

## ICP 刻蚀 InGaAs 的微观损伤机制研究

程吉凤<sup>1,2</sup>, 朱耀明<sup>1,2</sup>, 唐恒敬<sup>1,2</sup>, 李 雪<sup>1,2</sup>, 邵秀梅<sup>1,2</sup>, 李 涛<sup>1,2</sup>

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200083;
2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

**摘 要:** 为获得低损伤、稳定性好的感应耦合等离子体(ICP)刻蚀 InGaAs 探测器台面成型工艺, 采用 Raman 光谱技术和 X 射线衍射(XRD)技术, 初步研究了 Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛刻蚀 InGaAs 的主要损伤机制, 确定以晶格缺陷损伤为主; 并采用微波反射光电导衰退( $\mu$ -PCD)法对不同处理工艺下表面的缺陷损伤进行了表征和分析, 结果表明刻蚀表面湿法腐蚀和硫化的方法可在一定程度上减小表面的缺陷损伤和断键, 但是存在一些深层次的缺陷。

**关键词:** 感应耦合等离子体; 镓砷; Raman 光谱; XRD; 刻蚀损伤

**中图分类号:** TN215 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)08-2186-04

## Microcosmic damage mechanism of inductively couple plasma etching for InGaAs

Cheng Jifeng<sup>1,2</sup>, Zhu Yaoming<sup>1,2</sup>, Tang Hengjing<sup>1,2</sup>, Li Xue<sup>1,2</sup>, Shao Xiumei<sup>1,2</sup>, Li Tao<sup>1,2</sup>

- (1. State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. Key Laboratories of Infrared Imaging Materials and Detectors, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** In order to obtain a method for low damage and steady mesa structures, the damage mechanism of InGaAs by Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ICP etching was studied in this paper. The surfaces of InGaAs before and after etching was investigated using Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) technology. The results indicate that lattice defects are the main damages. The surface damage of different treatment process was characterised and analysed by the method of microwave photoconductivity decay measurement. The results show that the surface defects and broken bonds of etching damage are decreased to a certain extent by wet etching and surface sulfur treatment, but deep defects still cannot be avoided.

**Key words:** ICP; InGaAs; Raman spectrum; XRD; etch damage

收稿日期: 2012-12-05; 修订日期: 2013-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(61007067)

作者简介: 程吉凤(1981-), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事短波红外探测器方面的研究。Email: fffei123@mail.sitp.ac.cn

## 0 引言

InGaAs 材料制作的短波红外探测器有效工作波长为 0.5~2.5  $\mu\text{m}$ , 具有量子效率高、灵敏度高、可实现室温或近室温工作的特点, 在仪器的小型化、降低红外系统成本等方面具有很强的竞争力<sup>[1-2]</sup>。InGaAs 探测器按其成结方式可分为平面型和台面型, 台面型 InGaAs 探测器是通过刻蚀、腐蚀等手段, 实现光敏元台面成型, 具有工艺简单、串音小、光敏面容易定义等优点。但是, 台面型探测器的光敏元采用破坏性的物理方法隔离, 会导致器件暗电流比较大。因此, 研究低损伤的、工艺重复性好、有利于实现较高占空比的台面成型工艺方法是发展高性能 InGaAs 焦平面探测器的关键技术之一。

台面成型技术的目标是既要有较高的图形保真度又要减小横向钻蚀, 主要有湿法和干法刻蚀两种技术。湿法刻蚀便于实验、损伤较小, 但腐蚀速率一般为各向同性, 易发生横向钻蚀现象, 导致腐蚀图形的分辨率降低。干法刻蚀具有良好的各向异性和可控性、图形保真度高和均匀性良好的特点, 因此近年来对干法刻蚀研究的较多<sup>[3-4]</sup>。

感应耦合等离子刻蚀(ICP)是近年来发展的一种干法刻蚀技术<sup>[5]</sup>, 在制备台面型探测器方面具有均匀性良好和图形保真度高的优点, 但是刻蚀会引入损伤, 增加探测器的暗电流水平。所以, 为制备性能优良的台面型短波红外 InGaAs 探测器, 迫切需要对 ICP 刻蚀的微观损伤行为进行研究和分析, 并对损伤进行表征, 这对寻找合适的刻蚀工艺参数, 掌握刻蚀损伤的控制及消除技术, 降低探测器暗电流, 同时为实现高性能、更高密度、更高占空比的大规模探测器的制备具有重要意义。

文中采用 Raman 光谱和 X 射线衍射(XRD)技术, 研究了  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  气氛下 ICP 刻蚀 InGaAs 的主要损伤机制; 并采用微波反射光电导衰退( $\mu$ -PCD)法研究了不同处理工艺下, 如湿法处理、硫化处理以及氮化硅钝化对刻蚀损伤的抑制作用及机理。

## 1 实验

实验所用 InGaAs 外延材料为 PIN 多层结构, 其参数如表 1 所示。为了研究 ICP 刻蚀对 InGaAs 吸收层的损伤机制, 首先采用湿法腐蚀的方法去除材料

的 InP 帽层, 腐蚀液选用选择性腐蚀的  $\text{HCl}/\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液; 去除 InP 帽层处理后, 将样品解理为 4 个小片, 分别定义为样品 1、2、3 和 4。样品 1 首先进行 Raman 光谱测试, 接着进行 ICP 刻蚀, 再进行 Raman 光谱测试, 然后对比 ICP 刻蚀前后材料的 Raman 光谱。样品 2 先进行 XRD 测试, 接着进行 ICP 刻蚀, 再进行 XRD 测试, 然后对比 ICP 刻蚀前后 XRD 测试结果。对于样品 3 和样品 4(下文中标记为 1# 和 2#), 首先进行微波反射光电导衰退( $\mu$ -PCD)测量; 第二步, 对两个样品都进行 ICP 刻蚀, 刻蚀完成后, 再次进行微波反射光电导衰退法测量; 第三步, 对样品 4 刻蚀后的表面进行选择性湿法腐蚀, 而样品 3 不进行工艺处理; 腐蚀溶液采用酒石酸与双氧水混合溶液, 其体积比 5:1 配制成, 腐蚀时间约为 10 s, 腐蚀深度约为 100 nm。腐蚀完成后, 两个样品再次进行微波反射光电导衰退测量; 第四步, 对两个样品都进行表面硫化处理, 采用硫化氢溶液, 温度为 60  $^\circ\text{C}$ , 硫化时间为 30 min, 硫化后去离子水冲洗, 氮气吹干后进行微波反射光电导衰退法测量; 第五步, 两个样品都进行表面氮化硅薄膜钝化, 然后再次进行微波反射光电导衰退法测量。

表 1 外延材料结构及参数

Tab.1 Structure and parameters of epitaxial materials

Epitaxial layer	Conductive type	Thickness / $\mu\text{m}$	Doping element	Doping concentration / $\text{cm}^{-3}$
InP	P <sup>+</sup>	0.6	Be	$2 \times 10^{18}$
$\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$	n <sup>-</sup>	2.0	Si	$7 \times 10^{16}$
InP buffer	N <sup>+</sup>	1.5	Si	$2 \times 10^{18}$

实验中所用 ICP 刻蚀设备为英国牛津公司的 ICP180 system100, 为了尽量减小刻蚀损伤和暗电流, 该实验中不追求高的刻蚀速率, 选用刻蚀条件为:  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  气体流量分别为 10 sccm 和 60 sccm, ICP 功率源的功率为 350 W, 偏压功率源的功率为 120 W, 刻蚀时腔体压强为 4 mTorr, 温度为 150  $^\circ\text{C}$ , 刻蚀时间 1 min, InGaAs 吸收层大约被刻蚀掉 0.5  $\mu\text{m}$ 。

文中拉曼散射测量在 J-YU-100 Raman 光谱仪上进行, 所用的光源为 100 mW, 波长为 514.5 nm 的氩离子激光, 几何配置为直角散射; XRD 测试采用 Philips MRD Pro 型高分辨率 X 射线衍射仪, 仪器的入射光路配置了 Ge(220) 单色器, 分辨率可以达到

12";微波反射光电导衰退( $\mu$ -PCD)法测量仪器为SEM ILAB 公司 WT-2000 微波反射光电导衰退(L-PCD)寿命扫描仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Raman 光谱分析

当用波长比试样粒径小得多的单色光照射气体、液体或透明试样时,大部分的光会按原来的方向透射,而一小部分则按不同的角度散射开来,产生散射光。在垂直方向观察时,除了与原入射光有相同频率的瑞利散射外,还有一系列对称分布着若干条很弱的与入射光频率发生位移的拉曼谱线,这种现象称为拉曼效应。拉曼谱线的数目、位移的大小、谱线的长度直接与试样分子振动或转动能级有关。因此,对拉曼光谱分析可得到有关分子振动或转动能级的信息,可用于物质的鉴定、分子结构的特征谱线研究<sup>[6]</sup>。

ICP 刻蚀前后样品 InGaAs 层表面 Raman 光谱如图 1 所示,可以看出 ICP 刻蚀化合物的主要分子振动模式,没有出现新的 Raman 峰,说明刻蚀后 InGaAs 层表面分子振动模式或转动能级没有变化,进而说明刻蚀表面没有因为元素缺失造成化学计量比的变化,也基本没有刻蚀反应生产物的残留。刻蚀后表面 Raman 峰得到增强,主要是由于刻蚀引入的晶格损伤所导致的。ICP 刻蚀过程中带电基团、离子的轰击,导致原子的移位、替代或者添隙,以及表面化学键的断裂,这些都造成了晶格结构的无序,从而导致 Raman 散射峰强度增加,而且半高全宽也增大。

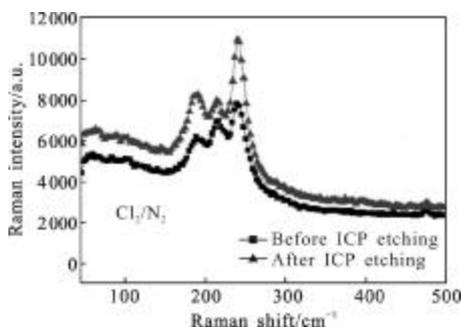


图 1 ICP 刻蚀前后 InGaAs 材料的 Raman 光谱

Fig.1 Raman spectra of InGaAs material before and after ICP etching

### 2.2 XRD 分析

为了验证 ICP 刻蚀所导致的刻蚀损伤,采用 XRD 分析刻蚀前后表面晶格的变化。高分辨 X 射线衍射可获得外延层组份、晶格常数、失配度、衍射峰

半高全宽、应变、弛豫以及厚度精确测量等信息。在 X 射线双晶衍射中必须通过外延层与衬底衍射峰位置之间的差异来确定外延层晶格对衬底的失配度从而确定外延层的晶格常数。为此,必须同时记录下外延层和衬底两个衍射峰,才能反映外延层的质量。在高分辨 X 射线衍射中,外延层的 Bragg 峰的半高全宽(FWHM)通常被作为外延层晶格完整性的一个定性表征<sup>[7]</sup>。

ICP 刻蚀前后样品表面的 X 射线摇摆曲线如图 2 所示,与刻蚀前相比,刻蚀后衍射峰峰位和衍射峰的半高全宽都发生了变化,其中刻蚀后衍射峰的  $\Omega$  角变小,衍射峰半高全宽增大。分析表明,ICP 刻蚀后表面一定深度内出现了比较多的晶格缺陷,这些缺陷、晶格不完整导致了衍射拓宽。这与 Raman 光谱实验得到的结果是一致的,Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛 ICP 刻蚀 InGaAs 材料所引入的表面刻蚀损伤,是由晶格缺陷损伤起主要作用的,这些损伤导致表明漏电以及表明复合电流增大,从而影响器件的电学性能和均匀性。

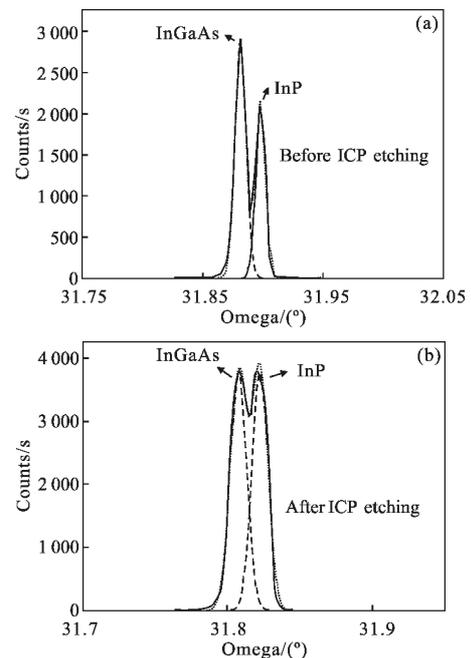


图 2 ICP 刻蚀前后 XRD 曲线

Fig.2 XRD curves before and after ICP etching

### 2.3 刻蚀损伤的 $\mu$ -PCD 表征

表面的刻蚀损伤影响着表面载流子的散射几率和复合几率,所以可以用表面载流子的寿命直接体现表面状态的好坏。微波反射光电导衰退( $\mu$ -PCD)主要是利用非平衡载流子的弛豫过程测量表面载流

子寿命,其主要测量原理就是利用反射微波功率的变化与材料表面电导变化成比例的特性,来测量光生载流子的弛豫时间,从而得到少数载流子寿命。对于 PIN 多层外延薄膜材料采用微波反射光电导衰退法测量得到的不是真实表面载流子寿命,但是当表面存在刻蚀损伤时,表面复合较大导致表面的载流子寿命较小,测量得到的载流子寿命主要受表面载流子寿命影响。因此,该方法测量得到的结果可以评价表面的非平衡载流子的复合情况,表面的缺陷密度越大,非平衡载流子复合的几率也越大,从而表面的载流子寿命也越小,导致测量的结果也越小。

InGaAs 层表面在 ICP 刻蚀前后、湿法处理(其中样品 1 不进行湿法处理,样品 2 进行湿法处理)、硫化处理后以及氮化硅钝化后的微波反射光电导衰退时间常数,如图 3 所示。

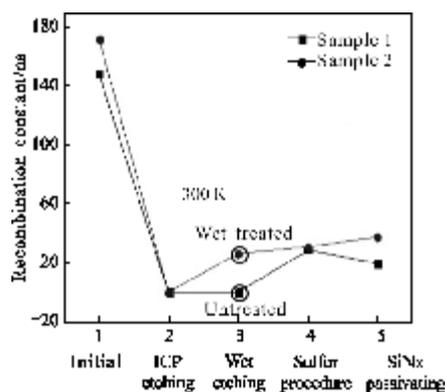


图 3 不同工艺下微波反射光电导衰退测量结果

Fig.3 Measured results of  $\mu$ -PCD under different process treatments

结果表明,在 300 K 温度下,两个样品表面在经过 ICP 刻蚀后测量得到的时间常数减小到 0 ns,说明此时表面的非平衡载流子复合速率非常大,载流子的弛豫时间非常小,因为 ICP 刻蚀 InGaAs 表面产生了大量晶格缺陷和悬挂键,这些缺陷和悬挂键形成大量的复合中心,导致此时载流子的复合速率增大;没有经过湿法处理的样品 1 仍然为 0 ns,而样品 2 经过湿法处理后,光电导衰退时间常数增大到 30 ns 左右,说明经过湿法腐蚀处理的表面,表面载流子的复合速率有所降低;样品 1 表面经过硫化处理后,光电导衰退时间常数从 0 ns 增大到大约 30 ns,表面载流子复合速率降低,而样品 2 经过表面硫化处理后,光电导衰退时间常数变化不明显,说明直接表面硫化处理,也能减少表面的悬挂键及氧化物,降低表面

载流子复合速率;表面沉积氮化硅后,光电导衰退时间常数也没有明显增大。

综合以上分析,对于 ICP 刻蚀引入的损伤,湿法处理和硫化处理都能够去除表面的悬挂键和氧化物,以及一部分浅层次的晶格缺陷,能够降低表面载流子的复合速率,但是还不能消除刻蚀所引入深层次的损伤。

### 3 结论

文中采用 Raman 光谱分析、XRD 分析对  $\text{Cl}_2/\text{N}_2$  ICP 刻蚀前后  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  的表面进行了分析,结果一致表明:刻蚀后表面一定深度内出现了较多的晶格缺陷,但表面并没有因为元素缺失造成化学剂量比的变化,也基本没有刻蚀反应生产物的残留。刻蚀后表面 Raman 峰得到增强,主要是由于刻蚀引入的晶格损伤所导致的。采用  $\mu$ -PCD 法研究了湿法处理、硫化处理以及氮化硅钝化对刻蚀损伤的抑制作用及机理,结果表明,湿法处理和硫化处理都能够去除表面的悬挂键和氧化物,以及一部分浅层次的晶格缺陷,能够降低表面载流子的复合速率。文中研究结果对于降低台面型探测器件的暗电流有着重要的意义。

### 参考文献:

- [1] Krabach T N, Staller C, Dejowski S, et al. InGaAs detectors for miniature infrared instruments [C]//SPIE, 1993, 1874: 214-223.
- [2] Olsen G H, Joshi A M, Ban V S. Current status of InGaAs detector arrays for 1-3  $\mu\text{m}$ [C]//SPIE, 1991, 1540: 596-605.
- [3] Tripathy S, Ramam A, Chua S J, et al. Characterization of inductively coupled plasma etched surface of GaN using  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  chemistry [J]. J Vac Sci Technol A, 2001, 19(5): 2522-2532.
- [4] Pearton S J, Shul R J, Ren Fan. A review of dry etching of GaN and related materials [J]. MRS Internet J Nitride Semicond Res, 2000, 5: 11-38.
- [5] Fan Zhongchao, Yu Jinzhong, Chen Shaowu. Inductively coupled plasma etching technology and its application in optoelectronic devices fabrication [J]. Microfabrication Technology, 2003, 2: 21-28. (in Chinese)
- [6] Pletschen W. Plasma etching damage in GaAs studied by resonant Raman scattering [J]. Appl Phys Lett, 1991, 59(18): 2299-2301.
- [7] Kirillov D. Raman scattering study of plasma etching damage in GaAs[J]. J Vac Sci Technol B, 1986,4(6): 1316-1317.