

InAs/GaSb 二类超晶格红外探测材料的 ICP 刻蚀

陈永远¹, 邓 军¹, 史衍丽², 苗 霏¹, 杨利鹏¹

(1. 北京工业大学 北京市光电子技术实验室, 北京 100124;

2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘 要: 分别采用 Cl_2/Ar 和 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体对 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测材料进行 ICP (Inductively Couple Plasma) 刻蚀。结果表明, 两种刻蚀气体的刻蚀深度与刻蚀时间都呈线性关系; 在 2 mTorr 气压下, RF 功率为 50 W, SiCl_4 流量为 3 sccm, Ar 为 9 sccm 时, 刻蚀速率为 100 nm/min, 且与材料的掺杂浓度无关。实验还表明, SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体时, Ar 流量在很大范围内对刻蚀速率没有明显影响, 但 Ar 的流量越大, 刻蚀的均匀性越好; 用 Cl_2/Ar 作为刻蚀气体时, 刻蚀速率也是 100 nm/min, 但 Ar 流量对刻蚀速率有影响: 当 Ar 流量小于 3 sccm 时, 刻蚀速率随 Ar 流量的减小而明显降低。

关键词: ICP 刻蚀; InAs/GaSb; 二类超晶格; SiCl_4/Ar ; Cl_2/Ar

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)02-0433-05

ICP etching in InAs/GaSb type II superlattice infrared detector material

Chen Yongyuan¹, Deng Jun¹, Shi Yanli², Miao Pei¹, Yang Lipeng¹

(1. Laboratory of Beijing Photoelectron Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: ICP (Inductively Couple Plasma) etching in InAs/GaSb type II superlattice infrared detector material with Cl_2/Ar and SiCl_4/Ar were studied. The results show that the etching depth is linear with etching time for both etching gases. The etching rate is 100 nm/min at a set of conditions: RF power of 50 W, SiCl_4 flow for 3 sccm, Ar to 9 sccm, the standard operating pressure is 2 mTorr. The etching rate did not depend on the doping concentration. The Ar flow fluctuation has no significant effect on etching rate when using SiCl_4/Ar as the etch gases. But this condition exists in Cl_2/Ar , especially when the flow of Ar under 3 sccm, and the etching rate dropped with the reduction of Ar flow.

Key words: InAs/GaSb type; II superlattice; SiCl_4/Ar ; Cl_2/Ar ICP etch

收稿日期: 2012-06-12; 修订日期: 2012-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(U1037602)

作者简介: 陈永远(1987-), 男, 硕士生, 主要从事 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测器方面的研究。

Email: chen Yongyuan@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 邓军(1969-), 男, 副教授, 博士, 主要从事多量子阱红外探测器、多种半导体激光器及 MOCVD 外延制备的研究。

Email: dengsu@bjut.edu.cn

0 引言

自 Smith and Mailhot^[1]于 1980 年提出 InAs/GaSb 超晶格后,基于 InAs/GaSb 二类超晶格的红外探测器得到了人们的广泛关注。InAs/GaSb 二类超晶格材料的有效禁带宽度是由最低的电子子带和最高的空穴子带之间的能量差决定的。通过调整 InAs 层和 GaSb 层的厚度可以改变 InAs/GaSb 二类超晶格材料的有效禁带宽度,使 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测器可工作在 3~30 μm 范围。在 InAs/GaSb 二类超晶格材料中,电子和空穴分别被限制在 InAs 层和 GaSb 层中,有效地抑制了俄歇复合,此外,较大的电子有效质量有效地减小了隧穿电流,这些优点使 InAs/GaSb 二类超晶格材料被认为是制造第三代红外探测器理想的新型材料。

在制备焦平面 InAs/GaSb 红外探测器时,像素隔离工艺是至关重要的,直接影响了图像的清晰度,因此,要在 InAs/GaSb 二类超晶格材料上制备台面结构,该工艺是焦平面红外探测器制备过程中的关键技术之一,对探测器的性能有重要影响。刻蚀台面的方法主要有干法刻蚀和湿法腐蚀两种。湿法腐蚀主要是通过配置一定比例的溶液对材料进行化学腐蚀^[2],这种方法的优点是对材料没有损伤,台阶侧壁比较平滑,表面态少,因此与之相关的暗电流就会小;其缺点是不能精确地控制腐蚀深度,且要求单个像素面积较大,不利于高像素探测器的制备。干法刻蚀主要是利用 ICP 刻蚀,即感应耦合等离子体刻蚀,该方法的优点是^[3]具有超精细加工能力、对任何材料均可刻蚀、可以控制刻蚀图形的侧壁倾角、具有很好的重复性及一致性、工作温度低、气压低、离子束能量与气压无关;缺点是形成刻蚀损伤^[4],在界面处形成较多的悬挂键,造成台阶侧壁的表面态增加,产生相对较大的暗电流,但这些问题可以通过钝化处理得到改善^[5]。文中主要研究了利用 ICP 干法刻蚀对 InAs/GaSb 二类超晶格材料刻蚀的方法和条件。

1 ICP 刻蚀原理

1.1 ICP 的工作原理

ICP 刻蚀主要利用等离子体的强化学性质。ICP 刻蚀设备拥有两套功率源:第一套功率源功率较高,

它是通过线圈状的天线电极将功率耦合到等离子体中去的,而不像电容耦合系统那样把电压直接加在等离子体中的一个电极板上,其主要作用是产生高密度的等离子体,控制粒子通量;另一套功率源俗称偏压功率,它通过电容耦合到放置基片的极板上,产生垂直于极板的电场,调整这个功率源的输出功率就可以独立控制离子轰击的能量。这样,离子通量和离子能量就可以被分别控制。

1.2 ICP 刻蚀机理

ICP 刻蚀过程是非常复杂的化学过程和物理过程的结合。物理过程主要是离子的轰击作用,化学过程主要是刻蚀气体与被刻蚀的材料之间发生的化学反应。

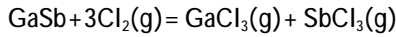
需要注意的是,刻蚀气体和被刻蚀材料反应的生成物必须具有挥发性。表 1 中是常用的代表性刻蚀气体。为了增加刻蚀的速度和刻蚀的各向异性,常在刻蚀气体中加入氩气以增加离子轰击。离子轰击的作用是将刻蚀材料表面的原子键打破以加速反应速度;将再沉积于被刻蚀表面的产物或聚合物打掉,以便使被刻蚀表面能再与刻蚀气体接触。而各向异性刻蚀的形成靠再沉积的产物或聚合物,它们沉积在刻蚀图形上,在表面的沉积物可被离子打掉,刻蚀可继续进行,而侧壁上的沉积物因未受离子轰击而被保留下来,这样便可阻隔刻蚀表面与反应气体的接触,使侧壁不受刻蚀而实现各向异性刻蚀。

表 1 ICP 刻蚀各种材料所需的刻蚀气体

Tab.1 Etching gases needed for ICP etching of various materials

Material	Etch gases
Si	SF ₆ , CF ₄ , Cl ₂
SiO ₂	CF ₄ , C ₄ F ₈ , CHF ₃
Si ₃ N ₄	CF ₄ , CHF ₃
GaN	Cl ₂
GaAs	Cl ₂ , SiCl ₄
InP	Cl ₂ , Cl ₂ /CH ₄ /H ₂
Photoresist	O ₂
Al	Cl ₂
SiC	SF ₆

由表 1 可知,除了光刻胶等有机膜外,主要使用的是卤素气体。以 GaSb 材料为例,在使用 Cl_2 作为刻蚀气体时的化学反应式为:



在反应过程中,Cl 自由基会先和 Sb 等 V 族元素反应^[6]。

InAs/GaSb 是四元材料,其刻蚀过程更为复杂,从表 1 中可知,刻蚀该材料要选用 Cl 基刻蚀气体。与 Cl 自由基结合后的产物主要是挥发性气体 InCl_x , AsCl_3 , GaCl_3 和 SbCl_3 。含有 In 的材料,其刻蚀一般采用 CH_4/H_2 作为刻蚀气体,刻蚀后的表面形貌很光滑,刻蚀速率也容易掌控,但当被刻蚀材料中含有 Ga 或者 Al 时,刻蚀速率会变得很慢而失去刻蚀意义^[7];而刻蚀 GaSb 材料一般用 Cl_2 或者 SiCl_4 作为刻蚀气体,因此,刻蚀气体可以有多种。已有文献中刻蚀气体的配方主要有以下几种:Jean Nguyen 等人^[8]选用了 BCl_3/Ar , $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 这三组配方对长波红外 InAsGaSb 材料进行刻蚀,试验结果证明用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 作为刻蚀气体,表面缺陷漏电流减小了 2.5 倍;Siew Li Tan 等人^[9]表示对中波红外的 InAsGaSb 探测器可以用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Cl}_2$, $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2$, Cl_2/Ar , SiCl_4/Ar 这四种配方,其中最好的配方是 Cl_2/Ar ,其他的都会造成较大的漏电流,所参考的是 Alexander R. Giehl^[10]的结论。另一种较普遍的配方是 BCl_3/Ar , Delaunay^[11]等人就是用 BCl_3/Ar 进行刻蚀的。

在刻蚀过程中,等离子体在直流偏压的作用下被加速轰击到基板上的衬底,强室内的气压越低,其平均自由程越大,获得的能量越大,刻蚀速率越快,同时低的压强还能保证等离子体垂直轰击衬底材料,可以保证高的刻蚀各向异性,因此要选择较低的气压,实验中选取的气压为 2 mTorr(1 Torr=133 Pa)。

实验中使用的 ICP 刻蚀设备是 Oxford Instruments Plasmalab System 100,气体源中没有 BCl_3 ,因此上述许多配方不能使用。综合上述配方并结合实验室的实验条件,选取 SiCl_4/Ar 和 Cl_2/Ar 作为刻蚀气体进行实验。

2 实验

选取几片相同的实验片,先用 SiCl_4/Ar 作为刻

蚀气体,在一定的实验条件下分别刻蚀不同的时间,并测试其刻蚀深度,从而确定出其刻蚀速率;再用 Cl_2/Ar 作为刻蚀气体在同样的条件下刻蚀,得到相应的刻蚀速率,然后比较两者的刻蚀速率大小。其他条件不变,仅改变 Ar 的流量进行实验,比较刻蚀速率的变化以确定刻蚀速率与 Ar 流量变化的关系。最后通过实验结果的比较和讨论选出较为理想的刻蚀气体。

具体的实验条件选为:衬底加热 20°C ,真空度为 2 mTorr,ICP 设备的功率为 200 W,RF 的功率为 50 W, SiCl_4 的流量为 3 sccm,氩气的流量为 9 sccm。

3 结果与讨论

在上述实验条件下进行多次刻蚀实验,刻蚀结果如图 1 所示。可以看出,每一层的刻蚀深度与刻蚀时间呈良好的线性关系,刻蚀速率约为 100 nm/min,且掺杂浓度对刻蚀速率没有明显的影响。

将刻蚀气体换成 Cl_2/Ar ,流量分别为 3 sccm 和 9 sccm,其他条件不变,重复上述实验,得到的实验结果也显示在图 1 中。可以看出,每一层的刻蚀深度与刻蚀时间同样呈良好的线性关系,且在相同条件和气体流量的情况下, SiCl_4/Ar 的刻蚀速率与 Cl_2/Ar 的刻蚀速率基本一样。

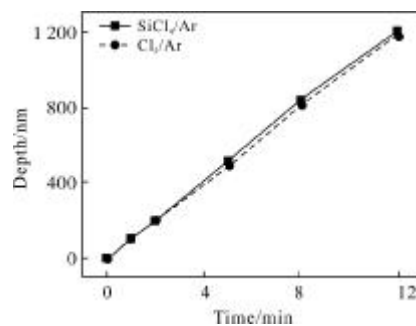


图 1 用 SiCl_4/Ar 和 Cl_2/Ar 作为刻蚀气体时的刻蚀深度与刻蚀时间的关系图

Fig.1 Relationship between etching depth and etching time when using SiCl_4/Ar and Cl_2/Ar as etching gases, respectively

蚀气体中的 Ar 主要作用是对材料进行物理轰击,将材料表面的化学键打破,以利于化学刻蚀的进行,同时还可以把残留在刻蚀底面的聚合物轰击下来,方便化学刻蚀的继续进行。为此,进行以下实验:选择 3 个实验片进行刻蚀实验, SiCl_4 的流量为 3 sccm,Ar

的流量分别为 2、6、9 sccm，刻蚀 4 min 后用台阶仪在实验片的对角线上等间距地选取几个测量点进行台阶深度测量，得到的刻蚀深度如图 2 所示，图中的横坐标是离开实验片顶点的距离。可以看出，Ar 的流量越大，刻蚀的均匀性相对越好。图 3 为刻蚀之后的形貌图。

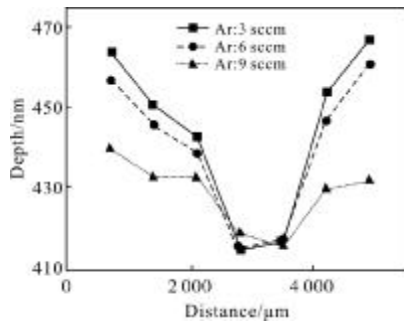


图 2 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体刻蚀 4 min 后，不同 Ar 流量下的刻蚀深度

Fig.2 Etching depth under different Ar flow after etching 4 min using SiCl_4/Ar

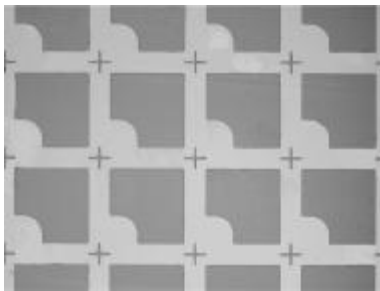


图 3 ICP 刻蚀之后的形貌图
Fig.3 Image after ICP etching

用 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体时，改变 Ar 的流量而刻蚀速率不变原因可能是 SiCl_4 被等离子体化后 Cl 自由基作为化学刻蚀的主要贡献者参与了反应，而 Si 自由基可能部分充当了 Ar 的作用，作为轰击离子对材料的表面进行了物理轰击，导致刻蚀速率基本不变，只不过由于 Si 自由基的密度较小，物理轰击不均匀，导致了刻蚀的均匀性不太好。增大 Ar 的流量而刻蚀速率没有明显增大的原因可能是较大的 Ar 流量使得 Ar 等离子体之间以及与 Si 自由基之间的相互碰撞导致物理轰击作用下降。

为验证这一猜想，只用 SiCl_4 作为刻蚀气体，不使用氩气，进行了刻蚀实验，得到的刻蚀速率约为 95 nm/min，比含有 Ar 时的刻蚀速率稍慢，但刻蚀界

面有颗粒状的突起，这说明在用 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体时，起主要作用的是 SiCl_4 ， SiCl_4 被等离子体化后，产生的 Cl 自由基是化学刻蚀的主要贡献者，产生的 Si 自由基可以起到物理刻蚀的作用；加入 Ar 自由基的作用是使得 Cl 自由基的分布更均匀，同时起到一定的物理轰击作用。

对 Cl_2/Ar 进行类似的实验，其结果如图 4 所示。可以看出，在 Ar 的流量大于 3 sccm 时，刻蚀速率同样变化不明显，但当 Ar 的流量小于 3 sccm 时，刻蚀速率相对于 SiCl_4/Ar 有明显的下降，这是因为在降低 Ar 的流量后，物理轰击作用明显减小，反应中产生的 InCl_3 相对难挥发的物质阻碍了化学刻蚀的继续进行，导致化学刻蚀的速率明显下降。因为 SiCl_4/Ar 中 Si 和 Ar 都可以起到物理刻蚀的作用，所以在同样的刻蚀速率下，用 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体台阶会更陡直，角度会更大，所以选取 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体更为理想。

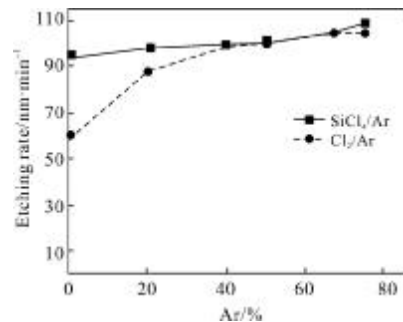


图 4 用 SiCl_4/Ar 和 Cl_2/Ar 时刻蚀速率随 Ar 流量的不同而变化的曲线图

Fig.4 Relationship between etching rate and Ar flow when using SiCl_4/Ar and Cl_2/Ar as etching gases

用 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体刻蚀 nBn 型 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测材料，得到出台面结构后，制作出单个的探测器件，经测试得到的器件暗电流约为 $3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ，暗电流较低，与参考文献[12]中的暗电流密度很接近，说明用 SiCl_4/Ar 作为刻蚀气体时，台阶侧壁的刻蚀损伤较小， SiCl_4/Ar 是较为理想的刻蚀气体。

4 结论

主要研究了用 ICP 刻蚀的方法刻蚀 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测材料时的刻蚀气体选择和刻蚀

速率问题。通过实验结果的分析得到:在 ICP 功率为 200 W、RF 功率为 50 W、真空度为 2 mTorr、温度为 20°C、采用 SiCl₄/Ar 作为刻蚀气体、气量为 3sccm/9sccm 的条件下,得到刻蚀速率约为 100 nm/min。同时又研究了 SiCl₄/Ar 的刻蚀机理:SiCl₄/Ar 中 Ar 的流量大小对刻蚀速率没有明显的影响,其主要作用是使得 Cl 自由基的分布更加均匀;刻蚀中起主要作用的是 SiCl₄, SiCl₄ 被等离子化后产生的 Cl 等离子体是化学刻蚀的主要贡献者, Si 等离子体起到了物理轰击的作用。刻蚀气体换为 Cl₂/Ar 时,在同样的条件下得到的刻蚀速率与 SiCl₄/Ar 基本相等,但改变 Ar 的通量后,刻蚀速率变化明显。该实验结果对 InAs/GaSb 二类超晶格红外探测器的工艺制作有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] Smith D L, Mailhot C. Proposal for strained type II superlattice infrared detectors [J]. *Appl Phys*, 1987, 62: 2545-2548.
- [2] Chen Huijuan, Guo Jie, Ding Jiabin, et al. Study of mesa etching for a InAs/GaSb superlattice infrared detectors [J]. *Microscope, Measurement, Microfabrication & Equipment*, 2008, 45(5): 298-301. (in Chinese)
陈慧娟, 郭杰, 丁嘉欣, 等. InAs/GaSb 超晶格红外探测器台面湿法腐蚀研究[J]. *显微、测量、微细加工技术与设备*, 2008, 45(5): 298-301.
- [3] Wang Chenfei. New etching method in semiconductor craft—ICP[J]. *Infrared*, 2005(1): 17-22. (in Chinese)
王晨飞. 半导体工艺中的新型刻蚀技术——ICP[J]. *红外*, 2005(1): 17-22.
- [4] Vander Drift E, Cheung R, Zijlstra T. Dry etching and induced damage [J]. *Micro Electron Eng*, 1996, 32 (1-4): 241-253.
- [5] Kutty M N, Plis E, Khoshakhlagh A, et al. study of surface treatments on InAsGaSb superlattice LWIR detectors [J]. *Electronic Materials*, 2010, 39(10): 2203-2209.
- [6] Pearton S J, Chakrabarti U K, Hobson W S, et al. Cl₂ and SiCl₄ reactive ion etching of In-based III - V semiconductors [J]. *Electrochem Soc*, 1990, 137(10): 3188-3202.
- [7] Zhang Guodong, Si Junjie, Wang Liuen. High rate etching of InSb in high density plasma of CH₄/H₂/Ar and Cl₂ [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 843-846. (in Chinese)
- [8] 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 [C]//SPIE, 2011, 7945: 79451.
- [9] Siew Li Tan, Yu Ling Goh, Sankha dip Das, et al. Dry etching and surface passivation techniques for type - II InAsGaSb superlattice infrared detectors [C]//SPIE, 2010, 7838: 783814.
- [10] Giehl A R, Gumbel M, Kessler M, et al. Deep dry etching of GaAs and GaSb using Cl₂/Ar plasma discharges [J]. *Vac Sci Technol B*, 2003, 21: 2393-2397.
- [11] Delaunay, Nguyen P Y, Hoffman B M, et al. Background limited performance of long wavelength infrared focal plane arrays fabricated from M-structure InAs/GaSb superlattices [C]//SPIE, 2009, 7222: 72220W.
- [12] Elena Plis, Stephen Myers, Arezou Khoshakhlagh, et al. InAs/GaSb strained layer superlattice detectors with nBn design [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2009, 52: 335-339.