腐蚀特性没有明显区别），经过化学抛光和清洁处理后用投影光刻技术制作掩模图形。掩模材料为正型光刻胶（曾使用 AZ1350-SF、AZ1450、AZ4620 等型号）。每次实验均先将反应室抽空到  $< 10^{-4}$ Pa 的本底气压，再通入反应气体。由于不同气体有不同的抽速，所显示的反应室气压读数应是混合气的总气压。刻蚀后的样品在 Tencor 公司的  $\alpha$ -step 250 型台阶仪测出腐蚀深度，除以腐蚀时间，得到平均腐蚀速度。由于不同条件下产生不同程度的淀积物，为了避免因淀积物所引起蚀速随腐蚀时间的变化而影响数据的准确性，一般不宜采用过长的腐蚀时间。用扫描电子显微镜对样品作形貌和刻蚀断面观察分析。并以 PHI 公司的  $\phi$ 550 型俄歇能谱仪作表面成份分析。

### 三、实验结果和分析

用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  气体腐蚀 InP 的系统中，淀积物问题是一个突出的特点。反应离子腐蚀过程中的气体离化率、等离子体密度、离子能量、游离基浓度等都是影响腐蚀速率的直接因素，而腐蚀/淀积的过程机理却是影响腐蚀过程是否得以进行的先决条件。在气体辉光放电等离子体状态下的化学反应过程按生成物的挥发性而形成腐蚀反应或淀积成膜。这就是反应离子腐蚀 (RIE) 和等离子体化学气相淀积 (PECVD) 的反应机理的主要区别。这两种相反的反应过程的形成因素取决于不同的工艺参数，而起最主要作用的是气体等离子体的化学成份。一般情况下，在反应离子刻蚀过程中同时存在腐蚀和淀积两个相反的过程。在实用条件下，反应生成物的气化温度在 200℃ 以下时，会从腐蚀材料表面脱附出来成为反应尾气而被抽走。与此同时也伴有某种高挥发温度的产物，淀积在材料表面，不同程度地阻碍腐蚀的进行。因此在对腐蚀工艺条件进行优化时，首先要探明在不同工艺条件下气体成份的影响。然后了解其它工艺参数的作用趋势。应该指出，腐蚀断面轮廓是一个很重要的腐蚀特性，而腐蚀过程的物理成份对此又起着重要的作用。掺入氩气将会得到明显改进的效果。下面将就实验所得腐蚀速率、刻蚀断面轮廓，以及表面分析等方面的结果进行讨论。

#### 1. 工艺参数对腐蚀速率的影响

##### (1) 气体成份与蚀速的关系

由于 V 族元素的氟化物或氯化物是气体或低挥发温度的液体，III 族元素的氯化物是中等高沸点液体，而其氟化物却是高熔点固体，因此以往用卤素气体进行 III-V 族化合物的反应离子腐蚀时均采用氯基气体。对 InP 来说，氯基气体的腐蚀效果并不满意，往往需

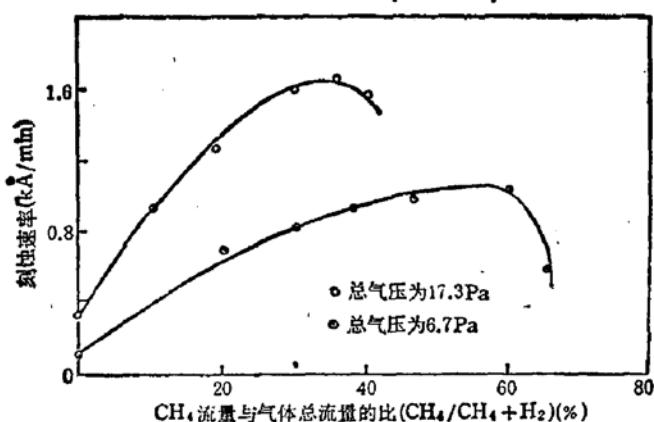


图 1  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  腐蚀 InP 时，气体成份与蚀速的关系。实验条件：气体总流量为 75sccm，射频功率密度为  $0.88\text{W/cm}^2$

要较高的工作温度，以促进反应物的脱附。在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  系统中，因为有氢原子的参与而可生成低沸点的  $\text{PH}_3$ 。但是氢对 In 却不能产生有效的作用，因而纯氢腐蚀 InP 的蚀速很低（这一点在后面介绍有关腐蚀表面的富 In 现象得到证实）。随着烷类的加入，会形成易于脱附的 In 反应生成物，促进腐蚀过程。从图 1 的两条曲线均可看到，随着  $\text{CH}_4$  在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  中含量的增加，蚀速直线上升。这是因为增大了有机游离基的密度，一方面促进更多 In 的有机金属化合物的形成，同时因  $\text{CH}_3^+$  比  $\text{H}^+$  有更大的击轰能量，促进气体/固体界面处的脱附作用。当蚀速随  $\text{CH}_4$  含量的增加而上升到一个峰值之后，若继续增大  $\text{CH}_4$  的成份，就会由于  $\text{CH}_4$  在反应过程中生成的高挥发性物质的增加而妨碍腐蚀作用。淀积成分逐渐超过腐蚀作用，使蚀速反而逐渐下降。在达到一定的  $\text{CH}_4$  含量时，腐蚀作用要完全被淀积作用所抑制。从图 1 所示，在不同气压下所得到的两条曲线看到，低气压情况下蚀速峰值的出现比高气压下出现得迟一些（6.7Pa 下的峰值在  $\text{CH}_4$  占总气体的 60% 左右，17.3Pa 下在 35% 左右）。这是由于低气压下活性粒子密度小，高挥发性生成物的密度较小，对腐蚀的妨碍作用相对小一些。腐蚀过程若出现过多淀积物就会影响腐蚀表面的形貌，图 2（见图版 I）的扫描电镜照片是在 17.3Pa 气压下， $\text{CH}_4$  流量占气体总流量的 45% 时的腐蚀结果。在这样的条件下由于生成微粒状淀积物而形成“草”状的腐蚀表面。而且侧墙呈现严重的外倾型。这也是过厚的淀积钝化层所造成的现象。从分析腐蚀的反应过程可以认为，淀积物很可能是某种高挥发性的含 C 化合物。由图 3 的俄歇谱图可以得到证实。样品表面有明显的 C。值得注意的是，表面还有相当多的 O。从图中的两条谱线，并对照图 4 的深度剥层分析曲线可以看到，腐蚀表面是富 In 的（或者说成是缺 P 的），而这里的 O 则说明由于曝露大气后

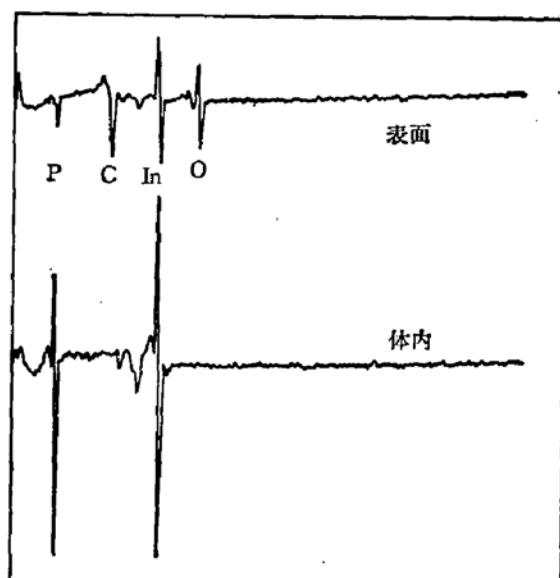
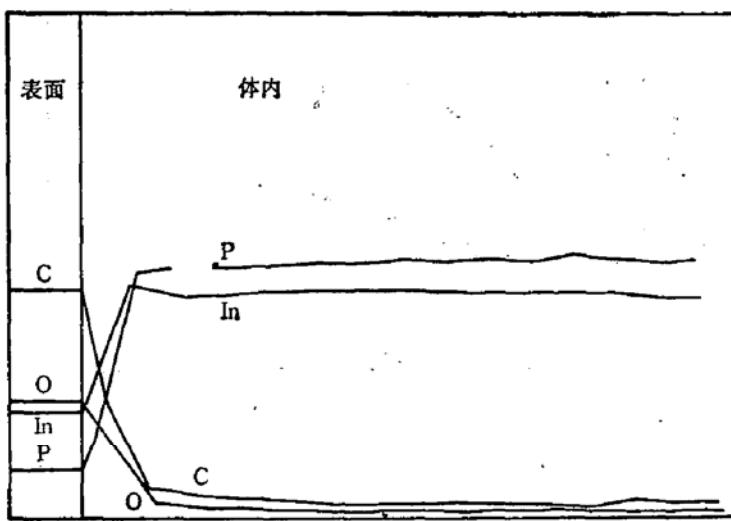


图 3 InP 样品在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  中腐蚀后，表面和体内的俄歇能谱分析可见表面有较多的 C 和 O

图4 InP样品在 $\text{CH}_4/\text{H}_2$ 中腐蚀后的深度俄歇分析

所生成的某种含 In 氧化物。用  $\text{Cl}^+$  和  $\text{H}^+$  离子腐蚀 InP 也有相似现象的报道<sup>[5,6]</sup>。

### (2) 气体流量与蚀速的关系

在固定的反应室容积和气压下，气体流量直接反映气体分子在反应室内的滞留时间。大流量下气体分子停留时间短，有更多新鲜的反应粒子参与反应作用。图 5 显示在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量比为 1/4，总气压为 17.3Pa，功率密度为  $0.66\text{W}/\text{cm}^2$  时，气体流量对蚀速的影响。实验所采用的最大流量受排气机组的抽速和节流伐孔径的限制，最小流量受质量流量计的最小可控流量所限制。由图可知，在实验所用的流量范围内，蚀速起始随流量而增大，这显然是由于有效的活性粒子数量的增多直接促进蚀速的提高。当气体流量达到一定值后（图中在 140sccm），蚀速趋于恒定。这说明有效活性粒子的数量不再是腐蚀反应速率的限制因素，或反过来说，此时蚀速受限制于反应时间。因而继续增大流量也不能提高蚀速。这种现象对工艺的稳定性和重复性是很有利的。在选定工艺参数时，应采用足够大的气体流量。

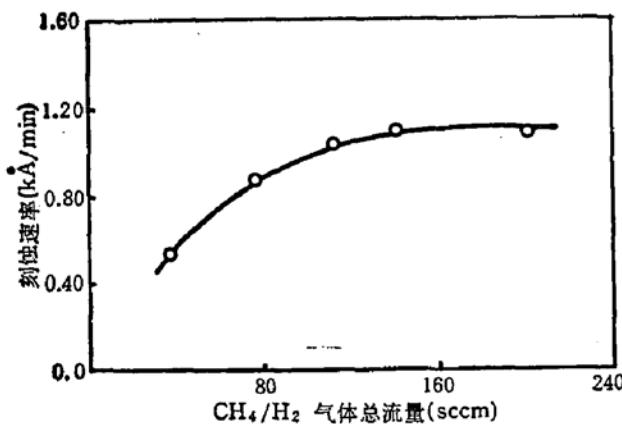


图5 气体流量与蚀速的关系 实验条件： $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量比为 1/4，总气压为 17.3Pa，射频功率密度为  $0.66\text{W}/\text{cm}^2$

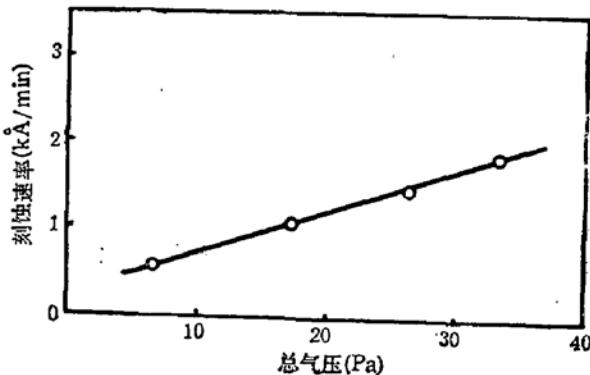


图6 气压与蚀速的关系 实验条件： $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量比为 1/4，总气压为 17.3Pa，射频功率密度为  $0.66\text{W}/\text{cm}^2$

### (3) 气压与蚀速的关系

提高反应室气压可以增大蚀速，从图 6 可以清楚看到。这是由于增加了反应粒子浓

度所致。也可以说，在一定流量下，随着气压的增加，气体分子停留时间相对加长，为活性粒子提供更充分的反应机率。但由于随着气压的升高又增加了粒子的散射机率，缩短了粒子的平均自由程，降低阴极自偏压，离子对材料表面的轰击动能会相应下降，要影响到腐蚀的垂直性。因此在较强的游离基作用的反应离子腐蚀中，高气压下会出现钻蚀现象。为了增加各向异性作用以获得垂直侧墙腐蚀，经常利用低气压，可以增大离子轰击能量来减少横向腐蚀。但实验证明，采用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  系统进行 InP 的腐蚀，各向异性的工艺范围宽，即使在 33.3Pa 的气压下仍能得到极好的垂直腐蚀性。图 7（见图版 I）是在 33.3Pa 的气压下腐蚀 InP 所得到的断面轮廓的扫描电镜照片。这一点很可能是因为即使在高气压下这个气体等离子体系统仍能在 InP 衬底上形成有效的侧墙保护层，防止了横向腐蚀。

#### (4) 射频功率密度与蚀速的关系

图 8 是在气体流量为  $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 15/60\text{sccm}$ ，气压为 17.3Pa 的条件下，蚀速与射频功率密度的关系。由图可知，蚀速与功率密度成正比关系。有两个主要因素，一方面是增大等离子体功率会增大离化率，增加活性粒子数，另一方面也增大了阴极自偏压，提高了离子的轰击能量，促进腐蚀反应。显然由于加大离子法向入射能量会改善腐蚀的垂直性，但却会引起腐蚀表面的辐射损伤，并降低了掩模的抗蚀能力。

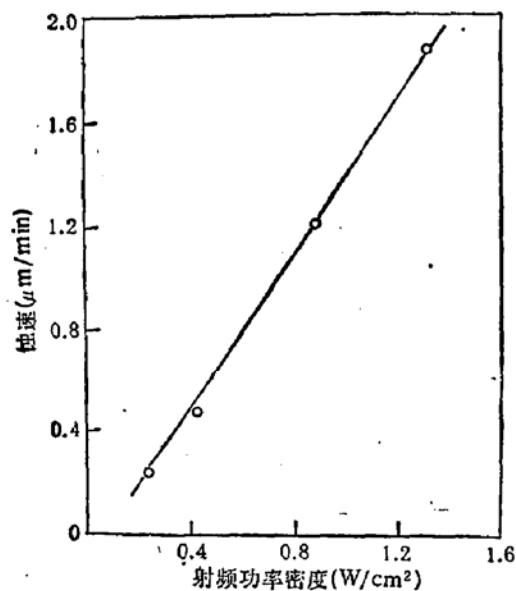


图 8 射频功率密度与蚀速的关系 实验条件:  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量为  $15/60\text{sccm}$ , 总气压为  $17.3\text{Pa}$

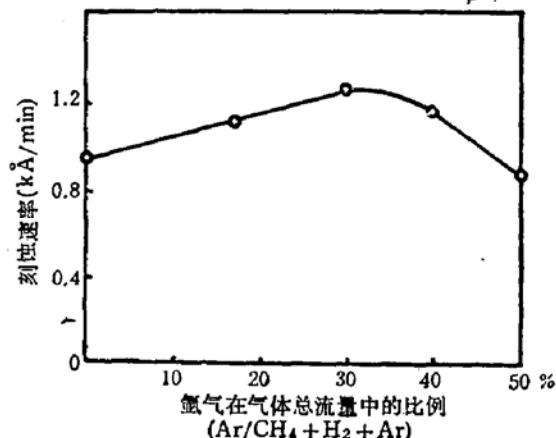


图 9 氩气流量与蚀速的关系 实验条件:  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  流量比为  $1/4$ , 总气压为  $17.3\text{Pa}$ , 射频功率密度为  $0.66\text{W}/\text{cm}^2$

## 2. 氩气对刻蚀断面轮廓的控制作用

干法腐蚀的一个重要优点是腐蚀断面轮廓的可控性。选取合适的腐蚀气体，加上调整工艺参数，可以改变腐蚀断面的形状。这在制作微细结构和激光器反射腔面中尤为重要，此时必须实现垂直的刻蚀断面。从反应离子腐蚀的原理来说，反应过程存在腐蚀和沉积两个相反的作用。在衬底材料被腐蚀的同时，衬底表面亦有反应物的沉积。侧墙由于得到沉积钝化层的保护而免于横向腐蚀，水平面由于离子轰击的清除作用而得到游离基的不断向深处腐蚀。这样就实现腐蚀的垂直性。前面已经分析过，在  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  腐蚀 InP 的

反应过程中会生成较多的沉积物。在较大的  $\text{CH}_4$  浓度下沉积物足以阻止腐蚀作用，而在较低的  $\text{CH}_4$  浓度时，稀薄的沉积物对腐蚀的垂直性起着积极的作用。由于沉积物的保护作用，选择合适的腐蚀工艺就可以实现垂直侧墙腐蚀。同时，沉积物还能增强掩模的掩蔽能力，这一点对于控制图形精度是极为重要的。

在制作高精度的微细结构，只靠这样改变工艺参数，不易得到良好的稳定性和重复性。根据成功的经验<sup>④</sup>，增加腐蚀的物理成份可以改进腐蚀的定向性。在腐蚀气体中掺入适量的氩气，采用  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  的混合气体腐蚀 InP，对腐蚀断面轮廓的控制就更为方便。由于  $\text{Ar}^+$  离子具有较大的质量，在阴极自偏压的作用下，对腐蚀表面产生较大的轰击溅射作用。氩气又是惰性气体，不参与化学反应过程，不会影响游离基与材料之间的化学反应。再者，在 III-V 族材料的干法腐蚀中经常出现晶向腐蚀特性，加入氩气还有利于抑制晶向腐蚀现象。

加入氩气对腐蚀速率有两个相反的作用。一方面由于  $\text{Ar}^+$  离子对表面沉积物的清除作用，增加游离基对表面材料的腐蚀反应，而且还由于增大材料表面损伤而促进腐蚀；而另一方面，氩气的加入对起着腐蚀作用的气体成份有稀释的作用。蚀速随氩气浓度的变化如图 9 所示。在低氩气浓度时，蚀速随氩气的增加而加大，显然  $\text{Ar}^+$  离子对表面的清除作用占主导；达到一个峰值之后（如图中氩气含量为气体总流量的 30% 左右），氩气的稀释作用已超过表面清除作用，蚀速就随氩气浓度的增加而下降。氩气含量约占总流量的 45% 时，蚀速与不掺氩气时的蚀速相当。过量的氩气会增加表面损伤，甚至使腐蚀表面粗糙。一般采用小于总流量的 50%（相当于  $\text{Ar}:\text{CH}_4/\text{H}_2$  为 1:1），可以得到满意的效果。

### 3. 刻蚀用掩模

刻蚀掩模在刻蚀微细结构中有重要的作用。掩模图形的陡度以及掩模的抗腐蚀性都直接影响刻蚀图形的精度。因此在用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  刻蚀 InP 的实验中，曾对各种光刻胶的抗蚀性作了实验，所用的光刻胶有 AZ1350-SF、AZ1450 和 AZ4620 等。各种光刻胶的抗蚀性均能起到极好的掩蔽作用。这是由于  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合气在等离子体下会生成聚合物的沉积层。在不同工艺条件下有不同的生长速率，在优选的刻蚀工艺参数下，所生成的沉积物起到了增强光刻胶的掩蔽作用。因此在精细刻蚀和深层腐蚀时，采用光刻胶作掩模，可以得到足够和有效的掩蔽作用。

### 4. 应用

采用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  气体腐蚀 InP，适用的工艺参数比较宽，在很多条件下都可以得到满意的结果。一般情况下采用峰值蚀速的气体配比可以得到光洁完美的效果。加入 1:1 的氩气可以更容易得到好的重复性。

这种腐蚀气体还可用于 InGaAsP 的腐蚀。在 InGaAsP/InP 隐埋新月型结构的激光器，分布反馈激光器的制作中已得到应用。

## 四、结语

采用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  对 InP 的反应离子腐蚀，由于通过 H 和 CH 的作用而形成低挥发温度

的反应物，可以在室温条件下进行刻蚀。较之使用氯基气体有很多优点，而且便于工艺条件的优化，可以得到很好的刻蚀效果。掺入适量的氩气，有利于提高垂直腐蚀的重复性和工艺参数的优化。在这个腐蚀系统中，在腐蚀反应的同时会生成一定的淀积物，有利于腐蚀过程的侧墙保护和增加掩模的掩蔽作用。实验结果说明， $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气体是对 InP 材料进行反应离子刻蚀较为实用的气体系统。

### 参 考 文 献

- [1] U. Niggebrugge, M. Klug, and G. Garus, "GaAs and Related Compounds", Karuizawa, Japan, IOP Conf. Series 79, (1985).
- [2] L. Henry and C. Vaudry, *Electron. Lett.*, 23, 1253(1987).
- [3] R. Cheung, S. Thomas, S. P. Beaumont, G. Doughty, V. Law and C. D. W. Wilkinson, *Electron. Lett.*, 23, 857 (1987).
- [4] H. Schmid, Proc. 6th Intern. Conf. on Ion and Plasma Assisted Techniques, Brighton, UK, 1987, p. 98.
- [5] Barker R. A., T. M. Mayer and R. H. Burton, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 583 (1982).
- [6] D. T. Clark, and T. Fok, *Thin Solid Film*, 78, 271(1981).
- [7] Li Jianzhong, *J. Vac. Scien. Technol. (B)*, 3, (1), 406(1985).

## Reactive Ion Etching of InP in $\text{CH}_4/\text{H}_2$ Mixtures

Li Jianzhong and Chen Jiying

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

### Abstract

$\text{CH}_4/\text{H}_2$  mixtures can be used for reactive ion etching of InP at room temperature. Due to formation of polymer deposits during etching reaction, it is advantageous in sidewall protection and enhancement of mask. Results of experiments show that it is a promising etching gas system. Systematic experiments have illustrated affects of gas composition, pressure, flow rate, power density and adding of argon on results of etching.