

InAs/GaSb II 类超晶格台面的 ICP 刻蚀研究

许佳佳^{1,2}, 黄敏^{1,2}, 徐庆庆¹, 徐志成¹, 王芳芳¹, 自治中¹, 周易¹, 陈建新^{1*}, 何力¹

(1. 中国科学院上海技术物理研究所 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:报道了采用 Cl_2/N_2 电感耦合等离子体(ICP)组合体刻蚀工艺在 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面台面加工过程中的研究结果,实验采用分子束外延技术在 GaSb 衬底上生长的 PIN 型超晶格材料。结果表明,气体流量比例直接对刻蚀速率和刻蚀形貌产生影响,氯气含量越高,刻蚀速率越大,当氮气含量增加,刻蚀速率降低并趋于一定值。当氯气和氮气的流量比例和等离子腔体内压力等参数一定时,随着温度升高,刻蚀速率和选择比在有限范围内同时线性增大,台面的倾角趋于直角,台面轮廓层状纹理逐渐消失,但沟道内变得粗糙不平,并出现坑点。在实验研究范围内,电感耦合等离子源的 ICP 功率和 RF 功率对刻蚀结果产生的影响较小。

关键词:电感耦合等离子;刻蚀;InAs/GaSb II 类超晶格;焦平面

中图分类号:TN304.2; TN305 **文献标识码:**A

Study on ICP dry etching of type II InAs/GaSb superlattices infrared focal plane arrays

XU Jia-Jia^{1,2}, HUANG Min^{1,2}, XU Qing-Qing¹, XU Zhi-Cheng¹, WANG Fang-Fang¹,
BAI Zhi-Zhong¹, ZHOU Yi¹, CHEN Jian-Xin^{1*}, HE Li¹

(1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The results of a Cl_2/N_2 inductively coupled plasma (ICP) reactive ion etching process on InAs/GaSb superlattices infrared focal plane arrays were reported. A standard PIN device structure based on GaSb substrate was applied in all samples grown by molecular beam epitaxy. The etching results including etching rate and mesa sidewall profile were affected by gas flow ratios directly. The higher the chlorine content was, the higher the etching rate was. When the nitrogen content increases, the etching rate decreases and tends to a certain value. When other parameters such as chamber pressure et al. were fixed, the etching rate and selection ratio increased linearly with temperature increasing. The mesa tended to be right angle, and the layered texture profile gradually disappeared, while the channel became rough and even pitted. Within the scope of this study, ICP and RF power had little effect on the etching results.

Key words: inductively coupled plasma (ICP), etching, InAs/GaSb superlattices, focal plane arrays (FPAs)

PACS: 78.30.Fs

引言

InAs/GaSb II 类超晶格的概念早在 1977 年就

已提出^[1], 1987 年 Smith 和 Mailhot 提出将 InAs/GaSb II 类超晶格材料用于红外探测^[2]。随着分子束外延技术逐渐发展成熟, 1996 年首次报道了

收稿日期:2018-07-22, 修回日期:2018-12-20

Received date: 2018-07-22, revised date: 2018-12-20

基金项目:国家自然科学基金(61534006)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61534006)

作者简介 (Biography): 许佳佳 (1986-), 女, 陕西咸阳人, 硕士, 助理研究员, 从事 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面探测器器件工艺研究
E-mail: xujiajia@mail.sitp.ac.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: jianxinchen@mail.sitp.ac.cn

InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器,而后超晶格红外探测技术获得了全面而快速的发展,并被认为是制造第三代红外探测器的理想新型材料。

InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面探测器器件工艺一般采用台面结技术,台面成型工艺是关键技术之一。酸性氧化湿法腐蚀是传统的 InAs/GaSb II 类超晶格台面成型技术,但囿于腐蚀的各向同性,此方法难于在高密度像元的面阵红外焦平面器件工艺中应用。电感耦合等离子体(Inductive Coupled Plasma, ICP)刻蚀技术是一种利用产生的低气压、高密度气相原子、离子和电子混合体进行半导体刻蚀的方法。真空腔室中的电子被射频电场加速获得高动能,高能电子通过非弹性碰撞使气体分子和原子电离、离解,产生等离子体,连接样品台的偏压电源增强离子轰击的能量,使等离子体在反应室内与样品发生反应,达到加工器件的目的。电感耦合等离子体干法刻蚀具有刻速快、选择比高、各向异性、均匀性好等优点。

电感耦合等离子体(ICP)刻蚀 III-V 族锑化物材料在文献中多见报道^[3-6],总结来看,氯气(Cl_2)、三氯化硼(BCl_3)、四氯化硅(SiCl_4)或甲烷(CH_4)等一般作为化学反应气体,氮气(N_2)或氩气(Ar)作为物理反应气体,但关于锑化物半导体刻蚀的文献报道一般都采用氩气(Ar)作为物理刻蚀气体,氯气(Cl_2)和氮气(N_2)刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料的文献报道较少。带有氯元素的气体在电感耦合高能高频电磁场中被电离后,形成的 Cl , Cl^+ , Cl^{2+} , Cl^- 等活性等离子体可以迅速有效地与 In、As、Ga、Sb 发生化学反应,同时氮气(N_2)或氩气(Ar)的等离子体起到物理轰击的作用,使反应生成物迅速逃逸,最终形成所需要的刻蚀图形。本文主要研究了氯气和氮气刻蚀体系下,气体组成比例、刻蚀温度及 ICP 功率等对 InAs/GaSb II 类超晶格面阵台面刻蚀选择比、速率和刻蚀形貌等的影响,并对刻蚀结果进行了分析。

1 实验

实验材料的生长采用固态源分子束外延技术。外延材料采用 p-i-n 结构,首先在 GaSb(001)衬底上外延生长 50 周期的 p 型掺杂 InAs/GaSb 超晶格材料,吸收区为 300 周期的(14ML) InAs/(7ML) GaSb 的超晶格结构,接着是 50 周期 n 型掺杂的 InAs/GaSb 超晶格,最后是 200 nm InAs 欧姆接触层,外延总厚度约为 $2.7 \mu\text{m}$ 。

实验样品尺寸约为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。样品清洗后生长氧化硅介质膜作为硬掩膜,光刻图形为方形面阵,中心距 $30 \mu\text{m}$,沟道 $3 \mu\text{m}$ 。刻蚀采用牛津仪器的电感耦合等离子体刻蚀机,首先用 BHF 腐蚀氧化硅介质膜掩膜图形得到待刻蚀样品。改变工艺条件,包括氯气和氮气的气体流量、温度、射频源 ICP 功率和 RF 功率等,对 InAs/GaSb II 类超晶格薄膜材料进行 ICP 刻蚀实验,样品均在电感耦合等离子体下作用相应时间结束刻蚀,剩余氧化物掩膜通过相应的工艺去除。

刻蚀的沟道深度通过 Veeco 公司的 DEKTAK 台阶仪测试得到,并得出相应的刻蚀速率和刻蚀选择比,掩膜的刻蚀选择比定义为掩膜刻蚀速率与 InAs/GaSb 超晶格薄膜刻蚀速率之比。原子力显微镜用于表征材料被刻蚀后的表面粗糙度,场发射扫描电镜用于分析电感耦合等离子体刻蚀后样品台面的形貌及台面侧壁倾角等。

2 结果与讨论

2.1 气体流量比例对刻蚀结果的影响

图 1 为 InAs/GaSb 超晶格材料刻蚀速率与 N_2/Cl_2 流量比的关系,实验条件为 ICP 功率 300 W、RF 功率 120 W,温度 170 摄氏度,腔体压力 5.0 mTorr。当 N_2 流量为 30 sccm, Cl_2 气流量为 10 sccm 时,刻蚀速率为 640 nm/min 。氯气含量较高时,等离子体与材料发生化学反应,生成 InCl_x 、 AsCl_3 、 GaCl_3 和 SbCl_3 等氯化物,氮气等离子体辅助反应生成物与台面表面迅速分离,同时生成物被真空系统抽离腔体。随着 N_2 对 Cl_2 流量比例增加,刻蚀速率迅速降低。这是因为在等离子腔体中,单位体积内的活性氯等离基团减少,化学反应速率相对降低。当 N_2 与 Cl_2 流量比例大于 12,刻蚀速率趋于 200 nm/min ,并保持在这一水平,此时物理刻蚀占主导。因此化学反应可显著改变 Cl_2/N_2 电感耦合等离子体刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料时的速率,物理作用起到辅助的作用。

图 2 为不同气体流量比刻蚀得到的 InAs/GaSb II 类超晶格台面的扫描电镜照片,当 N_2 与 Cl_2 流量比为 4:1 时,台面四周表现为不规则的凿痕,随着氮气流量增加,台面侧壁的凿痕变得细腻,直至侧壁平滑。当化学反应起主导作用时,反应迅速发生,生成物浓度随反应进程也相应增加,物理作用来不及完全转移生成物,不平衡的刻蚀过程造成台面侧壁的不平滑。随着氮气含量增加,反应速率下降,化学反

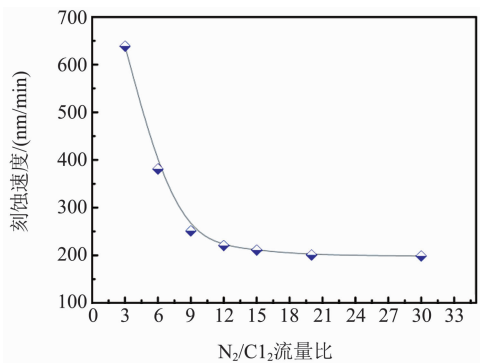


图1 InAs/GaSb 刻蚀速率与气体流量比关系
Fig. 1 Etching rate of InAs/GaSb at different gas flow ratios

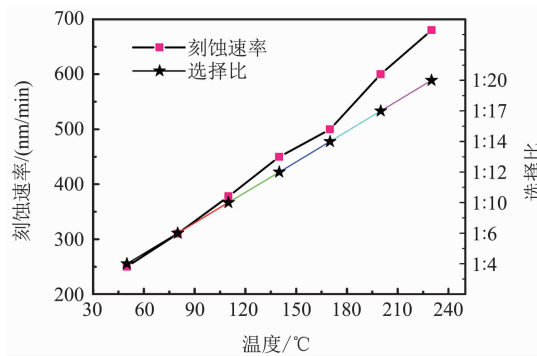


图3 InAs/GaSb II 类超晶格刻蚀速率和选择比随温度的变化
Fig. 3 Etching rate and selection ratio of InAs/GaSb at different temperatures

应和物理作用相互平衡,刻蚀面被修饰整平。

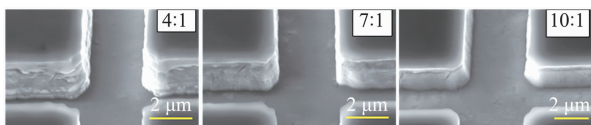


图2 不同 N₂/Cl₂ 流量比刻蚀后的超晶格台面 SEM 表面形貌
Fig. 2 SEM images of the SLS after etching at different flow ratio of N₂/Cl₂

2.2 温度对 InAs/GaSb 超晶格刻蚀结果的影响

温度是电感耦合等离子体刻蚀 III-V 族材料的重要工艺参数之一,不同刻蚀温度下,刻蚀速率和选择比不同,形成的台面形貌也不同。超晶格材料是 InAs 和 GaSb 两种化合物周期性交替外延生长得到的。在其台面刻蚀过程中,氯活性等离子体交替与 InAs 层和 GaSb 层发生化学反应,生成多种氯化物。这些不同反应物的饱和蒸气压不同,从刻蚀面的脱附能力也不同,脱附过程与温度密切相关^[7],原因是刻蚀产物 InCl_x 的低挥发性阻挡了刻蚀的进一步进行^[8],因此,改变温度将有效改善电感耦合等离子体刻蚀进程。

图3是 InAs/GaSb II 类超晶格材料刻蚀速率和刻蚀选择比与温度的关系,实验条件为 ICP 功率 300 W、RF 功率 120 W,腔体压力 5.0 mTorr, Cl₂ 流量为 10 sccm, N₂ 气流量为 70 sccm,随着温度从 50°C 上升到 230°C,刻蚀速率从 250 nm/min 近线性上升到 680 nm/min。温度升高,利于 InCl_x 在低气压真空腔体中脱附,同时选择比也以相同规律从 1:4 改善到 1:20,选择比优化的主要原因是 InAs/GaSb 的刻蚀速率增加。

图4是不同温度条件下刻蚀得到的 InAs/GaSb

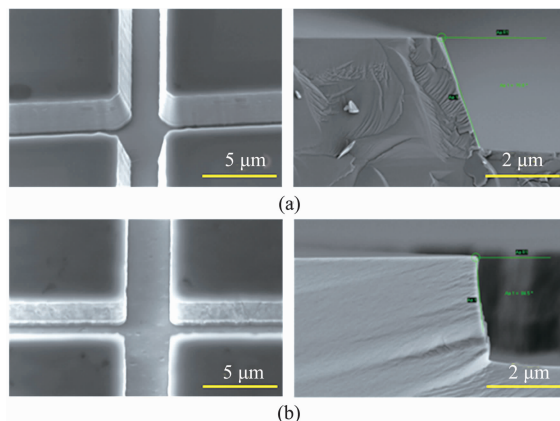


图4 不同温度条件下刻蚀得到的 InAs/GaSb 焦平面台面 SEM 图(a)50°C,(b)230°C
Fig. 4 SEM images of SLS after etching at different temperatures: (a)50°C,(b)230°C

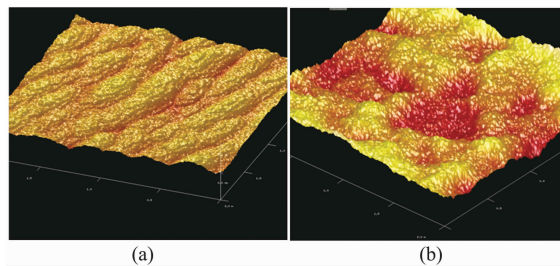


图5 不同温度条件下刻蚀得到的 InAs/GaSb 焦平面台面 AFM 图(a)50°C,(b)230°C
Fig. 5 AFM images of SLS after etching at different temperatures: (a)50°C,(b)230°C

焦平面台面形貌,在较低的温度 50°C 时,刻蚀侧面表现出层状纹理,这是由于 InAs 和 GaSb 的差异性刻蚀使得材料的层状特性得以表现。在此条件下,台面刻蚀倾角约为 70°。这种刻蚀条件可应用于

外延层厚度小或者沟道较宽的器件。当探测器外延层厚度较大、台面较深,或者焦平面器件要求台面较小、沟道较窄时,刻蚀应以获得更加陡直的台面为佳。在较高的温度 230℃ 下,如图 4(b),刻蚀得到的台面表现为近乎完美的立方体,台面倾角接近于直角。但在此条件下,等离子在高温时活性被强化,能量加强,刻蚀得到的沟道比 50℃ 时粗糙,沟道内出现坑点,如图 5 的 AFM 结果所示,这与 SEM 图的结果一致。

2.3 射频源 ICP 和 RF 功率对 InAs/GaSb 超晶格刻蚀结果的影响

射频源 ICP 功率设定为 100 ~ 400 W, RF 功率设定为 60 ~ 150 W, 其它实验条件为腔体压力 5.0 mTorr, Cl₂ 流量为 10 sccm, N₂ 气流量为 70 sccm。从表 1 可知,随着 ICP 功率增加,刻蚀速率也相应增加。在电场作用下,刻蚀气体辉光放电产生高密度等离子体,射频源功率决定等离子体的电离率,从而影响等离子体的密度。但在本实验研究范围内,刻蚀速率随 ICP 功率增加的幅度只有约 100 nm/min,这可能是因为低气压的腔体内,随着功率增大,反应气体被电离的比率虽有提高但变化幅度有限。另外,刻蚀速率与 RF 功率的变化关系不明显,这归因于在本实验研究范围内,决定刻蚀结果的主要因素是反应气体组成和温度,甚至是射频源 ICP 功率。

表 1 ICP 和 RF 功率对刻蚀速率的影响

Table 1 Etching rates of InAs/GaSb at different ICP and RF powers

编号	ICP/W	RF/W	时间/min	深度/ μm	速率/ nmmin^{-1}
1	100	150	4 min	1.25	312
2	200	60	4 min	1.38	345
3	300	120	4 min	1.52	380
4	400	90	4 min	1.76	440

3 结论

采用 Cl₂/N₂ 组合的电感耦合等离子体 (ICP) 刻蚀技术对 III-V 族 InAs/GaSb II 类超晶格红外薄

膜材料进行刻蚀,分别研究了不同气体比例、不同温度及不同功率对刻蚀速率和刻蚀形貌的影响。研究发现,气体流量比例直接对刻蚀速率和刻蚀形貌产生影响,氯气含量越高,刻蚀速率越大,氯气增加,物理作用突出,刻蚀速率下降,表面趋于平滑。温度也是影响刻蚀结果的重要因素,随着温度升高,刻蚀速率上升,对掩膜的选择比也增加,台面的倾角趋于直角。在实验研究范围内,电感耦合等离子源的 ICP 功率和 RF 功率对刻蚀结果产生的影响较小。此外,采用 Cl₂/N₂ 等离子体刻蚀时,可选择的参数窗口范围较宽泛,这是这一气体组合的优点,但要根据实际的半导体器件研发需求,选择最利于性能优化的刻蚀参数。

References

- [1] Halasz G A S, Tsu R, Esaki L. A new semiconductor superlattice [J]. *Appl Phys Lett*, 1977, **30**(12): 651 - 653.
- [2] Smith D L, Mailhot C. Proposal for strained type II superlattice infrared detectors [J]. *J Appl Phys*, 1987, **62**(6): 2545 - 2548.
- [3] Giehl A R, Gumbel M, Kessler M, et al. Deep dry etching of GaAs and GaSb using Cl₂/Ar plasma discharges [J]. *VacSci Technol B*, 2003, **21**: 2393 - 2397.
- [4] Nguyen J, Hill C J, Rafol D, et al. Pixel isolation of low dark-current large-format InAs/GaSb superlattice complementary barrier infrared detector focal plane arrays with high fill factor [J]. *SPIE*, 2011, **7945**: 79451.
- [5] ZHANG Guo-Dong, SI Jun-Jie, WANG Li-Wen, et al. High rate etching of InSb in high density plasma of CH₄/H₂/Ar and Cl₂ [J]. *Infrared Laser Eng*, (张国栋, 司俊杰, 王理文, 等. 利用 CH₄/H₂/Ar 及 Cl₂ 高密度等离子体对 InSb 的高速率刻蚀研究. *红外与激光工程*) 2012, **41**(4): 843 - 846.
- [6] ZHANG Li-Xue, SUN Wei-Guo, LYU Yan-Qiu, et al. Mesa etching of type II InAs/GaSb superlattice [J]. *J Infrared Millim. Waves*, (张利学, 孙维国, 吕衍秋, 等. InAs/GaSb II 类超晶格材料台面腐蚀. *红外与毫米波学报*) 2014, **33**(5): 472 - 476.
- [7] Donnelly V M, Flamm D L, Tu C W, et al. Temperature-dependence of InP and GaAs etching in a chlorine plasma [J]. *J. Electrochem. Soc*, 1982, **129**: 2533 - 2537.
- [8] Lee J W, Lim W T, Baek I K, et al. Etching of As- and P-based III-V semiconductors planar inductively coupled BCl₃/Ar plasma [J]. *J Electron Mater*, 2004, **33**(4): 358 - 363.