

# 近红外激光诱导 InP(100)表面蚀刻反应

秦启宗 张抗战

(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

**摘要** 采用超声氯分子束和时间分辨质谱研究了由 1064 nm 近红外激光诱导 InP(100)表面蚀刻反应的产物质量分布, 入射 Cl<sub>2</sub> 分子束的平动能效应, 激光能量密度和表面温度的影响, 并讨论了反应机理。

**关键词** 激光诱导反应, InP(100)表面蚀刻, 氯分子束

## 1 引言

由紫外激光诱导 III-V 族半导体表面的气相蚀刻已日益受到重视<sup>[1,2]</sup>, 但对此类反应的机理至今尚缺乏深入的了解。对于 InP-Cl<sub>2</sub> 反应体系, 我们曾在紫外(355 nm)和可见(560 nm)脉冲激光辐照下研究其反应产物的质量、速度和空间角分布, 发现提高 Cl<sub>2</sub> 分子的平动能和激光能量密度对反应有明显的增强效应<sup>[3~5]</sup>。此外还采用角分辨分子束散射技术研究其热反应过程中表面温度增高对产物分布的影响<sup>[5]</sup>。鉴于 1064 nm 激光系 Nd:YAG 激光器的基频输出, 容易获得高功率的激光束, 特别是该近红外激光不能被 Cl<sub>2</sub> 分子吸收而发生气相解离成 Cl 原子, 排除了后者引起的表面蚀刻反应, 使反应机理简化。同时, 1064 nm 激光的光子能量(1.16 eV)略小于 InP 表面的带隙(band gap)能(1.27 eV), 可以避免在半导体表面上光致产生电子-空穴对, 引起复杂的激光诱导表面过程。此外, 由近红外激光诱导气相蚀刻 InP 表面的反应动力学至今尚未见研究报道。

本文选用 1064 nm 脉冲激光诱导 InP(100)与 Cl<sub>2</sub> 反应, 通过时间分辨质谱测定反应产物的质量和速度分布以及激光能量密度和表面温度的影响, 采用超声分子束技术研究入射 Cl<sub>2</sub> 分子的平动能效应, 并讨论了反应机理。

## 2 实验部分

本文所用的实验装置和方法见前文<sup>[6]</sup>。1064 nm 近红外激光由调 Q 的 Nd:YAG 激光器(Quanta Ray DCR-2)的基频输出产生, 经透镜聚焦至 InP(100)表面上, 光斑面积约为 3 mm<sup>2</sup>。脉冲激光的脉宽为 10 ns, 重复频率为 20 Hz。经抛光的 n-InP(100)单晶片由中科院上海冶金研究所提供, 使用前按常规方法清洗, 然后置于反应室中心的样品架上, 由电热丝辐射背面加

热可提高样品表面温度。改变入射  $\text{Cl}_2$  分子的平动能采用种子束(Seeded beam)法,将 0.05 mol  $\text{Cl}_2$  与不同体积比的 He/Ar 混合气体相混,可使入射  $\text{Cl}_2$  分子的平动能在 10~60 kJ/mol 的范围内变化,用于研究平动能效应。在其他测定中都采用 He 为载气,即  $\text{Cl}_2$  分子的平动能为 60 kJ/mol。其他有关时间分辨质谱测得产物飞行时间(TOF)谱的拟合以及脱附粒子平动温度( $T_s$ )的求算均见前文<sup>[3]</sup>。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 产物的飞行时间谱和质量分布

在 1064 nm 激光辐照下, $\text{Cl}_2$  分子束与 InP(100)表面反应的初始产物经时间分辨质谱法测得的部分飞行时间谱见图 1。通过积分求得 TOF 谱面积( $Y$ )将正比于产物离子的相对产率,可得相应的质量分布,见图 2。为了便于比较,该图还列出了前文<sup>[4]</sup>已报道该体系热反应的产物离子质量分布。可以看出,在表面为室温(290 K)时,经 1064 nm 脉冲激光作用下主要产物的离子信号不仅有  $\text{In}^+$  和  $\text{P}_2^+$ ,而且还测得  $\text{P}^+$ ,  $\text{P}_3^+$ ,  $\text{P}_4^+$  以及  $\text{InCl}^+$  和  $\text{InCl}_2^+$ 。当表面加热至 560 K 时,激光诱导反应与热反应产物离子的质量分布十分相似。除了上述离子信号外,还测得  $\text{PCl}_2^+(x=1,2)$ , 而且  $\text{InCl}_2^+$  信号的相对产率大于  $\text{InCl}^+$ , 与室温的表面上测得的有所不同。

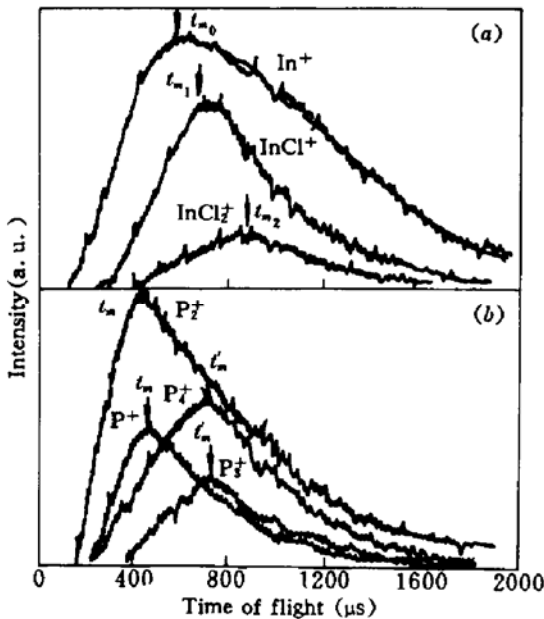


Fig. 1 TOF spectra of main reaction product ions  
(a)  $\text{In}^+$ ,  $\text{InCl}^+$ ,  $\text{InCl}_2^+$ ; (b)  $\text{P}^+$ ,  $\text{P}_2^+$ ,  $\text{P}_3^+$ ,  $\text{P}_4^+$   
( $E_T = 60$  kJ/mol,  $T_s = 290$  K)

由于经四极质谱测得的各种产物离子的相对强度并不能直接代表中性产物的相对产率,必须考虑各中性产物在离子化器内经 70 eV 电子轰击后的裂解和电离效率。从图 1 所列的 TOF 谱可以看出,在  $T_s = 290$  K 时,由激光诱导反应生成了 In, InCl 和  $\text{InCl}_2$  中性含 In 产物,因为这些产物离子谱峰值( $t_m$ )是不相同的,有各自的飞行速度。而且它们的相对强度之比与  $\text{InCl}_3$  标准裂解谱<sup>[7]</sup>中相差甚远。其中  $\text{In}^+$  的 TOF 谱不能用单组分 Maxwell 公式拟合,因为有 InCl 和  $\text{InCl}_2$  经电子轰击裂解产生的  $\text{In}^+$  的贡献。至于在  $T_s = 560$  K 时,可能是提高表面温度加快了  $\text{InCl}_3$  的生成,而  $\text{InCl}_3$  进入质谱的离子化器后几乎全部裂解,碎片离子中  $\text{InCl}_2^+$  和  $\text{InCl}^+$  的强度比约为 2.6,与图 2(d) 所示的相近。同理,可以认为在加热表面上生成了  $\text{PCl}_3$ ,而在质谱测定中观察到的

主要是其碎片离子  $\text{PCl}^+$  和  $\text{PCl}_2^+$ <sup>[5]</sup>。在图 2 的产物离子质谱中虽然出现了  $\text{P}_n^+(n=1,2,3,4)$  四种不同的离子,但从图 1 所列的 TOF 谱可见中性产物仅  $\text{P}_2$  和  $\text{P}_4$ ,而  $\text{P}^+$  和  $\text{P}_3^+$  分别是它们的碎片离子,因为它们具有与母体相同的  $t_m$  值。

#### 3.2 激光能量密度的影响

在 1064 nm 激光辐照下,InP 表面温度分别为 290 K 和 560 K 时测得激光能量密度( $E_L$ )对以  $\text{InCl}^+$  为代表的产物离子的产率( $Y$ )有明显的影响,见图 3。可以看出,在  $E_L = 0 \sim 500$

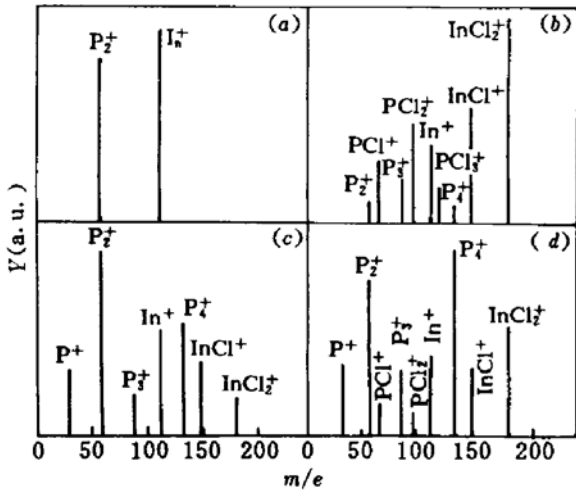


Fig. 2 Mass distributions of In-Cl<sub>2</sub> reaction systems  
 (a), (b) thermal reaction;  
 (c), (d) 1064 nm laser-induced reaction  
 T<sub>s</sub> = 290 K (a), (c); T<sub>s</sub> = 560 K (b), (c)

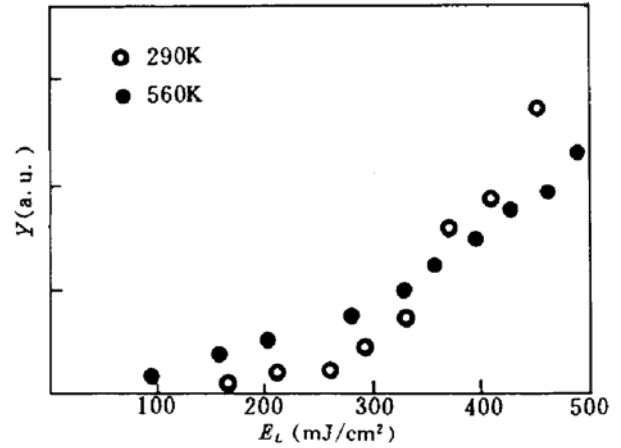


Fig. 3 Dependence of the yield of InCl<sup>+</sup> on laser fluence (E<sub>T</sub> = 60 kJ/mol)

mJ/cm<sup>2</sup> 范围内,存在着一个阈值 (E<sub>L</sub><sup>0</sup>)。当 T<sub>s</sub> = 290 K 时, E<sub>L</sub><sup>0</sup> ≈ 150 mJ/cm<sup>2</sup>; 而在 T<sub>s</sub> = 560 K 时, E<sub>L</sub><sup>0</sup> ≈ 70 mJ/cm<sup>2</sup>, 明显地降低。当 E<sub>L</sub> 超过阈值之后, InCl<sup>+</sup> 产率随 E<sub>L</sub> 的增加而呈近指数关系增加。此结果与用紫外和可见脉冲激光诱导 InP(100) 与 Cl<sub>2</sub> 反应所得的 E<sub>L</sub> ~ Y 关系<sup>[3]</sup> 有所不同。这是由于近红外激光的作用更具有热脱附的性质。按激光热脱附机理<sup>[8]</sup>, 在 E<sub>L</sub> ~ Y 曲线上存在阈值, 而且呈指数关系变化。这是由于加热表面至产物脱附温度, 必须有一定数量的光子在瞬间与表面作用, 而热脱附速率与瞬时表面温度呈指数关系。同时提高 InP 表面温度 (T<sub>s</sub>) 引起 E<sub>L</sub><sup>0</sup> 阈值的降低和产率的增加, 都反映激光热脱附机理。若按光致脱附机理, 一般很少出现阈值, 而且脱附产率几乎与表面温度无关, 显然, 这与上述的实验结果相悖。按激光诱导热脱附机理, 1064 nm 脉冲激光瞬时加热使表面温度迅速升高引起吸附物被热激发, 当热激发能量超过其脱附活化能时开始脱附。因此激光能量密度阈值可以近似地认为是将表面温度升高至足以发生热脱附的温度时所需的 E<sub>L</sub> 值, 提高表面温度至 560 K 必将降低该阈值。由此可满意地解释上述实验结果。

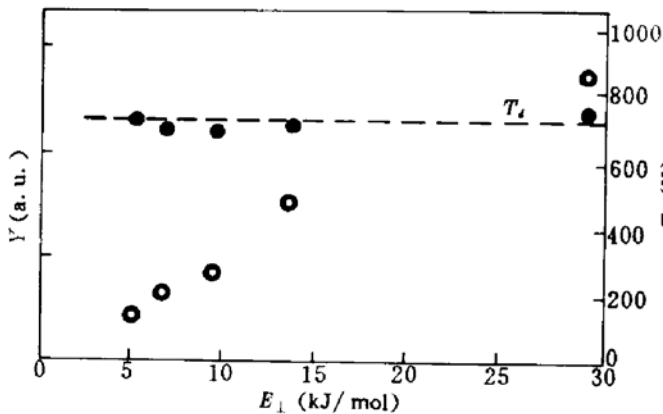


Fig. 4 Dependence of Y and T<sub>s</sub> of InCl<sup>+</sup> on E<sub>⊥</sub>  
 (E<sub>L</sub> = 400 mJ/cm<sup>2</sup>, T<sub>s</sub> = 290 K)

### 3.3 入射分子平动能效应

利用分子束技术研究提高入射分子平动能对气-固表面反应的增强效应, 不仅对分子在表面上的吸附机理的了解具有重要意义, 而且有可能成为一种新的气相化学蚀刻的手段用于微电子器件加工<sup>[9]</sup>。图 4 列出了在近红外激光辐照下, 提高入射 Cl<sub>2</sub> 分子平动能 (E<sub>T</sub>) 对 InP(100) 表面蚀刻产率 (Y) 的影响。图中横坐标 E<sub>⊥</sub> 为平动能垂直于表面的分量, 即 E<sub>⊥</sub> = E<sub>T</sub>cos<sup>2</sup>θ, θ 是入射 Cl<sub>2</sub> 分子束与表面法线之间的夹角。在本实验条件下, θ = 45°, 则 E<sub>⊥</sub> = E<sub>T</sub>/2。采用 E<sub>⊥</sub> 表示是由于前人工作<sup>[10]</sup>指出直接影响反应几率的是平动能的垂直分量。图中纵坐标 Y 是以 InCl<sup>+</sup> 为代表测得在不同 E<sub>T</sub> 时的

直接影响反应几率的是平动能的垂直分量。图中纵坐标 Y 是以 InCl<sup>+</sup> 为代表测得在不同 E<sub>T</sub> 时的

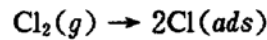
TOF 谱,然后经面积积分而得。由于这些 TOF 谱都能用 Maxwell 速度分布公式拟合,因此由拟合参数可求得脱附产物的平动温度  $T_t$ <sup>[3]</sup>,在图 4 中同时列出了  $T_t$  与  $E_{\perp}$  之间的关系。可以看出,主要产物 InCl 的脱附温度几乎与入射分子平动能无关。在激光能量密度为  $400 \text{ mJ/cm}^2$  时,  $T_t$  几乎不变,约为 720 K。

上述实验结果可以认为  $\text{Cl}_2$  分子在 InP(100)表面上是通过解离化学吸附机理生成吸附态 Cl 原子,即入射  $\text{Cl}_2$  分子具有一定的平动能经与表面单次碰撞而越过吸附势垒而发生解离吸附<sup>[3]</sup>。脱附产物的平动温度  $T_t$  与入射分子的平动能无关,进一步说明脉冲激光的作用主要对表面上吸附物的脱附,而与  $\text{Cl}_2$  分子的解离化学吸附无关。按激光诱导热脱附机理,在激光能量密度相同时,使表面温度升高的最大值相同。这样由热脱附产生的粒子平动温度 ( $T_t$ ) 有相近的数值( $\sim 720 \text{ K}$ ),从而解释了图 4 所示的结果。

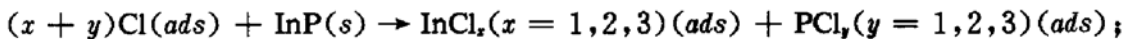
### 3.4 反应机理

根据上述的结果和讨论,可以认为 1064 nm 激光诱导  $\text{Cl}_2$  与 InP(100)表面反应机理主要由下列步骤组成:

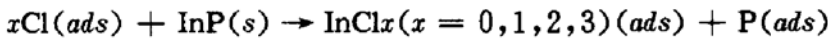
(1) 入射  $\text{Cl}_2$  分子束碰撞表面时发生解离化学吸附而产生吸附态 Cl 原子,即



(2) 吸附态 Cl 原子与 InP 表面发生下列不同的化学反应,生成  $\text{InCl}_x(x = 1, 2, 3)$ ,  $\text{PCl}_y(y = 1, 2, 3)$  和  $\text{P}_n(n = 2, 4)$ :

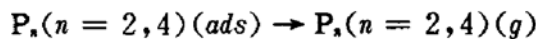
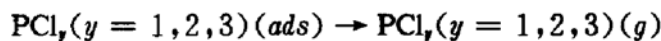
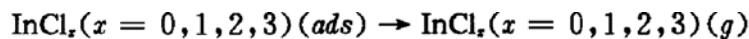


或



上述反应生成吸附产物的相对产率与表面温度有关。

(3) 近红外(1064 nm)激光诱导热脱附过程



随着表面温度的升高,热脱附产率将有所变化。在本文的实验条件下,激光诱导热脱附可能是控制蚀刻反应速率的主要步骤。由于上述的反应机理相当复杂,特别是第二步中各种表面化学反应尚待采用表面能谱分析等实验技术作深入研究。此外,在激光能量密度很高时,由脉冲激光作用于 InP 表面产生的等离子体直接蒸发等物理过程也将起重要作用,这部分将另文报道。

### 参 考 文 献

- 1 V. Liberman, G. Haase, R. M. Osgood. Ultraviolet photon-induced interaction of  $\text{Cl}_2$  with GaAs(110). *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 1598
- 2 V. M. Donnelly, T. R. Hayes. Excimer laser induced etching of InP. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(7): 701
- 3 秦启宗, 李雨林, 章壮健等. 分子束研究 GaAs 和 InP 与氯的激光化学反应动力学. *中国科学(A 辑)*, 1989, **23**(8): 834
- 4 金忠翔, 李思义, 李雨林等.  $\text{Cl}_2$  分子束与 InP 表面反应研究. *化学物理学报*, 1991, **4**(4): 249
- 5 Q. Z. Qin, P. H. Lu, A. J. Zhang *et al.*. An angle-resolved TOF study on the UV laser induced etching of InP(100) surface with chlorine. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**(2,3): 265
- 6 秦启宗, 杨永炎, 章壮健等. 用于气-固表面反应研究的多功能分子束实验装置. *化学物理学报*, 1992, **5**

(5) : 355

- 7 S. C. McNevin. Chemical etching of GaAs and InP by chlorine. *J. Vac. Sci. Technol.* , 1986, **B4**(5) : 1203
- 8 D. Bauerle. *Chemical Processing with Lasers*. Berlin; Springer, 1986. 162
- 9 L. A. DeLouise. Ar<sup>+</sup> ion-assisted Cl<sub>2</sub> etching GaAs(110). *J. Appl. Phys.* , 1991, **70** : 1718
- 10 S. Y. Ceyer. Dissociative chemisorption; Dynamics and mechanisms. *Ann. Rev. Phys. Chem.* , 1988, **39** : 479

## Near IR Laser-induced Chemical Etching of the InP(100) Surface

Qin Qizong Zhang Kangzhan

(*Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433*)

**Abstract** Laser-induced chemical etching of the InP(100) surface with a chlorine molecular beam is investigated using a Nd : YAG laser at 1064 nm. The mass and velocity distributions of reaction products at different surface temperatures (290 K and 560 K) are determined by the time-resolved mass spectrometry. Both laser fluence and the normal component of the incident Cl<sub>2</sub> molecules' translational energy enhance the near-IR laser-induced etching reaction of the InP(100) surface. A chemical reaction mechanism is proposed that a rate determined step might be the controlling of factor the laser-induced thermal desorption of the adsorbed surface reaction products.

**Key words** laser-induced reaction, InP(100) surface etching, Cl<sub>2</sub> molecular beam