

氩离子在反应离子腐蚀 III-V 族材料中的作用

李 建 中

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1990年3月15日收到

本文以一些实例和所得到的结果来说明 Ar^+ 离子在抑制晶向腐蚀作用、调节钝化阻挡层，以及清除微粒淀积物等方面的作用。

主题词 反应离子刻蚀, 微细加工技术, III-V 族材料腐蚀

一、引言

半导体硅材料是微电子学中制作集成电路的主要材料。III-V 族材料由于具有独特的性能，在高速电子器件和光电子器件领域中占有重要地位。随着器件性能的提高和器件工艺技术的发展，湿法腐蚀已远不能满足要求。近十年来，III-V 族材料的干法腐蚀已有了很大的发展，不断探索新工艺以满足不断微细化的器件结构。各种类型的激光器、量子器件等要制求作毫微米甚至分子尺度的微细结构，干法腐蚀技术已经成为必然的发展趋势。反应离子腐蚀由于其固有的物理-化学反应的特点，对多种材料都便于实现微细刻蚀，是当前得到最广泛应用的干法腐蚀技术。

反应离子腐蚀技术是利用等离子体中的游离基和正离子对衬底材料的相互作用而将现腐蚀反应。游离基与衬底材料之间的化学反应是主要的腐蚀过程。正离子在电场加速下对衬底表面的轰击作用，对腐蚀的方向性有决定性的作用。由于 Ar^+ 离子具有较大的质量，在电场的作用下获得较大的能量，对材料表面产生较大的轰击溅射作用，增加腐蚀过程的物理成份。氩气又是惰性气体，不参与化学反应过程，不会影响整体的化学成份。因此在各种腐蚀气体组成中，都可以掺入氩气，以达到增强离子轰击、稀释气体和稳定辉光放电的作用。与其它材料的反应离子腐蚀相比，对 III-V 族材料来说， Ar^+ 离子的作用更具有重要实用意义。在抑制晶向腐蚀作用，调节钝化阻挡层，以及清除微粒淀积物等方面都有显著的效果。下面仅就一些实例加以阐明。

二、实验结果分析

1. Ar^+ 离子抑制晶向腐蚀现象

III-V 族半导体材料的晶格结构不同于其它常用材料。它在腐蚀过程中经常伴有晶

向腐蚀现象。用适当的化学试剂对硅或 III-V 族材料作湿法腐蚀，可以得到很好的晶向腐蚀，并在材料测试分析和器件制作中都已得到很好的应用^[1-3]。但采用干法腐蚀技术至今仍未见有关硅的晶向腐蚀的报道，而较早就报道过 III-V 族材料的晶向腐蚀现象^[4]。III-V 族化合物属闪锌矿结构。III 族和 V 族原子占据着相同的晶格格点。由于两种原子的价键的差别，使得沿不同晶向的腐蚀速度有差异，而导致晶向腐蚀现象。腐蚀结果使断面轮廓在不同晶向上有不同的形状。从图 1(见图版 I)可以看到，沿 [011] 方向的断面上，腐蚀面向外倾斜，形成与(100)衬底倾角为 55° 的外倾坡面。这是{111}晶面。而在 [011] 断面则出现另一种现象，腐蚀面从掩模底下向里凹入，但又不同于一般的钻蚀现象。在制作高密度或精细的结构，尤其是制作激光器的反射腔面时，要求垂直侧墙的腐蚀，就必须抑制晶向腐蚀现象的出现。

多数 III-V 族材料的干法腐蚀都伴有晶向特征。例如在 SiCl_4 反应离子腐蚀 GaAs 时，各个晶向的蚀速不同， $R_{[100]} > R_{[111]} > R_{[011]}$ ^[5]。工作气压和功率密度对于改变晶向腐蚀有明显作用。在低气压和大功率条件下，由于增大了入射离子的轰击能量，可以削弱晶向现象。由图 2 可明显看到这种趋势。图中的断面轮廓是从真实的刻蚀结构的扫描电镜剖面照片描绘所得。在 2.6Pa 和 0.26Pa 的两组断面中，可看到小功率下有明显的晶向现象，随着功率的增大，晶向现象逐步被削弱。但在低气压高功率情况下就出现倒角腐蚀。这是纯物理溅射腐蚀的特征。这也是制作精细结构的不利特性。经仔细观察还发现，尽管在极低气压(0.26Pa)下，刻蚀结构沿[011]方向的垂直侧墙根部仍有晶向腐蚀的痕迹。见图 3(图版 I)。

SiCl_4 中加入氩气，可更大地增加离子轰击能量，增加了{111}面的损伤，加速沿这个方向的蚀速，有效地消除晶向现象。图 4 列出在不同的氩气含量下，沿(011)和(011)两个

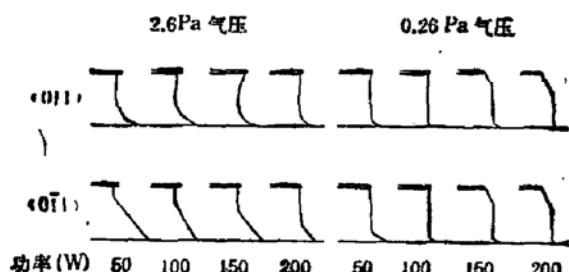


图 2 用 SiCl_4 刻蚀 GaAs 时，气压和功率对不同晶向的刻蚀断面轮廓的影响

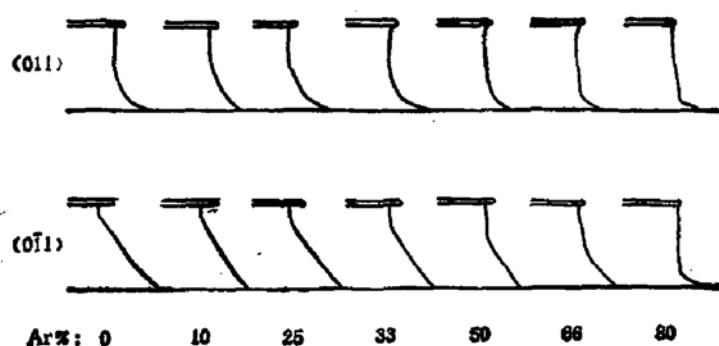


图 4 用 SiCl_4 腐蚀 GaAs 时，掺入氩气可以明显地改善腐蚀的垂直性

晶向上断面轮廓的变化趋势。用 $\text{SiCl}_4 + \text{Ar}$ (1:1) 的气体，在 2sccm 的流量、0.26Pa 的气压和 0.5W/cm^2 的功率密度下，可得到完全看不到晶向痕迹的完全垂直腐蚀^[6]。侧墙和表面极为光滑，并且没有作为纯离子腐蚀特性的倒角腐蚀和坑槽现象。

2. Ar^+ 离子调节钝化阻挡层

反应离子刻蚀利用的是辉光放电等离子体中所产生的正离子和游离基的物理轰击和化学反应作用。刻蚀过程中同时存在腐蚀和淀积两个相反的作用。游离基与材料表面的化学反应会生成各种产物。各种产物的汽化温度不尽相同。低汽化温度的产物在工作条件下成为气体，而被排气系统抽走。这是腐蚀过程。高汽化温度的产物成为固体散留在材料表面，这就是淀积过程。离子的轰击作用会清除水平面上的淀积物，便于游离基与材料表面的腐蚀反应，加速垂直方向的蚀速。在不受离子轰击的侧墙上因有淀积物的保护，会阻碍游离基的腐蚀反应。因此腐蚀断面轮廓就取决于淀积保护和溅射腐蚀两个过程之间的对比程度、钝化层的抗蚀能力，以及离子轰击的效果等。按腐蚀状态而形成的腐蚀和钝化的不同对比，可以形成五种不同的断面轮廓：1) 钝蚀——没有侧墙保护层；2) 内倾——较弱的侧墙保护；3) 垂直——腐蚀与淀积的对比恰到好处；4) 外倾——较厚的侧墙淀积层；5) 抗蚀——严重的淀积物。图

5 简要地说明这些断面的形成过程^[7]。

由于 III 族元素和 V 族元素的化学特性差别较大，腐蚀反应生成物的汽化点也有较大的距离，因而除了使用氯气腐蚀砷化镓之外，一般情况下都会形成不同程度的淀积物。要实现一定的断面轮廓，就必须很好地控制淀积物的形成。腐蚀气体的成份、工作气压以及功率密度等都会直接影响淀积物的生长速率。但是以调节这些工艺参数来实现轮廓控制或实现垂直腐蚀，往往是难以掌握的。在腐蚀气体中加入氩气可以得到更好的效果。

在应用 CH_4/H_2 气体腐蚀 InP 时发现，纯 H_2 的蚀速极慢，这是因为 H_2 只能与 P 反应形成 PH_3 ，而与 In 则不能产生有效的反应。随着 CH_4 的加入，就形成低沸点的 In 的金属有机化合物，蚀速直线上升。但与此同时又会反应生成某种聚合物，其淀积速率随着 CH_4 在腐蚀气体中的比例的增大而加快。当含量超过一定值后，腐蚀作用就被淀积物完全抑制了。由于这个腐蚀系统中伴有较浓的淀积物的形成，在优化的工艺条件下，腐蚀侧墙经常呈现外倾型。但若掺入氩气，在 $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 系统中腐蚀 InP，利用 Ar^+ 离子大能量的轰击溅射作用，能有效地抑制和清除聚合物，在多种条件下都比较容易得到垂直腐蚀的效果。图 6(见图版 II)所示正是这样的结果^[8]。

3. Ar^+ 离子有效地清除非挥发性微粒淀积物

在某些腐蚀反应中会产生微粒淀积物。这种非连续性的淀积物会斑斑点点地散布在样品表面上，形成颗粒状的微掩模。极大地影响到腐蚀表面的光洁度，严重情况下会形成“草”状腐蚀表面。比如对 GaAs 的腐蚀，由于 Cl 原子对 Ga 或 As 都能反应生成低沸点

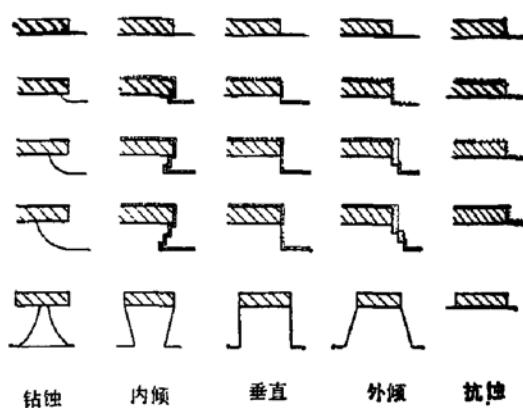


图 5 反应离子刻蚀中五种腐蚀断面轮廓的形成。
图中各组图形由上而下说明腐蚀过程的进展，斜
纹阴影部分为掩模，小点阴影部分为淀积物

化合物,而 Ga 的 F 化物则是难熔的固体,因而只能采用 Cl 基气体作为 GaAs 的腐蚀气体。但加入适当的 F 基气体就有可能利用所生成的沉积物使侧墙得到钝化,实现垂直腐蚀。按照这个思路,曾经采用 $\text{SiCl}_4/\text{CF}_4$ 的混合气体腐蚀 GaAs。实验说明,所得到的垂直腐蚀性非常好。但却出现了“草”状的腐蚀表面见图 7(图版 II)。长“草”的程度与气体成份和工艺条件有关。尽管改变气体配比或调整工艺参数,均不能完全“铲除”这些“草”。然而在腐蚀气体中加入氩气,可以有效地减少“草”的生长。这是由于 Ar^+ 离子的轰击作用溅射掉作为长“草”的根源的微粒沉积物。但是,过多的氩气含量又会使腐蚀表面出现类似物理溅射所形成的坑槽,在侧墙根部出现严重的坑蚀,而且表面粗糙。图 8(见图版 II)所示的结果正是由于氩气含量过多所得到的结果。

三、结语

应用反应离子刻蚀技术制作 III-V 族材料的微细结构时,经常要求获得垂直侧墙的腐蚀特性和光滑的腐蚀表面。由于 III-V 族半导体材料晶格结构的特点,腐蚀过程往往伴有晶向现象。腐蚀过程还会生成不同程度的沉积物,直接影响到腐蚀断面的轮廓。腐蚀气体中加入氩气,利用 Ar^+ 离子的轰击清除和溅射损伤作用,能有效地抑制晶向腐蚀现象,调节钝化阻挡层的生长,以及清除非挥发性微粒沉积物等。有效地实现垂直腐蚀,扩大实用的工艺范围,便于掌握工艺,提高重复性。但相反地,随着所加入氩气成份的增加,一方面由于稀释了反应气体,致使蚀速降低,同时也增加了腐蚀表面的损伤,影响材料表面状态。因而只能掺入适量的氩气才能得到满意的效果。

参 考 文 献

- [1] K. E. Bean, *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-25, 1185 (1978).
- [2] L. A. Koszi and R. L. Rude, *J. Electrochem. Soc.*, 122(12), 1676 (1975).
- [3] S. Adachi and K. Oe, *J. Electrochem. Soc.*, 130(12), 2427 (1983).
- [4] D. E. Ibbotson, D. L. Flamm and V. M. Donnelly, *J. Appl. Phys.*, 54, 5974 (1983).
- [5] Jianzhong L., I. Adesida and E. D. Wolf, *Appl. Phys. Lett.*, 45/8, 897 (1984).
- [6] Jianzhong L., I. Adesida and E. D. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol. (B)*, 3, N. 1, 406 (1985).
- [7] 李建中,反应离子刻蚀中断面轮廓的形成,89 年全国光电子年会论文集,北京。
- [8] 即将发表

Behaviour of Ar⁺ Ion in Reactive Ion Etching of III-V Compound

Li Jianzhong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Experiments and results are shown in this paper to illustrate the role of Ar⁺ ion in restraining of orientation etching, adjusting of inhibition layer growing and clearing of micro-deposition on etching surfaces.

Key words Reactive ion etching, Microprocessing technique, Etching of III-V compound