

用于 GaAs 的新腐蚀液的 腐蚀特性和动力学*

王立模

(四川固体电路研究所)

1982年12月3日收到

提 要

系统地研究了新的 GaAs 腐蚀液 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 。用它腐蚀的 GaAs 表面具有的残留氧化物膜较薄,且不易引起杂质沾污。给出了等腐蚀速率的三元图和各区中的激活能。研究了对于 GaAs 及常用于 GaAs 器件工艺中之金属的各种腐蚀特性以及对于器件工艺中常用的各种光刻胶的溶解性,并与其他腐蚀液系统作了对比。实验表明,腐蚀是依照氧化随后溶解氧化物的过程进行的。考虑到溶液中组分间的化学反应 $pA + qB \rightarrow \text{产物}$,提出了一般的腐蚀速率方程。用于 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的计算结果与实验数据一致。

一、引 言

随着各种 GaAs 器件及其单片集成电路的迅速发展和研究工作的深化,人们对 GaAs 表面的要求也愈来愈高。GaAs MOSFET 的出现^[1],要求将 GaAs 表面的杂质沾污减至最低限度;将清洁表面暴露于空气中所产生的极薄氧化物膜已明显地影响其上制作的肖特基势垒的势垒高度^[2];为了制作高质量的 GaAs 外延层,要求外延前有高质量的清洁表面。因此,为了改善 GaAs 器件的特性,提高 GaAs 单片集成电路(尤其是大规模集成电路)的成品率和可靠性,获得尽可能“清洁”的 GaAs 表面是重要的。

获得“清洁”表面的简单而方便的方法是用化学腐蚀法剥去半导体的表面层而露出一新鲜的表面。但是,无论是对于硅还是对于砷化镓,化学腐蚀通常都是由先氧化随后溶解其氧化物两步组成的^[3,4],因此,当样品从腐蚀液中取出时,在被腐蚀的样品表面上不仅存在着从腐蚀液中带出的不挥发物的残渣(它引起杂质沾污并导致器件特性退化),而且也存在着有待溶解的残留氧化物膜,它将象暴露于空气中生成的氧化膜一样影响器件特性。

已有实验表明, HCl 对 GaAs 表面上的氧化物膜具有较快的溶解速率^[5], HCl 处理可减薄腐蚀了的 GaAs 表面上的残留氧化物膜厚度^[6],并改善肖特基势垒的 n 因子^[7]。因此,可以预期到,直接用盐酸配制的腐蚀液 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀的 GaAs 表面上存在的

* 本文部分内容已于 1982 年 5 月在 “The Electrochemical Society 161st meeting (Montreal, Canada)” 上宣读。摘要号: 248 参看 J. Electrochem. Soc., 129, p.87c 及 p.107c (1982)。

残留氧化物膜较薄。另一方面, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 溶液中可能的分解产物是气体和水, 因而在 HCl 系腐蚀液中没有象 NaOH 系中的 Na , H_2SO_4 系中的 S , 以及 H_3PO_4 系中的 P 等等之类的不挥发性杂质的沾污, 而且与碱性腐蚀液 (NaOH 系, NH_4OH 系) 和 H_3PO_4 系腐蚀液相比, HCl 系腐蚀液中 HCl 本身对样品表面上可能的沾污金属有较强的去除作用。

本文系统地研究了一种新的用于 GaAs 的 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀液的各种腐蚀特性, 并讨论了它的腐蚀动力学*。

二、实 验

溶液是由混合含重量百分比 (W/O) 为 37% 的 HCl , 30% 的 H_2O_2 , 以及 H_2O , 按所需的体积百分比配制而成。腐蚀一般是在无搅拌情况下使用正性光刻胶 OFPR 作为掩膜在掺 $\text{Cr}(100)$ 半绝缘 GaAs 上完成的。腐蚀液温度一般取 $25 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。为了准确地测量腐蚀液的温度, 将温度计直接插入溶液中。腐蚀的深度在去掉光刻胶后使用干涉显微镜测出。为了避免样品夹具对溶液中 HCl 和 H_2O_2 之间的反应以及腐蚀过程本身有任何催化作用, 腐蚀是在放入腐蚀液中的塑料花篮中进行的。

三、腐 蚀 特 性

图 1 是 25°C 下在 (100) 表面上腐蚀得到的等腐蚀速率等值线。在 H_2O 顶角附近的 a 和 d 区中的溶液有可重复的慢腐蚀速率, 且腐蚀的表面是镜面, 愈靠近顶角愈好。例如, 使用配比为 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 15:5:80$ 的腐蚀液, 在放置时间超过一月后仍具有与刚配制时相同的腐蚀速率 (0.08—0.09 微米/分)。此区中的溶液很适合于控制腐蚀或器件工艺与外延生长之前的清洗腐蚀。在 HCl 顶角附近的 b 区中的溶液具有不稳定且慢的腐蚀速率。不稳定性是由于溶液中 HCl 和 H_2O_2 之间的强烈的化学反应 (溶液的温度显著升高, 冒泡, 黄色, 以及一股氯气味) 引起的。腐蚀的表面是粗糙不平的, 且在显微镜下看, 有气泡、花斑、灰雾, 愈

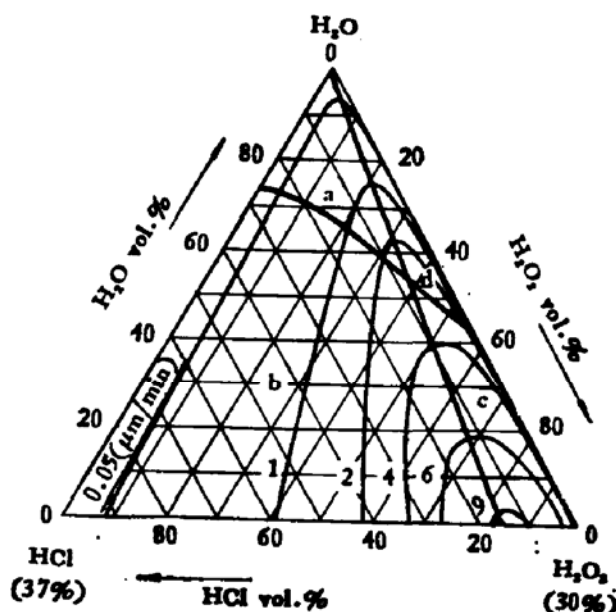


图 1 三元等腐蚀速率图

a, d——镜面
b——气泡, 花斑, 灰雾
c——沙丘, 浅色灰雾

* 在本工作完成之后, 我们发现, D. W. Shaw (J. Electrochem. Soc., 128, 874(1981)) 在研究 GaAs 在含 H_2O_2 的腐蚀液中腐蚀后的剖面形状时, 注意到了 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 可用于腐蚀 GaAs, 但他除对四种固定组分 (位于我们的 a 区和 b 区) 给出了与腐蚀剖面有关的数据外, 未给出任何其他知识, 更没有把 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 作为一个新的腐蚀液体来研究。

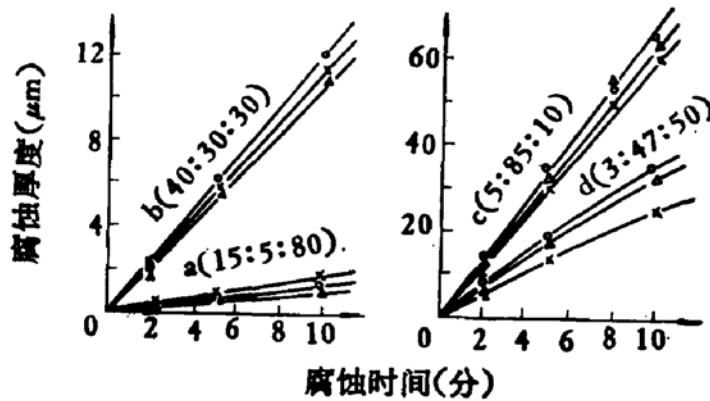


图2 腐蚀厚度与腐蚀时间的关系

趋向 HCl 顶角愈严重。在 H_2O_2 顶角附近的 c 区中的溶液有稳定且快的腐蚀速率。腐蚀的表面优于 b 区但差于 a 和 d 区，且常呈现沙丘和浅色灰雾。在 b 和 c 区中的腐蚀特性没有明显的使用价值。

将图 1 与用于 GaAs 的其他腐蚀液系统的三元图^[9,10]进行比较可以发现：为了获得最大的腐蚀速率所需的 HCl 的克分子浓度（与所需的 H_2SO_4 , H_3PO_4 ，等的克分子浓度相比）是比较低的： $\frac{[\text{HCl}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \approx 0.213$ 。这也表明，HCl 对于由 GaAs 产生的氧化物的溶解能力比 H_2SO_4 , H_3PO_4 ，等等之类的酸要强。

腐蚀厚度与腐蚀时间的关系示于图 2。腐蚀速率与腐蚀液温度的关系示于图 3。

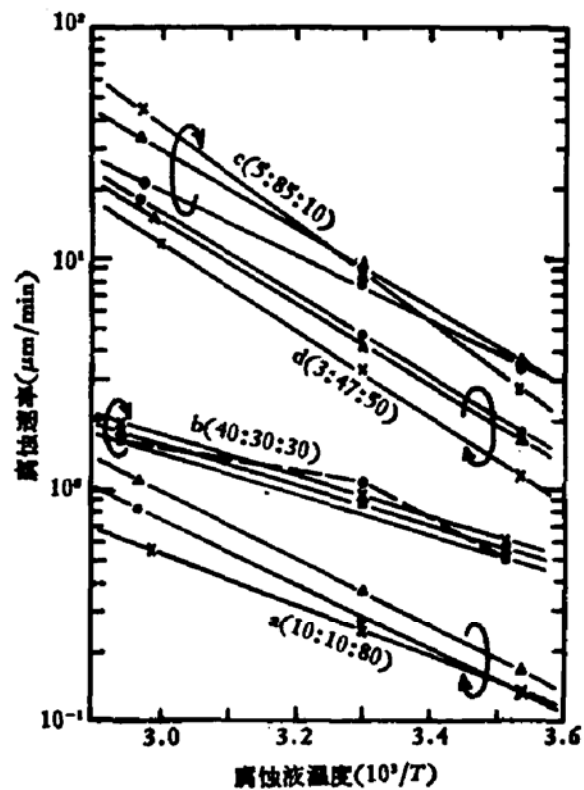


图3 腐蚀速率与腐蚀液温度的关系

四、用于器件工艺的特性

在三元腐蚀图中，在靠近 H_2O 顶角

附近的 a 和 d 区的溶液可获得好的镜面腐蚀。其腐蚀边界坡度小，底面平坦，有利于 GaAs MESFET 及其单片集成电路之类的窄金属条跨越腐蚀边界的台阶。一个一万倍的扫描电镜照片示于图 4。

为了提供人们根据选定的工艺路线和方法去合理的选择腐蚀液系统、金属以及光刻胶类型，研究了 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀液对一般用于 GaAs 器件的金属的腐蚀特性，对于各种光刻胶的溶解性，以及腐蚀后 GaAs 表面上的残留氧化膜的厚度和折射系数，并使用典型的慢腐蚀速率（约 1000 埃/分）与其他腐蚀液进行了比较。结果总结于表 1。

从表 1 可以看到，在 GaAs 器件工艺的应用中，NaOH 系腐蚀液的主要限制是它几乎

表 1 用于 GaAs 的常用腐蚀液的典型腐蚀特性比较 (25°C; 5 分钟; 约 1000 Å/分)

腐蚀液*	体积比	典型的腐蚀剖面 (示意)	对光刻胶的溶解性				对金属的腐蚀性					残留氧化膜**		备 注
			KPR	OMR-83	OFPR	AZ-1350J	Al	Cr	Ni	Ti	Au-Gc-Ni	厚度(Å)	n	
NaOH:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1.5(克):2.5:3.5		弱	不	溶	溶	蚀	弱	蚀	不	蚀	13	3.6	NaOH 固体配液不便且易沾污。
NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:180		不	不	不	不	弱	不	不	不	不	26	3.6	可分解产物是气体和水。
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O	5:2:130		弱	不	不	不	不	不	弱	不	蚀	50	3.6	H ₂ SO ₄ + H ₂ O 放热, 不利于恒温腐蚀。
H ₃ PO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O	5:2.5:100		不	不	不	不	弱	不	不	不	蚀	55	3.1	
HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:20:450		不	不	不	不	不	不	弱	不	不	39	3.6	可分解产物是气体和水。

* 化学试剂有效浓度(重量百分比): H₂O₂, 30%; NH₄OH, 26%; H₂SO₄, 96%; H₃PO₄, 85%; HCl, 37%.

** 从腐蚀液取出后立即用去离子水作快速漂洗后于甩干机上甩干并用椭圆仪测量。

表 2 腐蚀液的长时间耗尽性实验(室温; 7—10 天)

腐 蚀 液*	GaAs				(限量试剂克分子数 被腐蚀 GaAs 的克分子数)
	配液量(毫升) HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O	限量剂克分子数	腐蚀前(克)	腐蚀后(克)	
H ₂ O ₂ 限量 (HCl 过量)**	8:2:40	[H ₂ O ₂] = 0.196	1.57	1.15	$\frac{[H_2O_2]}{[GaAs]} = 6.74$
HCl 限量 (H ₂ O ₂ 过量)**	4:36:160	[HCl] = 0.0473	5.1	0.38	$\frac{[HCl]}{[GaAs]} = 1.45$

* H₂O₂, 30%; HCl, 37% ** 参看图 1。

溶解各种类型的光刻胶且用 NaOH (固体) 配制溶液时容易引起沾污; H_2SO_4 系腐蚀液的主要限制是它容易在腐蚀边界处产生深的壕沟且配制溶液时 H_2SO_4 与 H_2O 的放热反应引起溶液明显的升温 (它不利于器件工艺中所需的恒温控制腐蚀)。

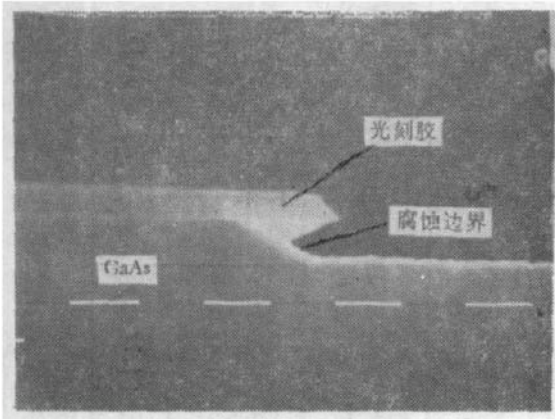
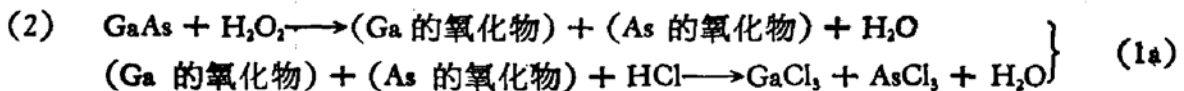
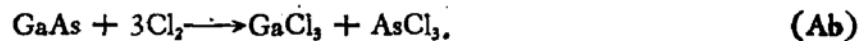
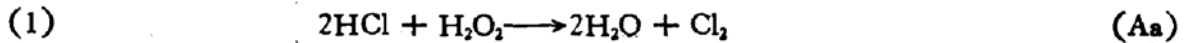


图 4 对(100)面腐蚀的台阶的 (011) 剖面图 ($\times 10000$). $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:20:450$, 25°C , 5 分钟

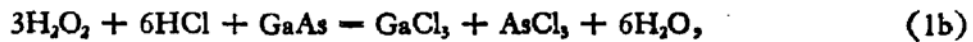
五、腐蚀机构探讨

由图 1 看到, 单独的 HCl , H_2O_2 , 和 H_2O 以及轴 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 或 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 上的溶液都不能腐蚀 GaAs, 但在轴 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$ 上的溶液则可明显地腐蚀 GaAs. 这一事实清楚地表明, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀系溶液的腐蚀机

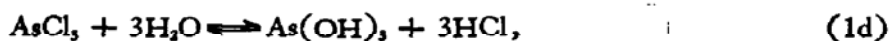
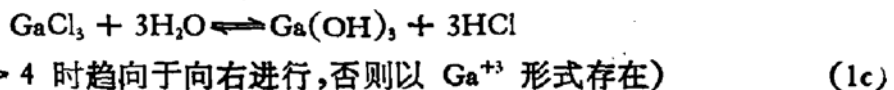
构与 HCl 和 H_2O_2 的共同作用密切相关. 由其共同作用可能引起的腐蚀过程有:



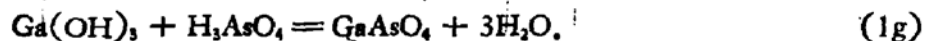
或



可能的水解反应是



$\text{As}(\text{OH})_3$ 能够进一步与溶液中的 H_2O_2 反应



反应 (Aa) 在表 1 所列的含 H_2O_2 的其他腐蚀液中是不存在的. 然而, 由表 1 可见, 从表中所列各种腐蚀液中取出的腐蚀表面上残留的氧化物膜的折射系数基本相同, 这意味着它们的氧化物膜的组成基本相同, 这一事实只能理解为这些腐蚀液的腐蚀机构中包含着由同一根源 (H_2O_2) 引起的氧化过程. 也就是说, 由反应 (Aa) — (Ab) 产生的对 GaAs 的直接腐蚀作用 (它在 GaAs 表面上不产生氧化物!) 不是 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系的主要腐蚀过程, 它只是间接地降低腐蚀液中 HCl 和 H_2O_2 有效浓度的一个副反应, 如后文讨论腐蚀速率方程时所表明的那样.

另一方面, Schwartz 也指出^[4], 氧化物的形成作为 GaAs 化学腐蚀的中间产物是可预期的. 关于室温下等离子体的氧化和阳极氧化的氧化物实验结果也表明, GaAs 氧化物的主要成分是 Ga_2O_3 和 As_2O_3 , 伴随着少量的 GaAsO_4 ^[6].

综上所述, 反应 (1a) 是很可能的主要腐蚀过程. 如果反应 (1a)~(1g) 都是真实的, 那么, 每腐蚀 1 克分子的 GaAs 应当消耗掉约 4 克分子的 H_2O_2 和少量的 HCl (与反应 (1b) 所预期的 HCl 量相比少得多), 因为由反应 (1d) 产生的 HCl 以及可逆反应 (1c) 中的 HCl 都位于 GaAs 表面附近, 若 GaAs 表面上还存在氧化物, 这些 HCl 可再去参与对 GaAs 氧化物的溶解作用, 而溶解作用中用掉的 HCl 可由反应 (1d) 和可逆反应 (1c) 所产生的 HCl 来弥补. 这使一部分 HCl 在 GaAs 表面附近被循环使用*.

为了验证上述腐蚀机构, 用 H_2O_2 限量 (HCl 过量) 和 HCl 限量 (H_2O_2 过量) 作长达一周以上时间的腐蚀剂耗尽性腐蚀实验. 认为, 经过这样长时间之后, 腐蚀过程已由于 H_2O_2 或 HCl 的耗尽而被迫停止. 称量腐蚀前后 GaAs 的重量变化, 结果见表 2. 可见, 每腐蚀 1 克分子的 GaAs 需消耗约 6.7 克分子的 H_2O_2 和 1.5 克分子的 HCl (其比值 $\frac{6.7}{1.5} \approx 4.6$ 与图 1 中最大腐蚀速率处的克分子浓度比 $\frac{[H_2O_2]}{[HCl]} \approx 4.7$ 一致). 我们注意到, 在耗尽性实验中, 除前述反应外, 某些 H_2O_2 由于自身的分解而被消耗; 某些 H_2O_2 和 HCl 由于相互反应 (在 b 区靠 HCl 顶角附近较明显) 而被消耗; 为了在溶液中建立相互平衡也需一定数量的 HCl. 因此, 可以初步认为, 耗尽性实验支持我们的推断.

六、腐蚀速率方程

我们的实验数据不能用 Mori 和 Watanabe 对 H_3PO_4 - H_2O_2 - H_2O 腐蚀系所提出的腐蚀速率方程^[9]来解释. 考虑到 HCl 与 H_2O_2 之间的化学反应, 提出了一种新的腐蚀速率方程.

上面关于腐蚀机构的讨论表明: 腐蚀是按照氧化随后溶解其氧化物的过程进行的. 被腐蚀的厚度应当定义为不仅被氧化了而且其氧化物被溶解了的厚度, 因此, 腐蚀单位厚度的 GaAs 所需的时间 $\frac{1}{R}$ 等于氧化单位厚度 GaAs 所需的时间 $\frac{1}{R_{\text{总}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_{01}}$ 加上溶解单位厚度 GaAs 所产生的氧化物厚度所需的时间 $\frac{1}{R_{\text{总}}} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_{02}}$, 因而

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_0} \quad (2)$$

其中, R_1 和 R_2 分别为 H_2O_2 和 HCl 对 GaAs 的氧化速率和其氧化物 (折算成 GaAs) 的溶解速率. $\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{01}} + \frac{1}{R_{02}}$ 是第三组元 H_2O 对腐蚀的贡献, 它可以是正值 (对 GaAs 的氧化或其氧化物的溶解起缓冲作用), 也可以是负值 (对氧化或溶解反应起催化作用).

由于溶液中 HCl 和 H_2O_2 之间的化学反应 $H_2O_2 + 2HCl = 2H_2O + Cl_2$, 溶液中 H_2O_2 和 HCl 的有效浓度分别变为 $[H_2O_2]_{\text{eff}} = (\gamma_1[H_2O_2] - \gamma_1 \cdot f[H_2O_2])$ 和 $[HCl]_{\text{eff}} = (\gamma_2[HCl] - \gamma_2 \cdot 2f[H_2O_2])$. 这里 f 表示反应中 H_2O_2 损耗的克分子份数, γ_1 和 γ_2 分别

* 表面附近一部分 HCl 被循环使用, 不仅可解释为什么 HCl 对 GaAs 的氧化物有较强的溶解力, 而且成为我们后文中建立腐蚀速率方程的依据之一, 即: 腐蚀速率只受发生在 GaAs 表面处的氧化及其氧化物的溶解—反应速率所控制 (忽略 HCl 向 GaAs 表面处扩散的速率对溶解氧化物的影响).

表示溶液中 H_2O_2 和 HCl 的活度系数。

假定: (a) GaAs 表面上吸附的 H_2O_2 量 $[\text{H}_2\text{O}_2]_s$ 正比于溶液中的 H_2O_2 有效浓度 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}}$, 氧化产物上吸附的 HCl 量 $[\text{HCl}]_s$ 正比于溶液中的 HCl 有效浓度 $[\text{HCl}]_{\text{eff}}$; (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]_s$ 与 GaAs 之间的氧化反应和 $[\text{HCl}]_s$ 与氧化产物之间的溶解反应分别受到 $-m$ 级和 $-n$ 级反应的限制, 即: $R_1 \propto [\text{H}_2\text{O}_2]_s^m$ 和 $R_2 \propto [\text{HCl}]_s^n$, 方程(2)可重写为

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_1 \{r_1(1-f)[\text{H}_2\text{O}_2]\}^m} + \frac{1}{K_2 \{r_2(1-2fr)[\text{HCl}]\}^n} + \frac{1}{R_0} \quad (3)$$

$$\left(r = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HCl}]} \right).$$

这里, 指数 m 和 n 可分别由 $[\text{H}_2\text{O}_2] \ll [\text{HCl}]$ 和 $[\text{HCl}] \ll [\text{H}_2\text{O}_2]$ 条件下的实验腐蚀速率确定. 在我们的实验中, 已求得 $m \approx 1.0$ 和 $n \approx 1.0$ (看图 5 中的斜率). 对于稀释溶液, $r_1 \approx r_2 \approx 1$, 方程(3)退化为

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_1(1-f)[\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{1}{K_2(1-2fr)[\text{HCl}]} + \frac{1}{R_0}, \quad (4)$$

或

$$\left\{ \frac{1}{R} = \alpha \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{1}{R_0} \right. \quad (5)$$

$$\left. \alpha = \left\{ \frac{1}{K_1(1-f)} + \frac{1}{K_2 \left(\frac{1}{r} - 2f \right)} \right\} \right\}. \quad (5a)$$

假定 f 只依赖于 r , 则对于恒定的 r 值, $\frac{1}{R}$ 将变成 $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ 的线性函数. 在我们的实验

中, 已证实了这一线性关系, 如图 6 所示. 对于不同的 r 值, 其斜率不同, 但截距近乎相同, 约 -0.09 分/微米.

假定对于 $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{HCl}} = \frac{99.5}{0.5}$ 的溶液的 f 值近似于零, 将这时实验测得的腐蚀速率及相应的百分比克分子浓度代入方程(4), 我们有(对于 $\text{H}_2\text{O} = 0$)

$$\frac{1}{1.22} = \frac{1}{20K_1} + \frac{1}{0.12K_2} - 0.09 \quad (\text{分/微米}). \quad (\text{Ba})$$

另一方面, 在具有最大腐蚀速率的 $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{HCl}} = \frac{85}{15}$ 处, $R_1 = R_2$, 由我们的实验值有(对于 $\text{H}_2\text{O} = 0$)

$$\frac{1}{9.1} = \frac{1}{17.2K_1[1-f(\frac{85}{15})]} - 0.09$$

$$= \frac{1}{3.69K_2[1-2 \times 4.69f(\frac{85}{15})]} - 0.09 \quad (\text{分/微米}). \quad (\text{Bb})$$

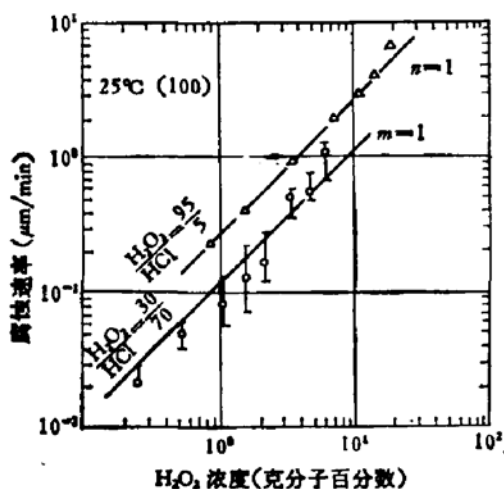


图 5 由实验求方程(3)中的指数 m 和 n

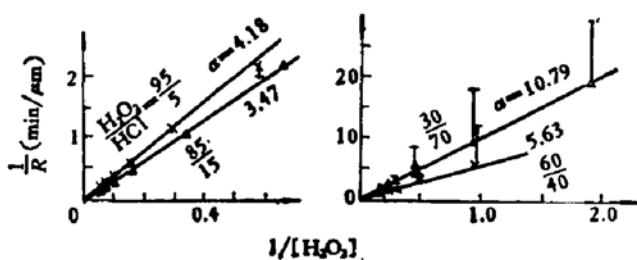


图6 当 $r = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HCl}]} = \text{常数}$ 时, $\frac{1}{R}$ 与 $\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ 之间呈现直线关系

联合 (Ba) 和 (Bb), 我们求得

$$f_{(B)} = 0.076; K_1 = 0.625 \text{ 微米/分}; K_2 = 10 \text{ 微米/分}. \quad (6)$$

使用这 K_1 和 K_2 值以及图6中对于不同 r 值的曲线求得的斜率, 能够算出相应于不同 r 值的 f 值 f_r . 事实上, 从 (5a) 我们有:

$$\alpha f_r^2 + \left[1.65 - \alpha \left(\frac{1}{2r} + 1 \right) \right] f_r + \left[\frac{(\alpha - 1.60)}{2r} - 0.05 \right] = 0. \quad (C)$$

求解方程 (C), 取 f_r 的两个根中使 $(1 - f_r)$ 和 $(1 - 2f_r r)$ 都为正的那个根 (因为负的氧化速率和溶解速率是没有意义的), 对不同的 r 值所得结果示于图7. 由图7可以看出, 对于所有的 r 值, $0 < f_r < 1$.

对于某一特定腐蚀溶液的腐蚀速率方程可由将 $K_1, K_2, \frac{1}{R_0}$ 和 f (它可根据该溶液的 $r = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HCl}]}$ 值从图7查出) 代入方程(4)而得到. 作为例子, 对于 $\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{HCl}} = \frac{60}{40}$ (H_2O 量可变) 的溶液, $r = 1.24$, 由图7查得 $f_r = 0.39$, 因而其腐蚀速率方程为

$$\frac{1}{R} = \frac{2.61}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + \frac{2.44}{[\text{HCl}]} - 0.09 \text{ (分/微米)}.$$

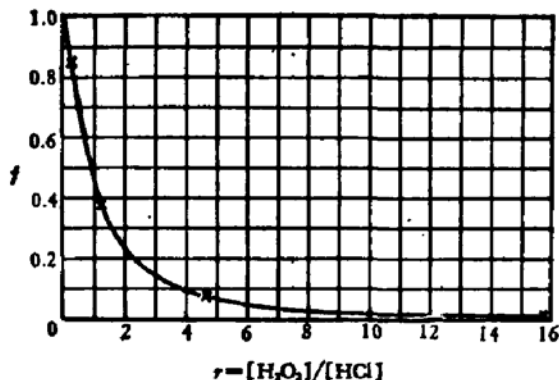


图7 对 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统求得的 f 随

$$r = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HCl}]}$$

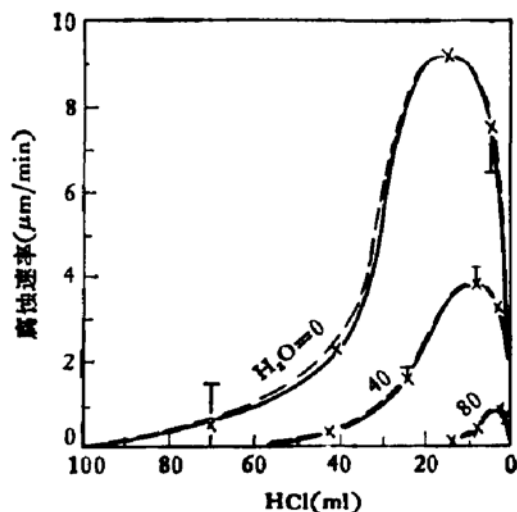


图8 计算值与实验值的比较

——实验值 --- 计算值

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ml}) = 100(\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ml}) - \text{HCl}(\text{ml})$

用此方法计算出的结果与实验数据吻合甚好。图 8 给出了一个例子。计算值与实验值的一致,进一步证明腐蚀的确是按照氧化随后溶解其氧化物的过程进行的。

考虑组分之间的化学反应 $pA + qB \rightarrow \text{产物}$, 将方程 (3) 推广, 可获得一个一般的腐蚀速率方程:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_1 \{r_A(1-f_A)[A]\}^m} + \frac{1}{K_2 \left\{r_B \left(1 - \frac{q}{p} f_A r\right) [B]\right\}^n} + \frac{1}{R_0}$$

$$\left(r = \frac{[A]}{[B]}\right). \quad (7)$$

当 $f_A = 0$ (即: 组分间无化学反应发生) 及 $r_A \simeq r_B \simeq 1$ 时, 方程 (7) 退化为 Mori-Watanabe 方程^[9]。

七、结 论

系统地研究了 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀液系统的各种腐蚀特性。三元腐蚀图中 a 和 d 区中(尤其靠近 H_2O 顶角)的溶液很适合于各器件工序和外延生长之前的控制腐蚀和清洗腐蚀。腐蚀的实验数据不能用 Mori-Watanabe 速率方程表示。考虑到组分之间的化学反应 $pA + qB \rightarrow \text{产物}$, 提出了一个新的腐蚀速率方程

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{K_1 \{r_A(1-f_A)[A]\}^m} + \frac{1}{K_2 \left\{r_B \left(1 - \frac{q}{p} f_A r\right) [B]\right\}^n} + \frac{1}{R_0}.$$

它用于 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的计算结果与实验数据一致。使用“ f - r ”曲线(图8)能够写出 $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀系中任一给定溶液的腐蚀速率方程。对腐蚀机构的实验和讨论表明, 腐蚀过程是先氧化随后溶解其氧化物的过程。

作者衷心感谢沈令康, 蔡仕隆, 张敬信同志在本研究中所给予的帮助和有价值的讨论。也感谢刘永宽同志对扫描电镜照像分析和仇佩然同志对残留氧化物厚度与折射系数的测量所给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] T. Mimura, K. Odani, N. Yokoyama, Y. Nakayama and M. Fukuta, *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-25, 573 (1978).
- [2] B. R. Pruniaux and A. C. Adams, *J. Appl. Phys.*, 43, 1930 (1972).
- [3] B. Schwartz and Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1903 (1976).
- [4] B. Schwartz, *CRC Critical Rev. Solid-St. Sci.*, 5, 609 (1975).
- [5] H. Takagi, G. Kano, and I. Termoto, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 579 (1978).
- [6] E. Kohn, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 505 (1980).
- [7] 王立模, 罗浩平, 李其忠, 杨凤臣, 江 锋, 瞿志仁, 陈凌云, 马洪芳, 半导体学报, 3, 222(1982).
- [8] C. D. Thurmond, G. P. Schwartz, G. W. Kammlott, and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1366 (1980).
- [9] Y. Mori and N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1510 (1978).
- [10] S. Iida and K. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 768 (1971).

Etching Characteristics and Kinetics of a New Etching Solution System for GaAs

Wang Limo

(Sichuan Institute of Solid-State Circuits)

Abstract

The new etching solution system for GaAs, $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, is investigated systematically. With it, the residual oxide films left on the etched GaAs surfaces are thin and no contamination of non-volatile matter are caused, such as Na, S, and P in the NaOH, H_2SO_4 and H_3PO_4 based systems. The ternary diagram of iso-etching-rate contours is obtained. Characteristics of the solution for etching GaAs and metals and for dissolving photoresists are investigated and compared with those of other solutions. Experiments have proved that GaAs etching proceeds by an oxidation-dissolution process. Taking into account the chemical reaction between the compositions in the solution, a general etching rate equation is suggested. The calculated results using the etching rate equation for $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system are in good agreement with the experimental data.