

Ar⁺刻蚀对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 表面损伤及消除^{*}

吕衍秋^{1,2,†} 越方禹^{1,2} 洪学鹏^{1,2} 陈江峰¹ 韩冰^{1,2} 吴小利^{1,2} 龚海梅¹

(1 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 研究了 Ar⁺ 刻蚀对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 表面的损伤, 并用湿法腐蚀后处理消除损伤. Ar⁺ 刻蚀后 InGaAs 表面均方根粗糙度较小, 而 n-InP 和 p-InP 表面明显变粗糙. 刻蚀后 InGaAs PL 强度增加, 而 n-InP 和 p-InP PL 强度都减小. 用 XPS 分析了未刻蚀、Ar⁺ 刻蚀和湿法腐蚀后处理三种情况下样品表面原子含量. 刻蚀后 InGaAs 表面 In 和 Ga 含量明显增加, n-InP 和 p-InP 表面有严重 P 缺失. 湿法腐蚀后, 样品表面原子含量和未刻蚀前基本一致.

关键词: Ar⁺ 刻蚀; InGaAs; InP; 湿法腐蚀; 表面损伤

PACC: 7960; 6820; 7280E

中图分类号: TN21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)01-0122-05

1 引言

Ⅲ-V 族化合物半导体 InGaAs 和 InP 是制备红外探测器、激光器等器件的重要材料. 如基于 InGaAs/InP 结构的红外探测器, 该探测器具有室温工作、探测率高等优点, 在光通信和航天遥感领域有重要的应用^[1~3]. 目前, PIN InP/InGaAs/InP 台面制作多采用选择性湿法化学腐蚀法, 腐蚀 InP 层一般采用 HCl/H₂O 系和 HCl/H₃PO₄ 系腐蚀液, 腐蚀 InGaAs 层一般采用 H₂SO₄/H₂O₂/H₂O 系、H₃PO₄/H₂O₂/H₂O 系和酒石酸/H₂O₂/H₂O 系腐蚀液. 由于湿法腐蚀一般为各向同性, 其缺点是掩蔽层下面有横向钻蚀现象, 优点是对腐蚀后的表面不产生损伤^[4]. 干法刻蚀有图形转移精度高、各相异性、可控性好等优点, 但是干法刻蚀会造成晶格损伤, 使器件性能降低^[5]. 干法刻蚀对 GaAs 和 AlGaAs 的损伤研究较多, 而对 InP 和 InGaAs 研究较少. 本文通过 Ar⁺ 干法刻蚀对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 表面损伤进行了研究, 计算出了损伤层厚度, 并用湿法腐蚀损伤层. 实验表明, 干法和湿法相结合对制作基于 InGaAs/InP 结构的台面器件非常有意义, 这样既可以增强光敏面的图形保真度, 又可以减小台面的侧面损伤.

2 实验

本文分别对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 三种材料进行了 Ar⁺ 干法刻蚀和湿法腐蚀实验. InGaAs 材料是在半绝缘(100)InP 衬底上 MBE 生长了 3μm 的 In_{0.53}Ga_{0.47}As 外延片; InP 样品材料是液封直拉法生长的, 晶向为(100)InP 单晶, n-InP 为 S 掺杂, 载流子浓度为(1~3)×10¹⁸cm⁻³, p-InP 为 Zn 掺杂, 载流子浓度为(2~3)×10¹⁸cm⁻³. 以上三种材料各取两片, 面积为 10mm×10mm, 经过常规清洗, 氮气吹干. 把清洗后的样品各取一片, Ar⁺ 刻蚀 5min, 刻蚀条件: 离子能量 300eV, 真空度低于 9.1×10⁻⁴ Pa, 氩气工作气压为 2.0×10⁻² Pa, 刻蚀温度 10℃. 对刻蚀后的三个样品和未刻蚀的三个样品进行扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、光致发光谱(PL)和 X 射线光电能谱(XPS)测试. 将刻蚀后的 InGaAs 样品放入 50% C₄H₆O₆:H₂O₂=5:1 的溶液(35℃)中腐蚀 60s, 腐蚀速率为 0.3μm/min. 刻蚀后 InP 样品在 HCl:H₃PO₄=1:1 的溶液(0℃)中腐蚀 3s, 腐蚀速率为 0.1μm/s. 分别对湿法腐蚀后的 InGaAs 和 InP 样品进行 XPS 测试. 测试采用的是 Sirion 200 扫描电镜和 DI Nanoscope III a 原子力显微镜. PL 谱测试是在室温下, 采用 514.5nm

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号:50632060)

[†] 通信作者. Email: yqlv@mail.sitp.ac.cn

2006-07-08 收到, 2006-08-16 定稿

的 Ar⁺ 激光作为激发源, 功率为 100mW. X 射线光电能谱仪为美国 PHI 公司 PHI5300 系统, 激发源为 MgK α , 功率 250W, 电荷校正用 C1s (284.8eV) 谱线作为定标标准.

3 结果与分析

3.1 表面形貌分析

由于 Ar⁺ 刻蚀后 InGaAs 表面形貌差异较小, 用 SEM 难以区分, 所以对 InGaAs 采用 AFM 测

试, 对 InP 进行 SEM 测试. 如图 1 所示, 图 1(a) 和 (b) 分别为刻蚀前后 InGaAs AFM 图像, 扫描范围 2 μ m, 均方根粗糙度分别为 0.203 和 0.172nm, 可见刻蚀后均方根粗糙度较小, 表面起伏均匀, 刻蚀前与刻蚀后相比, 起伏较大, 所以刻蚀后均方根粗糙度较小. 图 1(c) 和 (d) 分别是 n-InP 刻蚀前后的 SEM 图像; 图 1(e) 和 (f) 分别是 p-InP 刻蚀前后的 SEM 图像, 放大倍数为 3 万倍, 可见刻蚀后 InP 表面非常粗糙, 表面形成均匀突起, 刻蚀后 n-InP 突起直径约为 40nm, 刻蚀后 p-InP 突起直径约为 65nm.

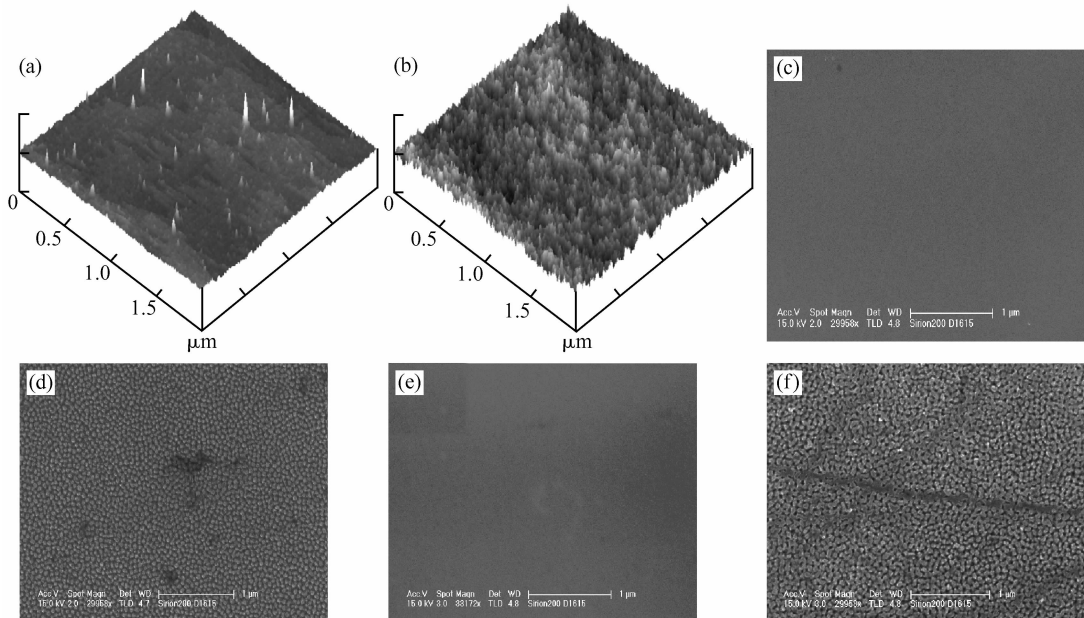


图 1 Ar⁺ 刻蚀前后 InGaAs AFM 和 InP SEM 图像 (a) 刻蚀前 InGaAs; (b) 刻蚀后 InGaAs; (c) 刻蚀前 n-InP; (d) 刻蚀后 n-InP; (e) 刻蚀前 p-InP; (f) 刻蚀后 p-InP

Fig. 1 AFM pictures of InGaAs and SEM pictures from InP before and after Ar⁺ etching (a) InGaAs; (b) Etched InGaAs; (c) n-InP; (d) Etched n-InP; (e) p-InP; (f) Etched p-InP

3.2 PL 谱分析

图 2 给出了 InGaAs 和 InP 本征峰 PL 谱强度的变化. 刻蚀后本征峰位置几乎没有变化, 室温下, InGaAs 和 InP 本征峰对应的光学波长分别为 1.67 和 0.93 μ m. 刻蚀后 InGaAs PL 强度增加, 而刻蚀后 n-InP 和 p-InP PL 强度都减小. 分析认为, 这主要是因为刻蚀前后表面粗糙度的变化, 表面粗糙度大, 则对激发光的散射作用增大, 所以发光强度减小, 结果与前面 AFM 和 SEM 测试结果一致, 但是我们也不排除表面成分的影响^[6], 成分变化如表 1 所示.

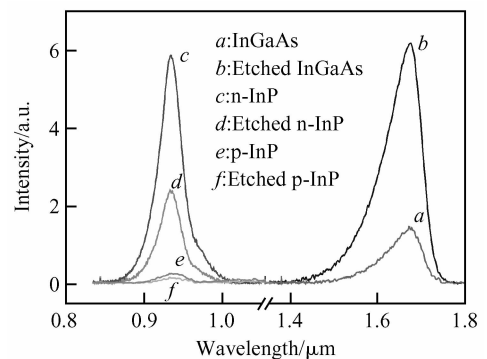


图 2 Ar⁺ 刻蚀前后 InGaAs 和 InP 的室温 PL 光谱图

Fig. 2 Room temperature PL spectra from InGaAs and InP before and after Ar⁺ etching

表 1 Ga,As,In,P 和 O 的原子含量表

Table 1 Atomic concentration of Ga,As,In,P and O

Samples	Ga3d	As3d	In3d5/2	P2p	O1s
InGaAs	14.29	12.31	3.71		69.69
Dry etched InGaAs	41.78	17.81	9.11	31.30	
Dry and wet etched InGaAs	14.23	12.50	4.15	69.12	
n-InP			21.85	66.27	11.88
Dry etched n-InP			27.65	22.76	49.59
Dry and wet etched n-InP			21.11	66.52	12.37
p-InP			22.57	68.78	8.65
Dry etched p-InP			26.87	22.95	50.18
Dry and wet etched p-InP			22.84	68.11	9.05

3.3 XPS 表面成分分析

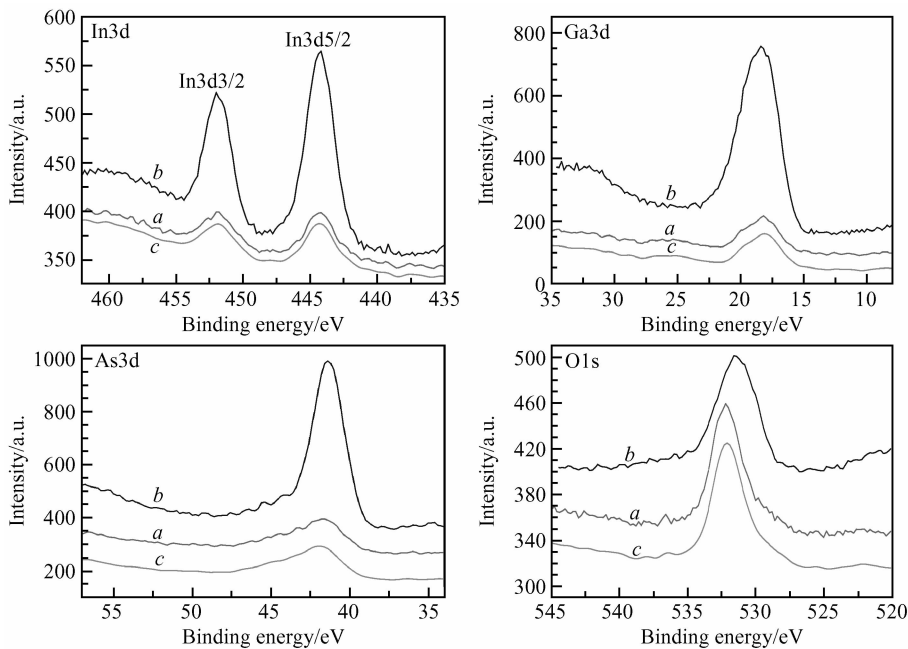
针对刻蚀气体中物理刻蚀气体的选择问题, Seaward 等人^[7,8] 在研究惰性气体等离子体刻蚀 GaAs 时发现, 惰性气体等离子体 (He, Ar, Xe) 损伤层厚度与直流偏压以及原子量 m 的关系符合下式:

$$\frac{\text{损伤层厚度 (nm)}}{\text{等离子体直流偏压 (V)}} = 0.39 \times \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (1)$$

刻蚀损伤饱和时间一般为 60s, 根据上式, 我们计算出刻蚀 5min 后 InP 和 InGaAs 损伤层厚度约为 18.6nm. Ar^+ 干法刻蚀会增加 InP 和 InGaAs 的表面或侧面的表面复合, 进而增加暗电流, 影响器件性能. 所以我们对刻蚀后的样品进行了湿法腐蚀, 各腐蚀 0.3 μm , 以消除表面损伤, 并依次测试了未刻蚀、刻蚀和湿法腐蚀后样品的窄扫描 XPS 图.

图 3 为 InGaAs 的窄扫描 XPS 图. 我们对 InGaAs 进行 In3d, Ga3d, As3d 和 O1s 窄扫描, 横坐标代表键能, 纵坐标代表强度, 峰值强度扣除背景后得到该化学键的真实强度. 通过拟合各个峰的面积 I_x , 根据公式:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_t I_x/S_x} \quad (2)$$

图 3 InGaAs 的窄扫描 XPS 图 a: InGaAs; b: Ar^+ 刻蚀 InGaAs; c: Ar^+ 及湿法腐蚀 InGaAsFig. 3 High resolution spectra of InGaAs a: InGaAs; b: Ar^+ etched InGaAs; c: Ar^+ and wet etched InGaAs

可以计算出样品中各原子的相对含量 C_x , 其中 S_x 为原子灵敏度因子, 计算后各原子的相对含量列于表 1. 可见 Ar^+ 刻蚀改变了 InGaAs 样品表面的各原子的相对含量, O 含量减少, In, Ga 和 As 含量都增加, 但 In 和 Ga 含量增加的更明显. 湿法腐蚀 0.3 μm 后, In, Ga, As 和 O 含量, 基本上和未刻蚀的 InGaAs 样品一致, 我们认为, 刻蚀损伤层已经消除.

图 4 为 n-InP 和 p-InP 的窄扫描 XPS 图. 根据公式 (2) 计算后各原子的相对含量列于表 1. n-InP 和 p-InP 的表面原子的相对含量是一致的, 刻蚀后 O 含量增大, P 含量减小, 湿法腐蚀后的成分和未刻蚀样品一致, 表明刻蚀损伤层已经消除. 刻蚀后 O 含量增大是因为样品表面变粗糙, 表面吸附的 O 增加. P 含量减小是因为刻蚀过程中, P 更容易从 InP 表面脱离. 用反应离子刻蚀 (RIE) 方法, 以 $\text{CH}_4/$

H_2/Ar 等离子体刻蚀 InP 时, 也出现 P 缺失的现象^[9]. 结果表明, 湿法后处理可以消除干法刻蚀带来的损伤.

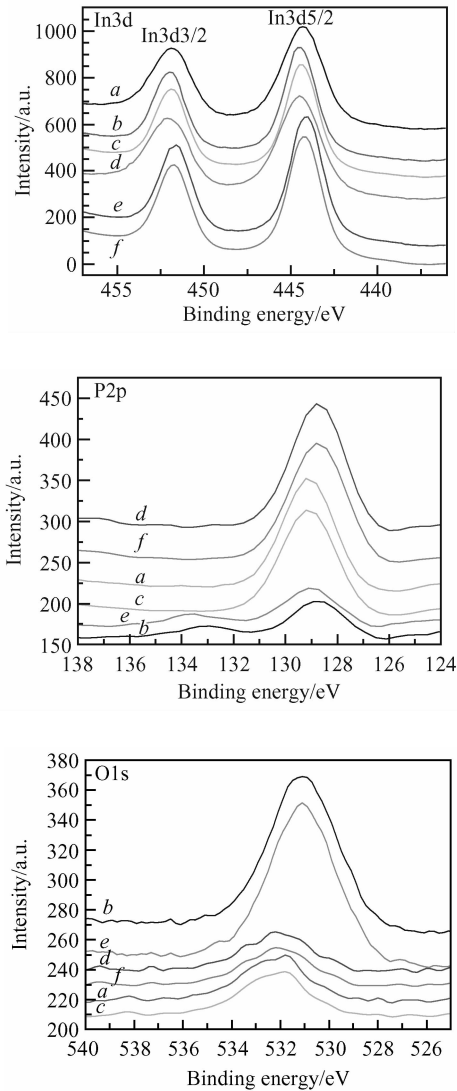


图 4 n-InP 和 p-InP 的窄扫描 XPS 图 a: n-InP; b: Ar^+ 刻蚀的 n-InP; c: Ar^+ 及湿法腐蚀的 n-InP; d: p-InP; e: Ar^+ 刻蚀的 p-InP; f: Ar^+ 及湿法腐蚀的 p-InP

Fig. 4 High resolution XPS spectra of n-InP and p-InP a: n-InP; b: Ar^+ etched n-InP; c: Ar^+ and wet etched n-InP; d: p-InP; e: Ar^+ etched p-InP; f: Ar^+ and wet etched p-InP

4 结论

分别对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 进行了 Ar^+ 干法刻蚀和湿法腐蚀后处理实验. AFM 和 SEM 测试表明, 刻蚀后 InGaAs 均方根粗糙度较小, n-InP 和 p-InP 表面变粗糙. PL 谱测试表明, 刻蚀后 InGaAs PL 强度增加, 而 n-InP 和 p-InP PL 强度都减小. 用 XPS 分析了未刻蚀、 Ar^+ 刻蚀和湿法腐蚀后处理三种情况下样品成分的变化, 刻蚀后 InGaAs 表面 In 和 Ga 含量明显增加, n-InP 和 p-InP 表面有严重 P 缺失; 湿法腐蚀后表面成分和未刻蚀前基本一致. 可见湿法后处理可以消除干法刻蚀带来的损伤, 对制作基于 InGaAs/InP 结构的台面器件有重要意义.

参考文献

- [1] Olsen G H, Joshi A M, Ban V S, et al. Multiplexed 256 element InGaAs detector arrays for 0.8~1.7 μm room-temperature operation. SPIE, 1988, 972: 279
- [2] Kozlowski L J, Tennant W E, Zandian M, et al. SWIR staring FPA performance at room temperature. SPIE, 1996, 2746: 93
- [3] Olsen G, Joshi A, Lange M, et al. A 128 \times 128 InGaAs detector array for 1.0~1.7 microns. SPIE, 1990, 1341: 432
- [4] Li F X, Yang N B, Post G, et al. A practical backside technology for indium phosphide MM ICs. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(12): 1497 (in Chinese) [李拂晓, 杨乃彬, Post G, 等. 一种实用的磷化铟 MM IC 背面工艺技术. 半导体学报, 2001, 22(12): 1497]
- [5] Van der Drift E, Cheung R, Zijlstra T. Dry etching and induced damage. Microelectron Eng, 1996, 32: 241
- [6] Zhuang C Q, Tang Y W, Huang Y C. Electric characterization of ZnS/InP interface after $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sulfidation treatment. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(10): 1945 (in Chinese) [庄春全, 汤英文, 黄杨程, 等. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 硫化后 ZnS/InP 界面的电学特性. 半导体学报, 2005, 26(10): 1945]
- [7] Seaward K L, Moll N J. Semiconductor damage from inert and molecular gas plasmas. J Vac Sci Technol B, 1992, 10(1): 46
- [8] Seaward K L, Moll N S. Surface contamination and damage from CF_4 and SF_6 reactive ion etching of silicon oxide on gallium arsenide. J Electron Mater, 1990, 19(4): 385
- [9] Pearton S J. High ion density dry etching of compound semiconductors. Mater Sci Eng B, 1996, 40: 101

Surface Damage and Removal of Ar⁺ Etched InGaAs, n-InP and p-InP^{*}

Lü Yanqiu^{1,2,†}, Yue Fangyu^{1,2}, Hong Xuekun^{1,2}, Chen Jiangfeng¹, Han Bing^{1,2},
Wu Xiaoli^{1,2}, and Gong Haimei¹

(1 *Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*)

(2 *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Surface damage on InGaAs, n-InP, and p-InP after Ar⁺ etching is studied, and it is removed by wet etching post treatments. After Ar⁺ etching, the root-mean-square roughness of InGaAs surface is lower, but the roughness of n-InP and p-InP surfaces is significantly higher. The photoluminescence (PL) intensity of Ar⁺-etched InGaAs increases, but those of Ar⁺-etched n-InP and p-InP decreases. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to investigate the atomic concentration of three samples before Ar⁺ etching and after Ar⁺ etching and wet etching post treatments. After Ar⁺ etching, the content of In and Ga at the InGaAs surface increases markedly, and there is generally a preferential loss of P from n-InP and p-InP surfaces. The surface atomic concentration of the samples after wet etching is almost the same as before Ar⁺ etching.

Key words: Ar⁺ etching; InGaAs; InP; wet etching; surface damage

PACC: 7960; 6820; 7280E

Article ID: 0253-4177(2007)01-0122-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No.50632060)

† Corresponding author. Email: yqlv@mail.sitp.ac.cn

Received 8 July 2006, revised manuscript received 16 August 2006