

InAs/GaSb II类超晶格材料台面腐蚀

张利学^{1,2}, 孙维国^{1,2*}, 吕衍秋², 张向锋², 姚官生², 张小雷², 司俊杰²

(1. 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072;

2. 红外探测器技术航空科技重点实验室, 河南 洛阳 471009)

摘要:研究了InAs/GaSb II类超晶格的几种台面腐蚀方法. 实验所用的InAs/GaSb II类超晶格材料是使用分子束外延设备生长的, 材料采用PIN结构, 单层结构为8 ML InAs/8 ML GaSb. 腐蚀方法分为干法刻蚀和湿法腐蚀两大类. 干法刻蚀使用不同的刻蚀气氛, 包括甲基、氯基和氩气; 湿法化学腐蚀采用了磷酸系和酒石酸系系的腐蚀液. 腐蚀后的材料台阶高度是使用 α 台阶仪测量, 表面形貌通过晶相显微镜和扫描电镜表征. 经过对比研究认为, 干法刻蚀中甲基气氛刻蚀后的台面平整, 侧壁光滑, 侧壁角度为约80度, 台阶深度易控制, 适合深台阶材料制作. 湿法腐蚀中磷酸系腐蚀效果好, 台面平整, 下切小, 表面无残留, 适用于焦平面红外器件制作工艺.

关键词:半导体材料; InAs/GaSb II类超晶格; MBE; ICP干法刻蚀; 湿法腐蚀

中图分类号: TN304.2+3 文献标识码: A

Mesa etching of type II InAs/GaSb superlattice

ZHANG Li-Xue^{1,2}, SUN Wei-Guo^{1,2*}, LV Yan-Qiu², ZHANG Xiang-Feng²,

YAO Guan-Sheng², ZHANG Xiao-Lei², SI Jun-Jie²

(1. Material school, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Aviation key laboratory of science and technology on infrared detector, Henan Luoyang 471009, China)

Abstract: Several etching methods for mesa of InAs/GaSb superlattice in IR FPA were investigated. The InAs/GaSb superlattices used here were prepared by molecular beam epitaxy. A standard PIN device structure was applied in all samples with a period of 8 ML InAs/8 ML GaSb. Inductively coupled plasma etching with CH₄, Cl₂ and Ar as reactive gases and wet etching with solution including orthophosphoric acid and tartaric acid were compared. The mesa height was measured by α -step meter system, while surface morphology was evaluated by microscope and scanning electron microscopy. The results shows that CH₄ based etching can give a smooth surface and slippery lateral with an 80 degree angle. Furthermore, the mesa depth was easy to control. This method is suitable for fabricating deep mesa device. It has also been found that etching with the solution based on orthophosphoric acid can obtain a smoother, clear surface and low in the longitudinal. It is a better way to fabricate IR FPA.

Key words: semiconductor material, type II InAs/GaSb superlattice, MBE, ICP dry etch, wet-chemical etching

PACS: 75.70.Cn

引言

InAs/GaSb II类超晶格是近年兴起的新型本征吸收窄禁带半导体材料, 具有量子效率高和少子寿命长的优点, 从问世以来一直得到广泛的关注, 被认为是第三代红外探测器和热成像相机最理想的替代材料. 在晶格匹配的GaSb衬底上生长InAs/GaSb II类超晶格, 在整个红外波段范围内, 光谱响应波段可

调, 只需调整每个周期内InAs或GaSb层的厚度. InAs/GaSb II类超晶格材料还具有良好的空间均匀性, 其俄歇寿命和隧道电流优于HgCdTe. 与传统的HgCdTe器件相比, InAs/GaSb II类超晶格最大的优点是晶格稳定性好, 工艺重复性和器件的均匀性、稳定性容易保证, 对于双色器件, 容易实现复杂的多电极器件结构. 最近几年, 在材料、器件和焦平面探测器方面都取得了很大的进展^[1-4].

收稿日期: 2013-12-17, 修回日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(61205056)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61205056)

作者简介 (Biography): 张利学(1982-), 男, 内蒙古赤峰市人, 博士研究生, 主要研究II类超晶格红外探测器材料与器件.

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: sweiguo353@sina.com

Received date: 2013-12-17, revised date: 2014-01-03

台面腐蚀是制作超晶格探测器的关键技术工艺之一,直接影响钝化效果,对探测器的性能有重要的影响.为了得到更好的腐蚀效果,研究人员进行了很多尝试^[5-7].

本文对几种不同台面腐蚀方法进行了研究.干法刻蚀采用感应耦合等离子体刻蚀(ICP刻蚀),刻蚀气氛包括氯基、甲基和氩气;湿法化学腐蚀采用了磷酸和酒石酸两种不同酸系和不同配比的腐蚀液.

1 实验

InAs/GaSb II类超晶格材料是在 RIBER 生产的 epineat MBE 中外延生长的. In 和 Ga 均采用双温区源炉, As 和 Sb 为针型阀控制的裂解源炉. 实验采用双抛免清洗的 GaSb(100)衬底,生长温度为 480 °C,反射式高能电子衍射仪(RHEED)用来原位观察样品表面清洁度、平整度、表面结构以及确定合适的生长条件.材料生长速率测定和衬底温度标定也可以通过 RHEED 实现.

超晶格材料采用 PIN 结构,首先在衬底上生长一层厚度为 1 μm 的 GaSb: Be 缓冲层;随后生长一层 350 nm 的超晶格 P 型层,每周期结构为 8 ML InAs/8 ML GaSb: Be, Be 的掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;接着生长 1 μm 的未掺杂中波超晶格,结构为 8 ML InAs/8 ML GaSb;最后是 350 nm 的 N 型层,结构为 8 ML InAs: Si/8 ML GaSb;盖帽层是 InAs: Si,厚度 20 nm, Si 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

随着红外焦平面阵列规模的增大,光敏元的尺寸和间距越来越小,光敏芯片的总面积越来越大,所要求的线宽越来越小,精细度越来越高,对刻蚀工艺提出了越来越高的要求.刻蚀方法主要分干法刻蚀和湿法腐蚀两种.

ICP 刻蚀是干法等离子刻蚀的一种,它采用感应耦合的方式产生高离子密度和高的基团密度,利用其中具有化学活性的离子团或自由基与材料的化学反应,实现对材料的反应刻蚀,可以获得高的刻蚀速率.通过低的离子能量能够获得对选择比和损伤的控制,图形转移精度高,可控性好,但会造成材料表面的物理损伤^[8,9]. ICP 刻蚀具有良好的各向异性刻蚀效果,成本低廉,易于生成高密度、大面积均匀等离子体.各向异性刻蚀效果可以降低对台阶的侧向钻蚀,从而保证阵列芯片上的占空比.对保证器件高的量子效率、降低光敏元间的串扰有利.

湿法腐蚀具有方法和设备相对比较简单、刻蚀成本低、选择比高、刻蚀速率高、表面清洁和可重复

性好等优点,而且工艺设备比干法工艺简单得多.另外,一般干法工艺中对刻蚀面造成的物理损伤,也可以通过短时间的湿法工艺去除.湿法腐蚀的一个重要的难点在于选择合适成分和配比的腐蚀液,并且要保持腐蚀液的温度恒定.

单元探测器结构如图 1 所示,材料光刻后,分别用 ICP 刻蚀和湿法化学腐蚀做出图中所示光敏元台面.使用 α 台阶仪测量材料台阶高度,通过轮廓仪、晶相显微镜和扫描电镜表征台面和侧壁形貌.

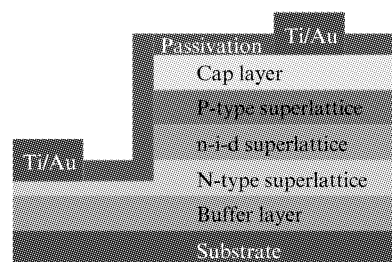


图 1 单元探测器结构
Fig. 1 The structure of a single element detector

2 结果与讨论

2.1 干法腐蚀

对于 II 类超晶格红外探测器,其侧面倾斜角度和表面粗糙度对器件的表面漏电流和噪声等有很大的影响. ICP 刻蚀后的台面形貌通过 QUANTA FEG650 型号的扫描电子显微镜表征. 图 2 为扫描电子显微镜表征的不同气氛刻蚀后台面表面形貌. 氯基气氛 ($\text{Cl}_2/\text{Ar} = 5/15$) 刻蚀后表面平整,有颗粒团簇出现;氩气气氛 (Ar) 刻蚀后出现大量较深腐蚀坑,表面质量差;甲基气氛 ($\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar} = 15/50/5$) 刻蚀后表面平整,有较小颗粒,颗粒度小于氯基气氛刻蚀后的表面. 甲基刻蚀可以实现更低的刻蚀损伤,而且反应产物中 In 的有机化合物比其氯化物有更高的饱和蒸汽压,更容易挥发,从而获得较好的刻蚀图形和表面形貌. 同时为了避免含碳聚合物沉积带来的不利影响, $\text{CH}_4/\text{H}_2 \leq 1/3$. 氩气气氛刻蚀主要为物理刻蚀,偏压射频功率使得离子所获得的能量超出了引起晶格损伤的阈值能量,所以产生大量腐蚀坑. 图 3 为甲基气氛刻蚀后台面的截面图,可看出侧壁光滑,斜面角度约为 80 度,刻蚀后表面无残留,可用于后期钝化工艺. 在工艺过程中,生长了不参与刻蚀的 SiO_2 阻挡层,可以看出, ICP 过程中有侧向钻蚀,减小了光敏元面积. 当气氛气压的增大到大于

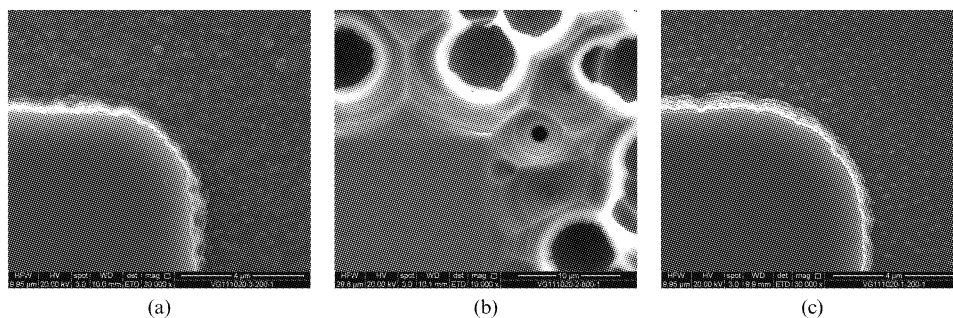


图2 不同气氛刻蚀后的 SEM 表面形貌(a) 氯基(b) 氩气(c) 甲基
Fig. 2 Images of SEM for SLS after etching at different conditions (a) Cl_2 (b) Ar (c) CH_4

2.0 Pa 时, 电离产生的离子动能增大, 相互碰撞加剧, 导致离子无序运动增加, 增加与刻蚀侧壁碰撞的机会, 进而加剧了侧向钻蚀。由此可以看出, 对于 InAs/GaSb II 类超晶格材料而言, 干法刻蚀并非制作台面的最佳选择。

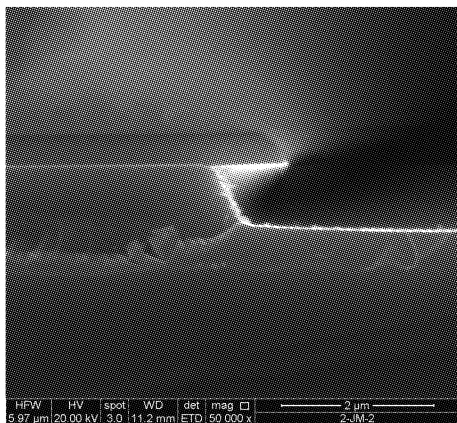


图3 ICP 刻蚀后台面 SEM 截面图
Fig. 3 The section image after ICP etching

2.2 湿法化学腐蚀

在超晶格材料的湿法腐蚀过程中, 材料经过氧化后形成多种氧化物^[10] (As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 等), 因 GaSb 和常规氧化性腐蚀液反应时生成既不溶于水, 也不溶于酸或碱的 Sb_2O_3 , 从而阻止了腐蚀反应的进一步进行, 所以对 Sb 化合物的腐蚀通常采用两步方法, 即氧化与络合。腐蚀液中的酸根离子可以和氧化生成的 Sb_2O_3 发生络合反应, 生成溶于水的络合物从而使腐蚀反应继续进行下去^[11]。腐蚀液中一般含有氧化剂、络合溶液、稀释剂三种成分, 浸在腐蚀液中的材料表面先被氧化剂氧化再被络合物溶解。对于 InAs 的腐蚀, InAs 氧化物可能有 As_2O_5 、 As_2O_3 、 In_2O_3 和 In_2O 。由于 In_2O_3 和 As_2O_5 的分解温度高, 在化学处理过程中避免 In_2O_3

和 As_2O_5 的形成是关键, 一般认为氧化反应生成的化学组成接近 InAsO_4 为好。因此, 在工艺制作中希望找到一种既能与 GaSb 反应, 又能与 InAs 反应且与两者有合适反应速率的腐蚀液, 以便对腐蚀深度进行精确控制, 同时对两种不同的材料有相同或较接近的反应速率, 即能够进行非选择性的刻蚀。我们选用了磷酸系和酒石酸系腐蚀液。

酒石酸系腐蚀液成分包括酒石酸、 H_2O_2 、BHF 和水。通过改变腐蚀液中各组分配比, 得出如图 4 所示的腐蚀深度-时间曲线。三种配比腐蚀液腐蚀后表面都出现大量腐蚀坑。图 5 所示为腐蚀液配比为 3.5 g : 4 ml : 1 ml : 100 ml 的超晶格材料表面形貌。随腐蚀时间增加, 腐蚀坑密度和尺寸逐渐加大。 H_2O_2 浓度越高出现腐蚀坑时间越早, 因为 H_2O_2 浓度高, 对超晶格腐蚀速度快, 络合反应来不及将氧化物带走。得出结论, 酒石酸体系腐蚀液不适用于超晶格器件深台阶的腐蚀。

磷酸系腐蚀液包含磷酸和柠檬酸两种酸, 主要成分为磷酸、柠檬酸、 H_2O_2 和 H_2O 。适当选择配比可以实现可控的选择性和非选择性腐蚀, 柠檬酸和磷酸在可见光及室温下的稳定性好, 不易挥发或分解,

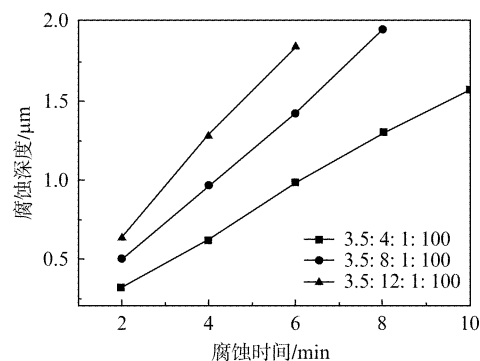


图4 不同 H_2O_2 浓度腐蚀液的腐蚀速度
Fig. 4 The etching depth versus time with different concentration of H_2O_2

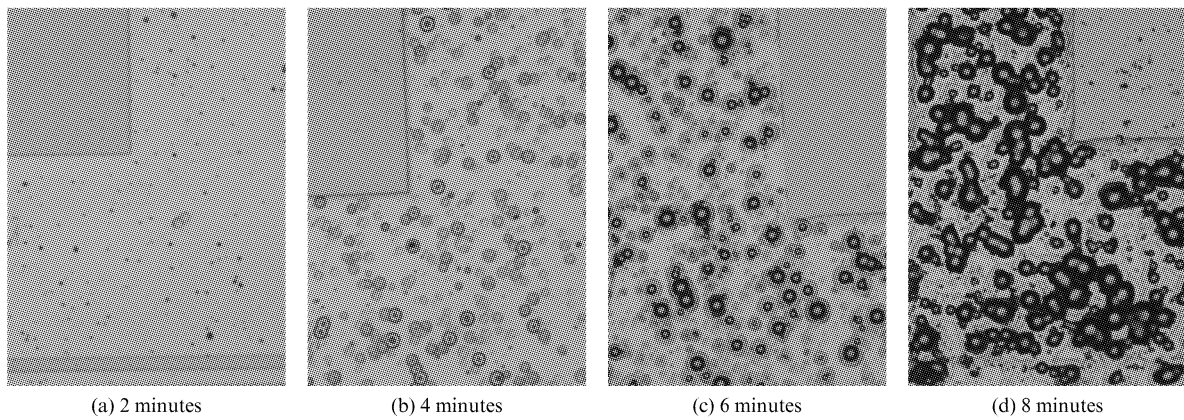
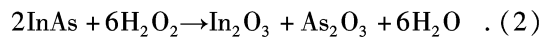
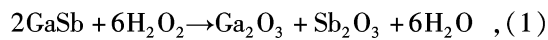


图 5 酒石酸系腐蚀液腐蚀表面形貌
Fig. 5 Surface morphology after etching with different time by tartaric acid

保证了工艺流程的可重复性和稳定性. 在该体系中以 H_2O_2 为氧化剂, 其中氧化反应是



磷酸与 GaSb 的氧化物进一步反应生成 $\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Sb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5$. $\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 是稳定的可溶性化合物, 而 $\text{Sb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5$ 不稳定, 会继续反应生成不溶性的 $\text{Sb}_2(\text{HPO}_4)_5$ 和 $\text{Sb}_3(\text{PO}_4)_5$. In_2O_3 也为不溶性物质, 且具有较强导电性.

图 6 所示为不同 H_2O_2 和柠檬酸浓度的腐蚀速率. 磷酸系腐蚀液腐蚀时间加长不会出现大量腐蚀

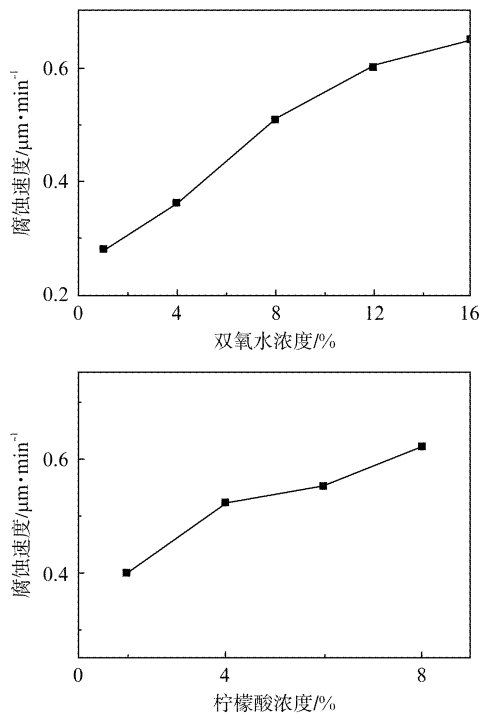


图 6 不同配比腐蚀液腐蚀速度
Fig. 6 The etching rate by different solution

坑, 表面平整. 因为腐蚀液中氧化剂与络合剂配比适当, 氧化物很快与络合剂反应溶解. 最终腐蚀速率定在 $0.5 \mu\text{m}$ 每分钟, 便于控制腐蚀深度和台面形貌. 溶液配比为磷酸 (10 ml): 柠檬酸 (10 ml): H_2O_2 (20 ml): H_2O (200 ml). 从图 7 中可以看出磷酸系腐蚀液腐蚀后台面侧壁光滑, 下切小, 但侧壁角度较小, 增大表面漏电流, 增大钝化面积. 而且湿法腐蚀由于各向异性程度不大, 出现侧向钻蚀较小, 基本不会改变光敏元面积.

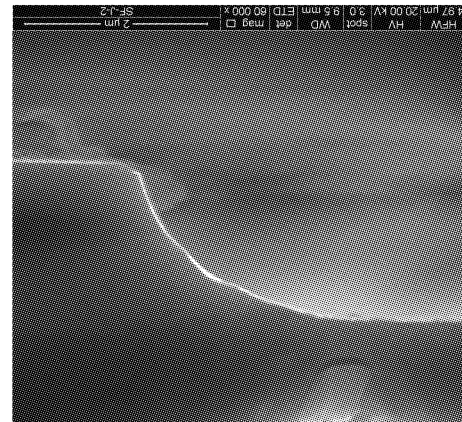


图 7 湿法腐蚀后截面图
Fig. 7 The section image after wet etching

InAs/GaSb II 类超晶格材料经过刻蚀后, 再经过阳极硫化和溅射 ZnS 的钝化处理, 生长电极 Ti/Au. 单元器件的 I-V 曲线如图 8 所示. 可以看出, 经过湿法腐蚀处理的器件, 表面漏电流小, 钝化效果好.

3 结论

通过研究不同方法对 InAs/GaSb II 类超晶格材

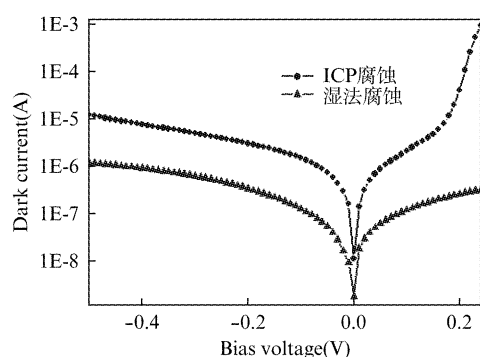


图8 单元器件的 I-V 曲线

Fig. 8 I - V characteristics of SLS pin photodiodes

料台面腐蚀情况,分析各种方法优缺点,得出结论. 甲基气氛的 ICP 干法刻蚀台面平整,侧壁光滑,侧壁角度为约 80 度,台阶深度易控制,适合深台阶材料制作. 但会出现表面损伤和侧向钻蚀.

湿法化学腐蚀中,磷酸系腐蚀液腐蚀出的台面侧面光滑,腐蚀速度可控,未出现较大腐蚀坑. 进一步对磷酸系腐蚀液研究得出,最佳腐蚀速度 $0.5 \mu\text{m}$ 每分钟的溶液配比为磷酸 (10 ml): 柠檬酸 (10 ml): H_2O_2 (20 ml): H_2O (200 ml). 可以侧壁光滑,表面平整的台面,提高钝化效果,降低表面漏电流小,减小噪音,提高探测器效率.

References

- [1] HERRES N, FUCHS F, SCHMITZ J, *et al.* Effect of interfacial bonding on the structural and vibrational properties of InAs/GaSb superlattices [J]. *Phys. Rev. B.* 1996, **53**: 15688 - 15695.
- [2] GUO Jie, PENG Zhen-Yu, LU Zheng-Xiong, *et al.*, Short Period InAs/GaSb Superlattice Infrared Detector on GaAs Substrates [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (郭杰,彭震宇,鲁正雄等. GaAs 基短周期 InAs/GaSb 超晶格红外探测器研究. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(3): 165 - 168.
- [3] PLIS E, RODRIGUEZ JB, BALAKRISHNAN G, *et al.* Mid-infrared InAs/GaSb strained layer superlattice detectors with nBn design grown on a GaAs substrate [J]. *Semicond. Sci. Technol.* 2010, **25**: 085010.
- [4] ZHOU Yi, CHEN Jian-Xin, XU Qing-Qing, *et al.*, Long wavelength infrared detector based on Type-II InAs/GaSb superlattice [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (周易,陈建新,徐庆庆,等. 长波 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器. *红外与毫米波学报*), 2013, **32** (3): 210 - 213.
- [5] HUANG E, HOFFMAN D, NGUYEN, BM *et al.* Surface leakage reduction in narrow band gap type-II antimonide based superlattice photodiodes [J]. *App. Phys. Lett.* 2009, **94**(5): 053506.
- [6] HERRERA M, CHI M. Atomic scale analysis of the effect of the SiO_2 passivation treatment on InAs/GaSb superlattice mesa sidewall [J]. *App. Phys. Lett.* 2008, **93**: 093106.
- [7] CHAGHI R, CERVERA C, AIT-KACI H, *et al.* Wet etching and chemical polishing of InAs/GaSb superlattice photodiodes [J]. *Semicond. Sci. Technol.* 2009, **24**, 065010.
- [8] VANDER DE, CHEUNG R. Dry etching and induced damage [J]. *Microelectron Eng.* 1996, **32**(1-4): 241 - 253.
- [9] LV Yan-Qiu, YUE Fang-Yu, HONG Xue-Kun, *et al.* Surface damage and removal of Ar^+ etched InGaAs, n-InP and p-InP [J]. *Chinese journal of semiconductors.* (吕衍秋,越方禹,洪学鹏等. Ar^+ 离子刻蚀对 InGaAs, n-InP 和 p-InP 表面损伤及消除. *半导体学报*), 2007, **28**(1): 70 - 74.
- [10] XU Zhao-Peng. Chemic etching of GaAs, GaP, InP, InGaAsP, AlGaAs and InAlGaAs [J]. *Research and progress os SSE* (许兆鹏. GaAs、GaP、InP、InGaAsP、AlGaAs、InAlGaAs 的化学腐蚀研究. *固体电子学研究与进展*), 1996, **16** (1): 56 - 63.
- [11] CAO X, THAYNE. Novel high uniformity highly reproducible non-selective wet digital gate recess etch process for InP HEMTs [J]. *Microelectron Eng.* 2003, **67**: 333 - 337.