

文章编号:1673-9981(2016)03-0214-06

## 电感耦合等离子体刻蚀 GaN 材料的工艺研究\*

任 远, 刘晓燕, 刘久澄, 刘宁炆, 陈志涛

广东省半导体产业技术研究院, 广东 广州 510650

**摘 要:**为进一步调节 GaN 材料刻蚀的关键特征尺寸、改善 GaN 材料刻蚀损伤,采用电感耦合等离子体(ICP)方法刻蚀 GaN 材料.通过分别改变 ICP 过程中的气体比例、腔室气压、ICP 功率及 RF 功率参数,对 ICP 刻蚀 GaN 材料的速率、GaN 与光刻胶选择比及直流偏压的变化做了系统地研究,得到了台面刻蚀的最优参数.使用光刻胶作为掩模刻蚀了 1.837  $\mu\text{m}$  深度的 GaN 材料样品,表面的光刻胶平整光滑;刻蚀台阶整齐连续,刻蚀倾角控制在 75°以内.

**关键词:**电感耦合等离子体刻蚀;GaN;刻蚀速率;选择比;直流偏压

**中国分类号:**TN405.98

**文献标识码:**A

自上个世纪 90 年代以来,以 GaN 和 SiC 等为代表的第三代半导体材料得到迅速发展<sup>[1]</sup>. GaN 材料有禁带宽度宽、直接带隙、热导率高、击穿电压高、电子迁移饱和速率高及化学稳定性好等特点,使得其在紫外、蓝、绿光激光器(Laser Diode)、发光二极管(Light Emitting Diode)、紫外探测器(Avalanche Photo Diode)及大功率电子器件(Electrical Devices)等应用方面显示了广泛的应用潜力和良好的市场前景<sup>[2-3]</sup>.

GaN 基 LED 器件的电极在同侧,因而需要刻蚀出台面,将  $n$ -GaN 面暴露出来.由于 GaN 材料质地坚硬,性质十分稳定,在常温下不溶于水、酸和碱溶液<sup>[4]</sup>,因此最常用的刻蚀手段为等离子体干法刻蚀<sup>[5]</sup>.首先将半导体材料表面曝露于低压环境的等离子体中,利用等离子体与半导体材料发生物理或化学反应,从而去掉曝露的表面材料.与湿法腐蚀相比,干法刻蚀有各向异性好、选择比高、重复性好及特征尺寸可达纳米级的优点<sup>[6]</sup>.但是使用干法刻蚀

也存在一些问题,如较差的掩模材料选择比、等离子体带来的器件损伤及工作参数和影响因素繁多等<sup>[7]</sup>.近年来,新型的 GaN 光电器件如微纳 LED 阵列<sup>[8]</sup>、单光子发光器件<sup>[9]</sup>、高电子迁移率晶体管<sup>[10]</sup>等研究获得了越来越多的关注,器件特征向小型化、密集化方向发展,因此对 GaN 材料刻蚀的关键特征尺寸、刻蚀损伤等问题有了更高要求,优化 GaN 材料的干法刻蚀工艺有了更重要的研究意义.

本文针对 GaN 外延材料的刻蚀工艺,详细研究了电感耦合等离子体刻蚀(ICP)的气体比例、腔室气压、ICP 功率和 RF 功率等主要工作参数对 GaN 材料刻蚀的影响.通过 ICP 设备监测了直流偏压的数值,使用台阶仪测试并计算了 GaN 材料刻蚀速率以及 GaN 与光刻胶选择比,同时分析了上述参数变化的趋势并对刻蚀的机理做了解释.研究结论对改善刻蚀质量,提高 GaN 器件性能,缩小器件特征尺寸意义重大.

收稿日期:2016-08-12

\* 基金项目:广东省创新团队(2013C067);广东省科技计划项目(2016B070701023);广东省重大科技专项(2014B010119003, 2015B010112002);广东省应用型科技研发专项(2015B010129010, 2015B010134001, 2015B010132004);广东省科研基础条件建设专题(2016GDASPT-0313, 2016GDASPT-0219)

作者简介:任远(1989-),男,河北衡水人,工程师,硕士.

1 电感耦合等离子体刻蚀的原理

常见的干法刻蚀手段包括反应离子刻蚀 (RIE)、电子回旋共振 (ECR) 刻蚀和电感耦合等离子体 (ICP) 刻蚀等. ICP 刻蚀是一种高密度低压刻蚀,通过用石英管或绝缘板与等离子体隔开的螺旋线圈产生等离子体,由于半导体晶圆是放置在远离线圈的地方,因而它不会受到电磁场的影响,通过在样品下方施加偏置电场来获得化学和物理刻蚀. 电感耦合等离子体刻蚀的腐蚀速率高且损伤较低,能够在高宽深比窗口中获得各向异性的侧壁结构.

电感耦合等离子体设备 (ICP) 是通过射频电源 (ICP Power) 激发的电感耦合模式产生等离子体的. 当 ICP 电源打开后,高频电场给电子提供能量,使之撞击反应室内的气体原子和分子. 当电子能量大于分子键能时,被撞分子变成自由基形态;若电子能量超过分子的电离能,则被撞分子离化同时发射二次电子和光子,产生更多的自由基和离子,形成雪崩效应,最终获得等离子体.

针对 GaN 的刻蚀过程所使用的反应气体通常为  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$ , ICP 刻蚀的化学反应主要包括两部分<sup>[11]</sup>,一是工作气体在磁感线圈的耦合作用下被激发而分解为游离的离子,第二个过程是活性离子与 GaN 材料的反应. 其中化学刻蚀主要是 Cl 中性基团参与的,而 N 离子则在电场作用下直接轰击材料表面进行物理刻蚀. 物理刻蚀能起到增强化学刻蚀的作用,一方面可打断化学键引起晶格损伤,另一方面促进附着物质、反应生成物脱离材料表面.

2 实验部分

2.1 试 样

实验所用的试样为在 c 面蓝宝石衬底上 MOCVD 生长的 GaN 基 LED 外延片,其基本结构包括如下各层:低温 GaN 层,厚度 25 nm; u-GaN 层,厚度 1  $\mu\text{m}$ ; n-GaN 层,厚度 2.3  $\mu\text{m}$ ; InGaN 层,20 nm; 5 组量子阱 (MQW) 层,阱和垒的厚度分别为 InGaN/GaN=3/10 nm; p-GaN 层,掺杂浓度为  $5\times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ,厚度 330 nm. 将 GaN 外延片进行有机和无机清洗,然后切割成大小约 1 mm $\times$ 1 mm 的样品,通过光刻及显影制作光刻胶掩模,光刻胶厚度约

3.3  $\mu\text{m}$ ,随后使用烘箱进行 30 min 的坚膜以使光刻胶中的溶剂蒸发并固化光刻胶.

2.2 方法及设备

改变 ICP 系统的参数进行实验,在刻蚀过程中记录直流偏压 (DC-bias) 读数. 使用台阶仪测量刻蚀后的样品表面台阶,使用有机溶剂去除残留的光刻胶后再次测量表面台阶,计算 GaN 材料的刻蚀速率及 GaN 与光刻胶的选择比.

使用的半导体材料刻蚀设备为聚昌科技股份有限公司制造的 Cirie-200 型双腔体电感耦合等离子体刻蚀系统,参照刻蚀程序设定为: ICP Power = 700 W; RF Power = 100 W; Pressure = 5 mTorr;  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  Flow = 40/5/10 sccm; 刻蚀时间恒定为 400 s. 通过改变刻蚀过程中的单一参数,研究 ICP 刻蚀的参数对刻蚀速率、选择比及直流偏压 (DC-Bias) 的影响. 其中 DC-Bias 电压是指在等离子体区域与衬底之间形成的直流自偏置电压,它反映了反应离子获得的加速能量<sup>[12]</sup>.

3 实验与讨论

3.1 氯气比例对 ICP 刻蚀的影响

保持 ICP Power=700 W, RF Power=100 W, Pressure=5 mTorr 及刻蚀时间 400 s 不变,改变气体比例进行实验,研究刻蚀气体比例对刻蚀速率和刻蚀选择比的影响. 实验设定总流量不变,  $\text{Cl}_2$  与  $\text{BCl}_3$  气体比例变化列于表 1. 通过实验及计算得到的刻蚀速率、GaN 与光刻胶选择比和直流偏压 DC-Bias 随  $\text{Cl}_2$  比例的变化的曲线见图 1.

表 1  $\text{Cl}_2$  流量变化值  
Table 1  $\text{Cl}_2$  gas flow rate

| 气体流量/sccm     |                |              | $\text{Cl}_2$ 比例/% |
|---------------|----------------|--------------|--------------------|
| $\text{Cl}_2$ | $\text{BCl}_3$ | $\text{N}_2$ |                    |
| 18            | 27             | 10           | 32.73              |
| 22            | 23             | 10           | 40.00              |
| 27            | 18             | 10           | 49.09              |
| 31            | 14             | 10           | 56.36              |
| 36            | 9              | 10           | 65.45              |
| 40            | 5              | 10           | 72.73              |
| 42            | 3              | 10           | 76.36              |

从图 1 可见,随着氯气比例的增加,刻蚀速率逐渐上升,而选择比总趋势是下降的,直流偏压则变化幅度很小.这是由于当  $\text{Cl}_2$  比例增大时,化学刻蚀的主要反应物质  $\text{Cl}$  原子密度增大,推动反应向正向进行,刻蚀速率从  $\text{Cl}_2$  比例为 32.7% 时的 4.3 nm/s 升高到  $\text{Cl}_2$  比例为 76.4% 时的 6.5 nm/s. 当  $\text{Cl}_2$  比例增加时,物理刻蚀的比例减弱,化学刻蚀占主导,化学刻蚀对有机性质的光刻胶腐蚀影响更大,  $\text{GaN}$  与光刻胶的选择比逐渐减小,从  $\text{Cl}_2$  比例为 32.7% 时的 13.4 降到  $\text{Cl}_2$  比例为 76.4% 时的 3.1. 直流偏压的变化幅度很小,这是因为直流偏压与等离子体的密度和能量相关,而在保持气体总量不变的条件下,仅仅改变气体比例不会影响等离子体密度与所获得的能量,所以直流偏压的变化很小.

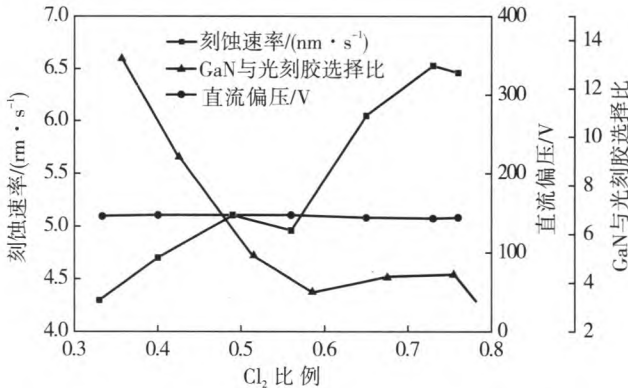


图 1  $\text{GaN}$  刻蚀速率、刻蚀选择比及直流偏压随  $\text{Cl}_2$  比例的变化

Fig. 1 Etch rates of  $\text{GaN}$ , etch selectivity over photoresist and DC bias as a function of % $\text{Cl}_2$  in  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  gas chemistry

3.2 腔体压力对 ICP 刻蚀的影响

保持 ICP Power=700 W, RF Power=100 W,  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  Flow =40/5/10 sccm,刻蚀时间 400 s 不变,改变腔室压力进行实验,研究腔室压力对刻蚀速率和刻蚀选择比的影响. 实验设定腔室压力分别为 4,5,8,11,14,17,20 和 30 mTorr.

图 2 为刻蚀速率、 $\text{GaN}$  与光刻胶材料选择比和直流偏压 DC-Bias 随气压的变化曲线. 从图 2 可见:随着气压的增加,刻蚀速率在 11 mTorr 时达到最大值 7.37 nm/s,然后逐渐下降,在腔体气压为 30 mTorr 时变为 4.28 nm/s;  $\text{GaN}$  与光刻胶的选择比从 4 mTorr 时的 2.37 降低为 30 mTorr 时的 1.18,总体呈下降趋势;DC-bias 直流偏压持续增大,从 4

mTorr 时的 132.5 V 增大到 30mTorr 时的 350.5 V.

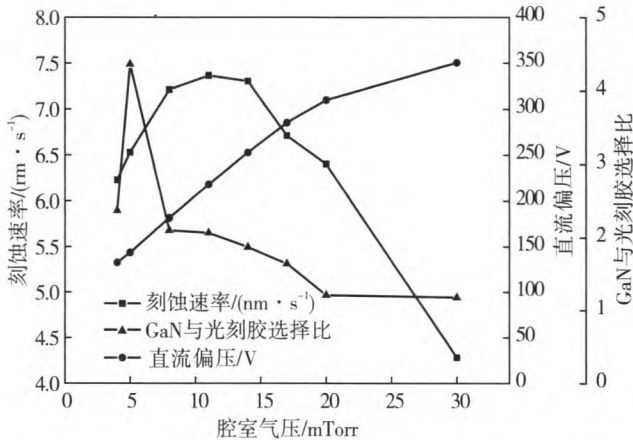


图 2  $\text{GaN}$  刻蚀速率、刻蚀选择比及直流偏压随腔室气压的变化

Fig. 2 Etch rates of  $\text{GaN}$ , etch selectivity over photoresist and DC bias as a function of operating pressure

在等离子体刻蚀过程中,当气压升高时刻蚀速率首先增大后会减小. 这是因为随着压强增大,腔体中注入的气体分子数量增大,电离形成的等离子体的体密度也随之增大,更多的粒子参与到与材料反应中,使刻蚀速率增加. 但是随着压强继续增大,等离子体的产生过程趋于饱和,参与刻蚀过程的粒子比例减少,同时粒子密度增大也会使碰撞复合过程增强,单个等离子体的能量减少,这两个原因使得刻蚀速率降低. 选择比整体变化是呈下降趋势,这是因为等离子体密度增大,对光刻胶的轰击更剧烈,光刻胶的刻蚀速率迅速增加. 当 ICP 刻蚀的腔体压力增大时,由于 RF Power 固定为 100 W,单个等离子体获得的能量减少,同时高密度的粒子发生散射也会使得直流偏压不断增大.

3.3 ICP 功率对 ICP 刻蚀的影响

保持 RF Power=100 W, Pressure=5 mTorr,  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  Flow =40/5/10 sccm,刻蚀时间 400 s 不变,改变 ICP 功率进行实验,研究 ICP 功率对刻蚀速率和刻蚀选择比的影响. 实验设定 ICP 功率分别为 100, 200, 300, 400, 500, 600 和 700 W 进行实验.

图 3 为刻蚀速率、 $\text{GaN}$  与光刻胶选择比和直流偏压 DC-Bias 随 ICP 功率的变化曲线. 从图 3 可见:随着上电极功率的增加,刻蚀速率从 100 W 时的

1.32 nm/s 升高到 600 W 时的 6.54 nm/s,随后有所下降,在 800 W 时减少为 6.03 nm/s;GaN 与光刻胶的选择比变化规律不是很明显,开始呈上升趋势,而在 500 W 之后的条件下有起伏;DC-bias 直流偏压是持续减小的,从 100 W 时的 394 V 减小到 800 W 时的 125.5 V.

ICP 功率对等离子体的密度有很大影响,气体的电离程度会随之增大而加强,从而使得参与化学刻蚀的粒子数目增多,刻蚀速率增大;而当 ICP 功率增大到一定程度时,Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 电离饱和,等离子体的热运动开始起主导作用,粒子之间的碰撞复合使得到达材料表面的有效反应离子能量降低,方向性变差,刻蚀速率也随之下降.

关于直流偏压 DC-bias 的变化,文献<sup>[13]</sup>报道指出,随着 ICP 功率的增大,等离子体产生的方式会由 E 模式(电容耦合模式)转变为 H 模式(电感耦合模式),相对应的偏压会先升高而后降低.在本实验测量的数据中,直流偏压一直呈下降状态,认为由于腔体工作气压恒定为一个较小的数值 5 mTorr,电容耦合模式提早结束,离子束的密度是随 ICP 功率提高而正向增大的,因此直流偏压也在整体上表现为下降趋势.

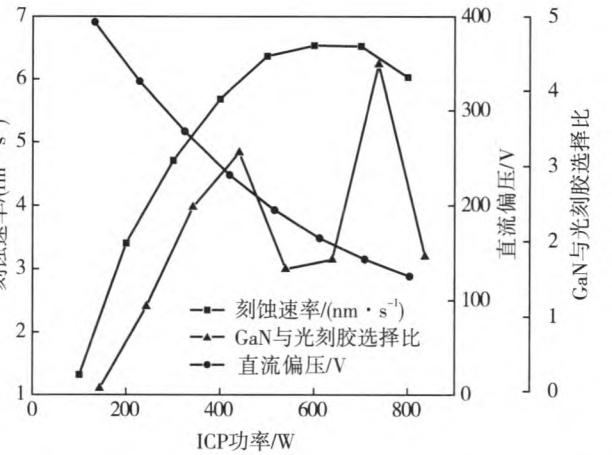


图 3 GaN 刻蚀速率、刻蚀选择比及直流偏压随 ICP 功率的变化

Fig. 3 Etch rates of GaN, etch selectivity over photoresist and DC bias as a function of ICP Power

3.4 RF 功率对 ICP 刻蚀的影响

保持 ICP Power=700 W, Pressure=5 mTorr, Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> Flow =40/5/10 sccm,刻蚀时间 400 s 不变,改变 RF 功率进行实验,研究 RF 功率对刻蚀

速率和刻蚀选择比的影响.实验设定 RF 功率分别为 20,50 ,80,100,110,140 和 170 W.

图 4 为刻蚀速率、GaN 与光刻胶选择比和直流偏压 DC-Bias 随 RF Power 的变化曲线.从图 4 可见:随着 RF 功率的增加,刻蚀速率从 20 W 时的 0.74 nm/s 升高到 200 W 时的 10.14 nm/s;GaN 与光刻胶的选择比变化规律是开始呈上升趋势,由 20 W 时的 0.70 上升到 110 W 时的 6.32,随后逐渐下降,在 200 W 时降为 2.31; DC-bias 直流偏压是持续增大的,从 20 W 时的 23 V 升高到 200 W 时的 262 V.

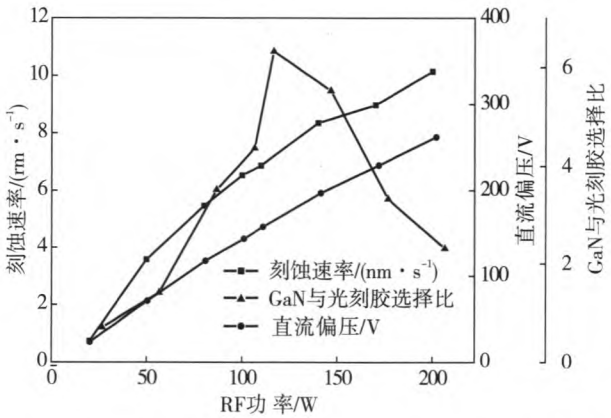


图 4 GaN 刻蚀速率,刻蚀选择比和直流偏压随 RF 功率的变化

Fig. 4 Etch rates of GaN, etch selectivity over photoresist and DC bias as a function of RF Power

等离子体获得的能量与 RF 功率密切相关,离子在电场的加速下,获得的速率越快,同时方向性也越好,对材料表面的轰击也得到增强.离子轰击不仅会打断共价键,腐蚀 GaN 材料,同时也带走了材料表面的刻蚀生成物和聚合物等. RF 功率对物理刻蚀的影响很大,因而也会增加对材料的损伤,高能量的等离子体撞击材料进而破坏晶格排列,会使器件的反向漏电特性劣化,刻蚀后进行高温退火能够部分修复离子轰击引入的损伤<sup>[14]</sup>,因此选择合适的 RF 功率至关重要.直流偏压逐渐增大是离子获得更多能量的一个表征,它随 RF 功率增大而同向增大.

光刻胶与 GaN 材料的选择比在本实验中的数值并不准确,因为经过 400 s 长时间刻蚀后,大部分掩膜已经被破坏,仅提供参考意义.

通过对 ICP 刻蚀工作参数的研究,选取了合适的

刻蚀速率、较高的选择比及较低的直流偏压,即 ICP Power = 700 W, RF Power = 80 W, Pressure = 11 mTorr,  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  Flow = 40/5/10 sccm. 使用光刻胶作为掩模刻蚀了 1.837  $\mu\text{m}$  深度的 GaN 材料,使用 FEI Quanta 650 扫描电镜观测了样品截面形貌(图 5). 从图 5 可见:样品表面的光刻胶平整光滑,表明其对掩膜下方的 GaN 材料仍具有良好的保护性能;刻蚀台阶整齐连续,刻蚀倾角控制在  $75^\circ$  以内,这对后续 LED 器件的电学性能及出光效率都有改善作用.

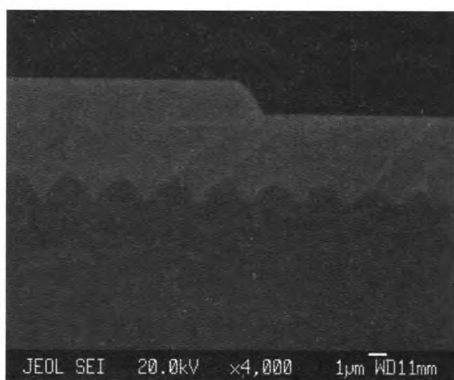


图 5 刻蚀后的 GaN 样品的 SEM 截面图

Fig. 5 SEM cross-sectional micrograph of etched GaN sample

## 4 结 论

本文采用  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{N}_2$  作为反应气体,利用电感耦合等离子体刻蚀(ICP)技术对 GaN 刻蚀工艺中的刻蚀速率、GaN 与光刻胶选择比以及直流偏压做了研究. 结果表明:GaN 材料的刻蚀速率主要受 ICP 功率与 RF 功率的影响,其中随着 ICP 功率增大刻蚀速率会逐渐饱和;氯气比例的增加对 GaN 与光刻胶的选择比影响最大;直流偏压会随着 ICP 功率提高而降低,随着腔室气压或 RF 功率增大而升高. 研究结果对调节 GaN 材料刻蚀速率和刻蚀、提高 GaN 器件性能,以及缩小器件尺寸有重要意义.

### 参考文献:

- [1] SCHUBERT E F. Light-Emitting Diodes[M]. Cambridge: Cambridge university press, 2006.
- [2] NAKAMURA S, MUKAI T, SENO H, et al. Thermal annealing effects on p-type Mg-doped GaN films[J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31(2B): L139-L142.
- [3] AMANO H, KITO M, HIRAMATSU K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)[J]. Jpn J Appl Phys, 1989, 28(12): L2112-L2114.
- [4] REN F, HAN J, HICKMAN R, et al. GaN/AlGaIn HBT fabrication[J]. Solid-State Electronics, 2000, 44(2): 239-244.
- [5] 韩郑生. 半导体制造技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [6] 顾长志. 微纳加工及在纳米材料与器件研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [7] 夸克 M, QUIRK M, SERDA J, 等. 半导体制造技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [8] GONG Z, LIU N Y, TAO Y B, et al. Electrical, spectral and optical performance of yellow-green and amber micro-pixelated InGaIn light-emitting diodes [J]. Semiconductor Science and Technology, 2012, 27(1): 15003-15009.
- [9] CHEN W, HU G, JIANG J, et al. Electrically driven single pyramid InGaIn/GaN micro light-emitting diode grown on silicon substrate [J]. Journal of Display Technology, 2015, 11(3): 285-291.
- [10] LIU C, CAI Y, ZOU X, et al. Low-Leakage high-breakdown laterally integrated HEMT-LED via n-GaN Electrode[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(10): 1130-1133.
- [11] 宋颖娉, 郭霞, 艾伟伟, 等.  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$  ICP 刻蚀 GaN 基 LED 的规律研究[J]. 微纳电子技术, 2006, 43(3): 125-129.
- [12] ZHOU S, CAO B, LIU S. Optimized ICP etching process for fabrication of oblique GaN sidewall and its application in LED[J]. Applied Physics A, 2011, 105(2): 369-377.
- [13] KEMPES P, SINGH S V, PARGMANN C, et al. Temporal behaviour of the E to H mode transition in an inductively coupled argon discharge[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2006, 15(3): 378.
- [14] HAHN Y B, CHOI R J, HONG J H, et al. High-density plasma-induced etch damage of InGaIn/GaN multiple quantum well light-emitting diodes [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(3): 1189-1194.

(下转第 232 页)

## Determination of cobalt in cobalt chromium ceramic alloy by iodometry

MAI Libi, XU Jieyu, CHEN Xiaolan, CHEN Xiaodong

*Guangdong Industrial Analysis and Testing Center, Guangzhou 510651, China*

**Abstract:** Iodometry is used to determine cobalt in cobalt chromium ceramic alloy. The relative standard deviation is 0.11% ( $n=11$ ). The good precision of this method can meet the requirements of nickel-iron ceramic alloy in the determination of total cobalt.

**Key words:** cobalt chromium ceramic alloy; cobalt; teflon; autoclave; iodometry



(上接第 218 页)

## Study of inductively coupled plasma etching of GaN

REN Yuan, LIU Xiaoyan, LIU Jiucheng, LIU Ningyang, CHEN Zhitao

*Guangdong Research Institute of semiconductor Industrial Technology, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** In order to further regulate the key feature size of GaN material etching, reduce the GaN material etching damage, inductively coupled plasma (ICP) etching of GaN is systemically investigated by changing  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{N}_2$  gas mixing ratio, operating pressure ICP power and RF power. The etching rate, etch selectivity of GaN over Photoresist and DC-bias is studied systematically and the mechanism of changes is analyzed. The optimized etching process, used for mesa formation during the LED fabrication, is presented. A depth of 1.837 microns of GaN was etched using photoresist as the mask. The surface of the photoresist is smooth. Etching step is sharp with an angle less than  $75^\circ$ .

**Key words:** ICP etching; GaN; etching rate; selectivity; DC-Bias