C₂H₆/H₂ 混合ガスを使用したⅢ-V族化合物半導体の 反応性イオンエッチング*

松井 輝仁**・杉本 博司**・大石 敏之**・大塚 健一**

(受付1989年6月30日, 掲載決定1989年8月24日)

Reactive Ion Etching of III-V Compound
Semiconductors using Mixture of Ethane and Hydrogen

Teruhito MATSUI, Hiroshi SUGIMOTO,
Toshiyuki OHISHI and Ken-ichi OHTSUKA

(Central Research Laboratory, Mitsubishi Electric Corp., 8-1-1,
Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki, Hyogo)

(Received June 30, 1989, Accepted August 24, 1989)

Mixtures of ethane and hydrogen are used as etching gas in order to etch InP, InGaAs and GaAs in reactive ion etching. Smooth surfaces and excellent vertical sidewalls have been obtained by choosing the optimum etching parameters. Etch rates obtained are 72 nm/min for InP, 32 nm/min for InGaAs and 20 nm/min for GaAs, respectively. The etch rates are found to be independent of the etching time.

1. はじめに

GaAs や InP をはじめとするⅢ-V族化合物半導体は高速電子デバイスや光通信, 光情報処理のための素子用材料として広く研究されている。Si LSI ではドライエッチング技術がデバイスの微細化, 高集積化に大きな役割を果たしている。一方, 化合物半導体においては半導体レーザなどの作製に湿式化学エッチングが主に使用されている。これは Si と違って化合物半導体は複数の元素により構成されているので, エッチングガスとの反応が複雑で良好なドライエッチングの結果が得られなかったためである。

しかし, 近年, 超高速電子デバイスの微細電極形成や, 光子素子と電子素子を一体化した光電子集積回路(OEIC, Optoelectronic Integrated circuit)で必要となる半導体レーザの端面ミラーの形成に, ドライエッチング

技術の必要性が高まりつつある。それは等方性エッチングである湿式化学エッチング技術では上記の要求は満たせないで, 異方性エッチングであるドライエッチング技術が要求されるためである。この為, 滑らかで損傷がなく清浄な加工面が得られる化合物半導体のドライエッチングの研究が最近注目され始めている。ドライエッチング方法としては, イオンビームエッチング(IBE, Ion Beam Etching), イオンビームアシストエッチング(IBAE, Ion Beam Assisted Etching), 反応性イオンエッチング(RIE, Reactive Ion Etching), 反応性イオンビームエッチング(RIBE, Reactive Ion Beam Etching)などがある。

一般には, ドライエッチングにおいて使用されるエッチングガスとしては電気陰性度, 電子親和力の高いハロゲンガスが用いられるが, なかでもⅢ-V族化合物半導体には塩素系のガスが適しているとされている。既に, 塩素系ガスによる RIE で, GaAs, InP, InGaAsP の各種材料のエッチングが報告されている¹⁾。また, その応用として, GaAs 系や InP 系の半導体レーザの共振器ミラ

* 昭和63年9月22日 電子情報通信学会電子デバイス研究会で講演

** 三菱電機株式会社中央研究所 (〒661 尼崎市塚口本町8-1-1)

Fig. 1 Schematic diagram of the reactive ion etching system.

ーをドライエッチングにより形成した例も報告されている²⁻⁹⁾。

しかし、ここで使用される塩素系ガス、 Cl_2 や CCl_4 は毒性や腐食性があり、さらに CCl_4 は常温では液体であるなど取扱上の問題点も多く、また必ずしも反応生成物が十分な揮発性に富んでいるとは限らず、特にInP系のエッチングにおいては満足のいく特性が得られていないのが現状である。最近、塩素系ガスを使用せずArガスを使用するエッチングも試みられている^{10,11)}。そこで、今回、われわれは反応性ガスとして炭化水素系のガスと水素の混合ガスをRIEに使用することを検討した。 CH_4/H_2 を使用したRIEに関しては既に報告があり¹²⁻¹⁴⁾、Ⅲ-V族化合物半導体のエッチングに有効なことが示されている。エッチングの際に有機金属化合物が生成されるため、このRIEをMORIE (Metal Organic RIE)と呼ぶ場合がある¹⁴⁾。そこで、RIE装置を用い、反応性ガスとして $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ を使用してエッチングを行い、エッチング速度、表面モロロジー、エッチング形状を調べ、エッチング条件との関係について検討を行った。その結果、InP, InGaAs, GaAsの試料において良好なエッチング特性が得られたので報告する。

2. 実験方法

Fig. 1に今回使用した反応性イオンエッチング(RIE)装置(日本真空製CSE1110)の構成図を示す。この装置は二系統の排気系を有している。反応室をまず第一の排気系統の油拡散ポンプと油回転真空ポンプで 3×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr)以下まで排気した後、第二の排気系統であるメカニカルブースタポンプと油回転真空ポンプに切り替え、その後エッチングガスとして C_2H_6 と H_2 をそれぞれマスフローコントローラでガスの流量を調整

して反応室に導入する。さらにバルブを調節して反応室のエッチングガス圧力を $6.4 \sim 16$ Pa ($4.8 \times 10^{-2} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ Torr)に設定する。プラズマ放電電極は平行平板式で高周波の周波数は13.5 MHzである。またエッチング電極の直径は250 mmφで電極間の距離は50 mmに設定している。なお、エッチング時に試料の加熱は行っていない。

高周波電力密度は $0.4 \sim 0.7$ W/cm²の範囲で、 C_2H_6 ガスと H_2 ガスの混合の割合は、体積で6%から15%の濃度の範囲で変えて実験を行った。被エッチング試料としては、InP(Sn), InP(Fe), InP(Fe)基板上にLPE(液相結晶成長)により成長させたInGaAs結晶とGaAs(Si)基板を使用した。エッチングマスクとしてはプラズマCVDによる SiO_2 膜(2000 Å)を用い、試料上に形成した後、写真製版でパターニングして用いた。エッチングされた表面のモロロジーとエッチング形状は走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、エッチング深さの測定は、バッファ弗酸で SiO_2 膜を除去した後、段差計(alphastep)を用いて行った。

3. 実験結果と検討

3.1 C_2H_6 濃度とエッチング速度

Fig. 2は高周波電力密度を 0.6 W/cm²、エッチングガス圧力を13.3 Paと一定にして、 C_2H_6 の濃度を6%から15%に変化させた場合のエッチング速度の変化をみたものである。エッチング速度は C_2H_6 の濃度に依存していることが分かる。InP(Fe)では C_2H_6 濃度6%で67.2 nm/minから12%では78 nm/minと C_2H_6 濃度の増加とともにエッチング速度が増加するが、15%では46 nm/minと低下する。InP(Sn)では6%で69.2 nm/minであるが、7%で60.8 nm/minと低下し、12%で63.2 nm/

min とやや増加する。InGaAs では C_2H_6 濃度が 7% から 12% と増加するとともにエッチング速度は 30 から 38.4 nm/min と少し増加するが、15%以上の濃度ではエッチング速度が低下する傾向がみられる。一方、GaAs は C_2H_6 濃度 7% で 22.8 nm/min であるが、10%以上の濃度では全くエッチングされない。いずれの条件の場合

Fig. 2 Plot of etch rate against C_2H_6 concentration.

もエッチング速度は、InP, InGaAs, GaAs の順に小さくなる。

Fig. 3 は InP(Sn) におけるエッチング表面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したものである。エッチング時間は 25 分である。 C_2H_6 濃度 6~7% では、エッチング表面のモロロジーが良好で、側面の角度も 87° と垂直性にも優れているが、濃度を増加させると、表面状態は悪くなり、針状の突起物が表面に多数観察され、エッチング速度も低下する。InP(Fe) の表面についても同様である。InGaAs, GaAs に関してはこのような表面の劣化は認められず良好である。

3.2 高周波電力密度とエッチング速度

次に、高周波電力密度とエッチング速度の関係を示す。

Fig. 4 は C_2H_6 の濃度を 7%, エッチングガス圧力を 13.3 Pa と一定とし、高周波電力密度を 0.4 から 0.7 W/cm² に変化させた場合のエッチング速度との関係である。InP(Fe) では高周波電力密度 0.4 W/cm² でエッチング速度は 46 nm/min から 0.7 W/cm² で 77.2 nm/min と高周波電力密度の増加に比例してエッチング速度が増加する。InP(Sn) も同様に 41.2 nm/min から 81.6 nm/min と増加する。また、InGaAs も 0.5 W/cm² で 29.2 nm/min

Fig. 3 C_2H_6 concentration dependence of surface morphology of InP(Sn) 13.3 Pa total pressure, 0.6 W/cm² RF power density.

から 0.7 W/cm^2 で 35.2 nm/min とわずかに増加する。
GaAs は 0.4 W/cm^2 ではエッチングされなかったものの、 0.7 W/cm^2 では 28.4 nm/min と高周波電力密度に比例してエッチング速度が増加する。

InP のエッチング表面は 0.4 W/cm^2 の低高周波電力密

度で針状突起が観察されるが、 $0.6 \sim 0.7 \text{ W/cm}^2$ では表面モロロジーは良好である (Fig. 5)。垂直性も高周波電力密度が高い程改善された。InGaAs や GaAs の表面はいずれも比較的高周波電力密度に影響されず良好である。

3.3 エッチングガス圧力とエッチング速度

Fig. 6 は 7% 濃度の C_2H_6 の場合で、高周波電力密度を 0.6 W/cm^2 と一定にし、エッチングガス圧力を 6.4 から 16 Pa に変化させた場合のエッチング速度との関係を示すものである。InP(Fe) のエッチング速度は、 56 nm/min から 73.2 nm/min エッチングガス圧力が 6.4 Pa から 16 Pa に増加するとともにゆるやかに増加している。InP(Sn) の場合についても、 52 nm/min から 68 nm/min と InP(Fe) とあまり変わらない。InGaAs では 22 nm/min から 30 nm/min で InP(Sn) のおよそ $1/2$ 弱のエッチング速度である。また、GaAs については 18 nm/min から 26 nm/min と InP(Sn) の $1/3$ 程度のエッチング速度である。このことから、いずれの試料においてもエッチング速度は、エッチングガス圧力の増加に比例して少し速くなるが、その変化の割合は小さいことが分かる。

Fig. 4 Plot of etch rate against RF power density.

Fig. 5 RF power density dependence of surface morphology of InP(Sn) 7% C_2H_6 concentration, 13.3 Pa total pressure.

Fig. 7はエッチングガス圧力を変化させた場合のInP(Sn)表面のSEM写真である。9.3 Pa以下の低い圧力では、表面に小さな凹凸がみられるが、13.3 Paでは平坦であり、また16 Paと高い圧力では針状突起が観察される。なお、9.3 Paと16 Paの場合に側壁部に溝が認められるが、これはSiO₂マスクのリソグラフィ時のパターンニング不良によるものである。

Fig. 6 Plot of etch rate dependence on total pressure.

3.4 エッチング時間とエッチング速度

Fig. 8にエッチング深さとエッチング時間の関係を示す。C₂H₆濃度7%，高周波電力密度0.6 W/cm²，エッチングガス圧力13.3 Paである。エッチング開始直後では、ややエッチングの時間遅れがみられるが、その後時間が経過してもエッチング速度は低下せず等速エッチングが行われている。これはエッチングによる反応生成物が表面に残らず、取り除かれていることを示している。エッチング時間が25分以内では、InP(Fe)とInP(Sn)のエッチング速度に少し差がみられたが、さらに長いエッチング時間では、その差はみられず、エッチング速度は72 nm/minと変わらない。また、InGaAsとGaAsのエッチング速度はそれぞれ、32 nm/min, 29 nm/minであった。

以上のことから、表面モロロジー、側面の垂直性のいずれにおいても良好なエッチング条件としては、C₂H₆濃度が6~7%，高周波電力密度0.6~0.7 W/cm²，エッチングガス圧力13.3 Paの場合であることが明らかになった。また、この条件におけるInGaAsの表面のSEM写真をFig. 9に示す。GaAsにおいてもInGaAsと同様に表面に凹凸がなく、モロロジーは良好で垂直性も優れている。

Fig. 7 Total pressure dependence of surface morphology of InP(Sn) 7% C₂H₆ concentration, 0.6 W/cm² RF power.

Fig. 8 Plot of etched depth against etching time.

3.5 検 討

エッチングメカニズムについては、すべてが明らかになっている訳ではないが、一般的には次のことが言える。

高周波電力密度を増加させると負の自己バイアス電圧 (V_{DC}) が大きくなる。それに伴ってイオンのエネルギーも増大し、その結果エッチング速度を増大させる。 V_{DC} は 0.4 W/cm^2 の 290 V から 0.7 W/cm^2 の 450 V まで増加する (Fig. 4)。

InP と InGaAs のエッチング速度の違いは、In と P、In と As の結合エネルギーの違いが反映されているものと考えられる。また、GaAs と InP の違いは、Ga を含んだ材料の方が有機物との反応が遅いためと考えられるが、詳細は不明である。

エッチング条件が最適値からはずれた場合に観測される針状突起物は、エッチングされなかった基板の InP 結晶である。これは V_{DC} が小さい時に生じる。すなわち、十分なイオンエネルギーが得られなかった場合である。高周波電力密度が小さい場合、あるいは、圧力を 16 Pa に増加させた場合がこれに相当する (Fig. 5, 7)。圧力の増加とともに、中性粒子等との衝突の増大によりイオンエネルギーが小さくなり、 V_{DC} が低下する。その結果、エッチング速度が低下し、針状突起物が生成されるものと考えられる。また、エタン濃度を 10% 以上に増加させた場合は V_{DC} の低下は認められないが、中性粒子等との衝突の増大により、イオンエネルギーが小さくなることによるものと考えられる (Fig. 3)。

側面の垂直性については、最適エッチング条件で、 87° とほぼ垂直な面が得られており、これは他のドライエッチングガスの場合と違って、エッチングマスクの SiO_2 と化合物半導体のエッチング速度比が無限度であ

Fig. 9 SEM photograph of InGaAs and GaAs after etching. $7\% \text{ C}_2\text{H}_6$ concentration, 0.6 W/cm^2 RF power density and 13.3 Pa total pressure.

ることによる。しかし、エッチング条件によっては、中性ラジカルによるエッチング効果も現れ、異方性が劣化し、垂直性も劣化する。

エッチングガスとして $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ 混合ガスを使用した場合のエッチングメカニズムとしては、 C_2H_6 がイオン化され、試料と反応して $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 PH_3 、 AsH_3 が生成され、排出されるものと考えられる。 Cl_2 系ガスを使用した場合、エッチング時に生成されると考えられる InCl 、 InCl_2 、 InCl_3 の揮発のし易さの目安となる沸点は、それぞれ 608°C 、 560°C 、 600°C であり、また、 GaCl_2 が 535°C 、 CaCl_3 が 201°C であるのに対して、 C_2H_6 ガスを使用した場合に RIE で生成される有機金属化合物の $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ や $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の沸点はそれぞれ、 184°C 、 142.6°C と低いことから、揮発性に優れ、残留生成物も少ないものと考えられるので、エッチングガスに C_2H_6 ガスを使用した RIE は III-V 族化合物半導体のエッチングに適しているものと考えられる。

なお、エッチング時に SiO_2 マスク上には炭化水素ポリマー膜が被着するが、 O_2 プラズマ中やバフッ弗酸 (BHF) 液によるマスクの SiO_2 膜のリフトオフで容易に除去することができる。

また、最適エッチング条件である C_2H_6 の濃度が 7% 、高周波電力密度 0.6 W/cm^2 、エッチングガス圧力 13.3 Pa で、 $1.5 \mu\text{m}$ 帯 InGaAsP/InP 半導体レーザの共振器ミラーの形成をおこなったところ、室温で連続レーザ発振させることができ、このドライエッチング技術の有用性が確認できた¹⁵⁾。

このエッチング方法では、エッチングガスに炭化水素を使用しているためエッチング面での炭素汚染が考えられるが、オージェ分析 (AES) の結果によると、エッチング表面での炭素の顕著な増加は認められない。これら

表面分析の結果の詳細については別の機会に譲る。

4. ま と め

C_2H_6/H_2 混合ガスを使った RIE により InP, InGaAs, GaAs 結晶を良好にエッチングできることを確認した。エッチング速度は InP, InGaAs, GaAs 結晶の順に小さくなる。エッチング速度は高周波電力密度, C_2H_6 濃度, エッチング圧力に依存する。また, エッチング表面が平滑で, 側面がほぼ垂直となるエッチング条件が存在することが分かった。さらに, これらのエッチング特性より C_2H_6/H_2 混合ガスを使った RIE のエッチングを半導体レーザの共振器ミラー形成に応用し, OEIC 等の微細加工に適用可能なことが確認された。

〔文 献〕

- 1) 例えば, 浅川, 菅田: 応用物理, 54 (1985) 1136.
- 2) 遠山, 伊藤, 新谷, 伊藤, 稲場: 三菱電線工業時報昭和63年4月号 (1988) 69.
- 3) L. A. Coldren, K. Iga, B. I. Miller and J. A. Rentschler: Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 681.
- 4) O. Mikami, H. Akiya, T. Saito and H. Nakagome: Electron. Lett. 19 (1983) 213.
- 5) M. Mannoh, T. Yuasa, K. Asakawa, K. Shinozaki and M. Ishii: ibid. 21 (1985) 769.
- 6) J. Salzman, T. Venkatesan, S. Margalit and A. Yariv: J. Appl. Phys. 57 (1985) 2948.
- 7) H. Saito, Y. Noguchi and H. Nagai: Electron. Lett. 21 (1985) 748.
- 8) H. Saito, Y. Noguchi and H. Nagai: ibid. 22 (1986) 36.
- 9) T. Terashige, K. Ohnaka, J. Shibata and T. Kajiwara: Tech. Digest of 1st Optoelectron. Conf. (OEC), Post Dead Line Papers, B11-1, 1986.
- 10) N. Bouadma, J. F. Hogrel, J. Charil and M. Carre: IEEE J. Quantum. Electron. QE-23 (1987) 909.
- 11) N. Bouadma, S. Grosmaire and F. Brillouet: Electron. Lett. 23 (1987) 855.
- 12) U. Niggebrugge, M. Klug and G. Garus: Inst. Phys. Conf. ser. no. 79, Chap. 6, 367, GaAs and related compounds, Karuizawa, Japan, 1985.
- 13) R. Cheung, S. Thoms, S. P. Beamont, G. Doughty, V. Law and C. D. W. Wilkinson: Electron. Lett. 23 (1987) 857.
- 14) L. Henry, C. Vaudry and P. Granjoux: ibid. 23 (1987) 1253.
- 15) T. Matsui, H. Sugimoto, T. Ohishi, Y. Abe, K. Ohtsuka and H. Ogata: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1193.