

磷化铟湿法刻蚀仿真模型构建与优化分析

张辉^{*1,3}, 朱凌飞², 朱蒙^{1,4}

1. 江苏省工业感知及智能制造装备工程研究中心, 南京工业职业技术大学, 江苏省南京市, 210000; 2. 菲尼克斯(南京)智能制造技术工程有限公司, 江苏省南京市, 210000; 3. 机械工程学院, 东南大学, 江苏省南京市, 210000; 4. 机械工程学院, 南京理工大学, 江苏省南京市 210000

摘要: 针对磷化铟(InP)湿法刻蚀过程中刻蚀结构与表面形貌难以精确预测的问题, 本文基于表面激活能理论从微观原子能量角度揭示了InP刻蚀各向异性的形成机理。通过分析不同晶面的原子排列特征, 提出了类硅模型、均效模型和原始模型三种衬底模型构建策略及相应的原子状态定义方法和原子移除概率判定函数(InP-RPF), 然后基于进化算法(EA)与蒙特卡罗方法(MC)构建了InP-EMC刻蚀仿真模型, 通过种群进化自动优化能量参数, 使仿真刻蚀速率逼近实验值以实现掩膜结构的刻蚀模拟。对比25℃、HBr:CH₃COOH=1:1刻蚀条件下三种模型的仿真精度, 原始模型不仅能够最准确地反映InP二元原子体系的结构特征而且刻蚀速率与形貌仿真结果均与实验高度吻合: 刻蚀速率方面, 相对误差小于8%, 三维形貌仿真方面, 准确复现了实验观测的宏观结构、侧壁角度及拐角削角特征。

关键字: 磷化铟、掩膜、湿法刻蚀、进化算法、刻蚀形貌、仿真模拟

作者邮箱: zhanghui_ccc@163.com

中图分类号: O793

文献标志码: A

0 前言

湿法刻蚀是一种利用化学刻蚀液与被刻蚀材料之间的非均向化学反应实现微纳结构成型的加工技术, 在制备尖角、空腔、悬臂梁及非垂直侧壁等复杂三维结构方面具有独特优势, 因而成为当前晶体材料微纳米级加工的主流方法之一^[1-5]。该技术所加工的对象, 正逐渐向第三代半导体材料拓展。以磷化铟(InP)、氮化铝(AlN)为代表的第三代半导体, 因其优异的耐高温、耐高压、高频响应及抗辐射特性, 已成为射频芯片、功率半导体及光电子芯片的核心载体, 推动了半导体技术向高端化与多元化发展^[6-9]。然而, 将湿法刻蚀应用于这类晶体材料时, 刻蚀速率与加工形貌会同时受到刻蚀液自身物化特性(如浓度、扩散速度、吸附能力)以及晶体原子结构特征(如衬底晶向、晶面密度、原子种类)的双重影响, 导致刻蚀演化过程与最终形貌往往依赖大量实验进行验证与优化^[10, 11]。

为了解决磷化铟晶体湿法刻蚀过程中刻蚀结构和表面形貌模拟问题, 在理论研究层面, 本研究将利用表面激活能理论从微观原子能量角度解释磷化铟晶体刻蚀各向异性的形成原因; 在仿真建模层面, 通过分析磷化铟晶体各向异性刻蚀速率分布及表面形貌特征规律, 并结合其晶面原子结构特点提出类硅模型、均效模型和原始模型三种衬底模型构建策略及相应的原子状态定义方法和原子移除概率判定函数(InP-RPF), 然后基于进化算法(EA)与蒙特卡罗方法(MC)构建了InP-EMC刻蚀仿真模型, 通过种群进化不断修正InP-RPF函数中能量参数取值来调整衬底上各类型原子移除概率以实现仿真晶面刻蚀速率向实验速率不断逼近。进化终

止时，将获得的InP-RPF函数能量参数导入刻蚀衬底模型，即可实现对不同切向晶片，任意形状掩膜的刻蚀三维结构和表面形貌的工艺模拟。

1. 磷化铟物化特性分析

磷化铟(InP)属于III-V族化合物半导体材料，熔点为1070℃，呈深灰色沥青光泽。其晶体结构为闪锌矿型，空间群为Fd-3m，晶胞参数 $a=5.904\text{\AA}$ 。晶体中，In-P-In键角与P-In-P键角均为109.47°，以[001]晶向为轴旋转90°时，In原子与P原子空间位置会互换，InP晶胞结构如图1(a)所示。研究表明，磷化铟晶体中，不同晶向的晶面乃至同一晶向的正反两面(即极性相反的两个表面)，其表面原子的排列特征均不相同且各晶面所包含的表面原子类型及其相对比例亦存在显著差异，例如(111)与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ，如图1(b)所示为不同晶向的典型晶面原子结构^[9, 12-14]。

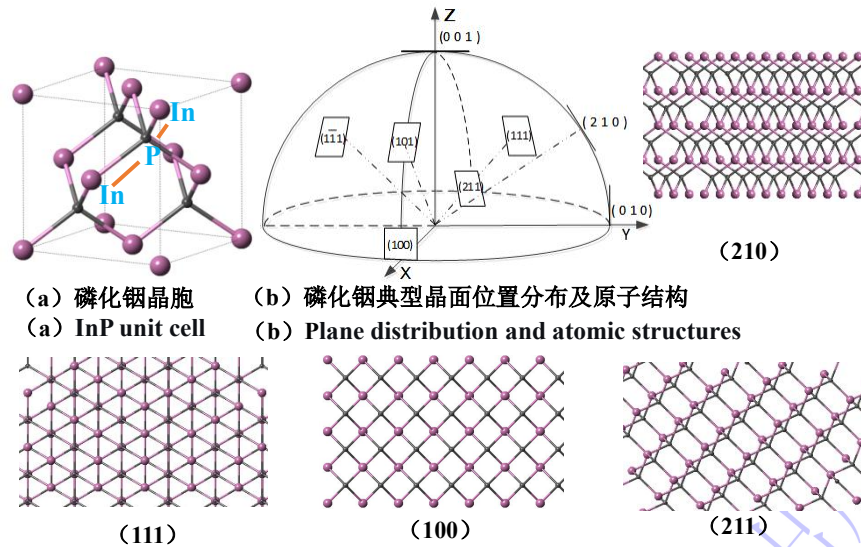
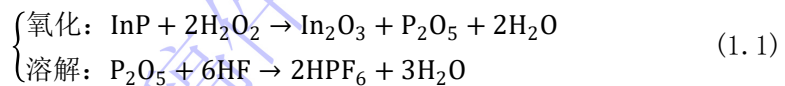


图 1 磷化铟晶体晶胞和部分典型晶面的原子结构

Figure 1: InP unit cell and atomic structures of some typical crystal planes

工业生产中，为了获得光滑、可控的磷化铟刻蚀表面和特定的形貌(如V形槽)，普遍采用HCl、HF、HBr等酸基刻蚀体系或 α -羟基酸等特殊刻蚀体系，并沿特定晶向(如[100]、[110]、[111])喷镀掩膜以选择性去除多余材料实现预期微结构加工，其中掩膜设计和晶面间刻蚀速率的差异性利用是实现微结构加工的关键^[15]。

对于HF+H₂O₂刻蚀系统，InP刻蚀反应式如下^[9, 12, 13]：



以上刻蚀反应涉及两个主要步骤：1) 氧化：由溶液中的氧化剂(H₂O₂)将InP表面氧化(由磷(P)原子的氧化引发)，形成氧化铟(In₂O₃)和五氧化二磷(P₂O₅)。2) 溶解：生成的氧化物再与HF反应，形成可溶性的氟化物络合物(HPF₆)被移除，使刻蚀得以持续。此外，以上刻蚀反应中的电化效应对刻蚀速率和形貌各向异性也起到关键作用，其刻蚀过程是电荷在固-液

界面的转移过程。也就是说，InP作为半导体材料，其刻蚀速率会受电荷载流子(电子和空穴)的浓度和迁移率影响。例如，在光照下，光生空穴会增强氧化反应，从而改变刻蚀速率和形貌。由于InP不同晶面原子结构类型、占比以及原子密度存在差异，同时刻蚀液种类、浓度、温度等外部因素干预都成为刻蚀速率和形貌产生各向异性的诱因^[16]。

为了揭示InP不同晶面刻蚀速率呈现各向异性的原因，本研究将从晶面激活能角度加以探讨。激活能是指化学反应中由反应物分子到达活化分子所需的最小能量，宏观上表现为化学反应速度的快慢：激活能越高，反应速率越慢；反之，则越快。根据Arrhenius激活能理论，晶面激活能是与温度无关的常量，由晶体本身原子结构决定。因此，激活能较低的晶面往往具有更快的刻蚀反应速率^[17]。根据Arrhenius晶面激活能腐蚀速率经验公式可以获得晶面激活能与晶面刻蚀速率的明确对应关系，如下：

$$E_s = RT \cdot (\ln V_0(S) - \ln V(S)) \tag{1.2}$$

式中，S是指反应晶面， $V(S)$ 是S晶面的刻蚀速率， $V_0(S)$ 是S晶面的刻蚀系数， E_s 是S晶面化学反应的激活能， $R=8.31$ 为摩尔气体常数， $T=273.15+t(^{\circ}\text{C})$ 为腐蚀温度。

根据公式1.2，代入参考文献[18]所列相关晶面在HCl:H₃PO₄ (5:1) 刻蚀溶液中不同温度下的刻蚀速率，可以获得InP各晶面活化能数值，如下图2和表1所示。由此可见，InP晶体不同晶面刻蚀速率产生各向异性的根本原因是各晶面激活能的不同，其本质上是由各晶面包含的原子结构类型和所占比例不同造成的，也就是各晶面包含了不同键能的原子导致的。

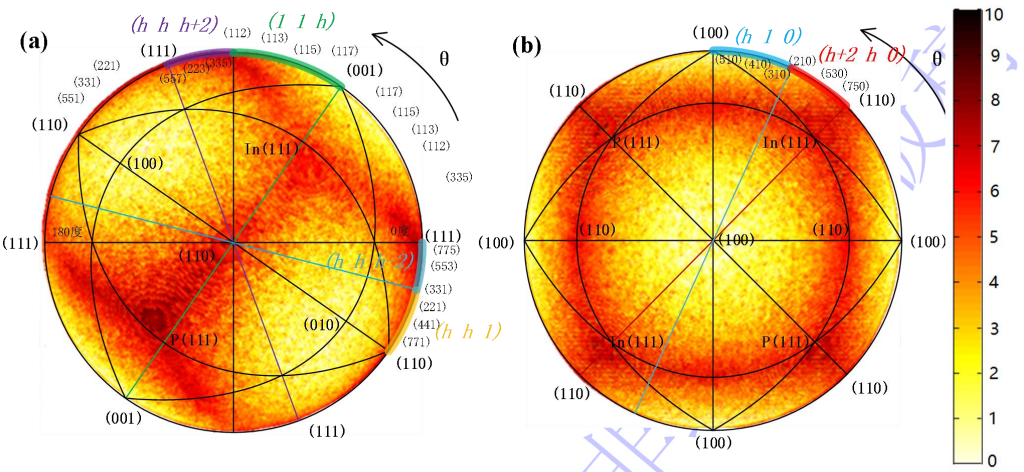


图2 磷化铟晶体全晶面激活能分布图：(a)中心轴[110]时球面投影；(b)中心轴[100]时球面投影
Figure 2 Activation energy distribution maps of InP crystal planes: (a) stereographic projection with the [110] central axis; (b) stereographic projection with the [100] central axis.

表1 磷化铟晶体常用晶面的激活能数值

Table 1. Activation energy values of commonly InP planes

S	刻蚀速率(um/min) etch rate (um/min)			E_s
	10°C	20°C	40°C	
(100)	2.5	7.9	22.5	0.35ev
(110)	1.5	3.5	12.5	6.80ev
P(111)	1.0	4.5	11.5	7.85ev

In(111)	0.88	4.2	10.5	8.57ev
(211)	0.1	0.3	4.0	0.71ev

为了获得光滑、可控的磷化铟刻蚀表面和特定的形貌(如V形槽), 普遍采用HCl、HF、HBr等酸基刻蚀体系或 α -羟基酸等特殊刻蚀体系, 并沿特定晶向(如[100]、[110]、[111])喷镀掩膜以选择性去除多余材料实现预期微结构加工, 其中掩膜设计和晶面间刻蚀速率的差异性利用是实现微结构加工的关键^[19]。由于InP由In(III族)和P(V族)两种不同原子构成, 导致其不同晶面的表面电子结构和物化特性截然不同。另外, 其刻蚀行为还受到电化学效应显著影响, 刻蚀孔洞会沿着溶解速率更快的晶向生长, 形成复杂的三维多孔结构。此外, InP衬底通过调整掩模方向、刻蚀液配比和温度等参数, 可实现比单晶硅更丰富的各向异性刻蚀形貌。正是由于InP不同晶面原子结构类型、占比以及原子密度存在差异, 同时刻蚀液种类、浓度、温度等外部因素干预导致其刻蚀速率和形貌产生各向异性, 图3所示为InP凹槽掩膜衬底在不同刻蚀溶液中的侧壁形貌及其对应的原子结构。

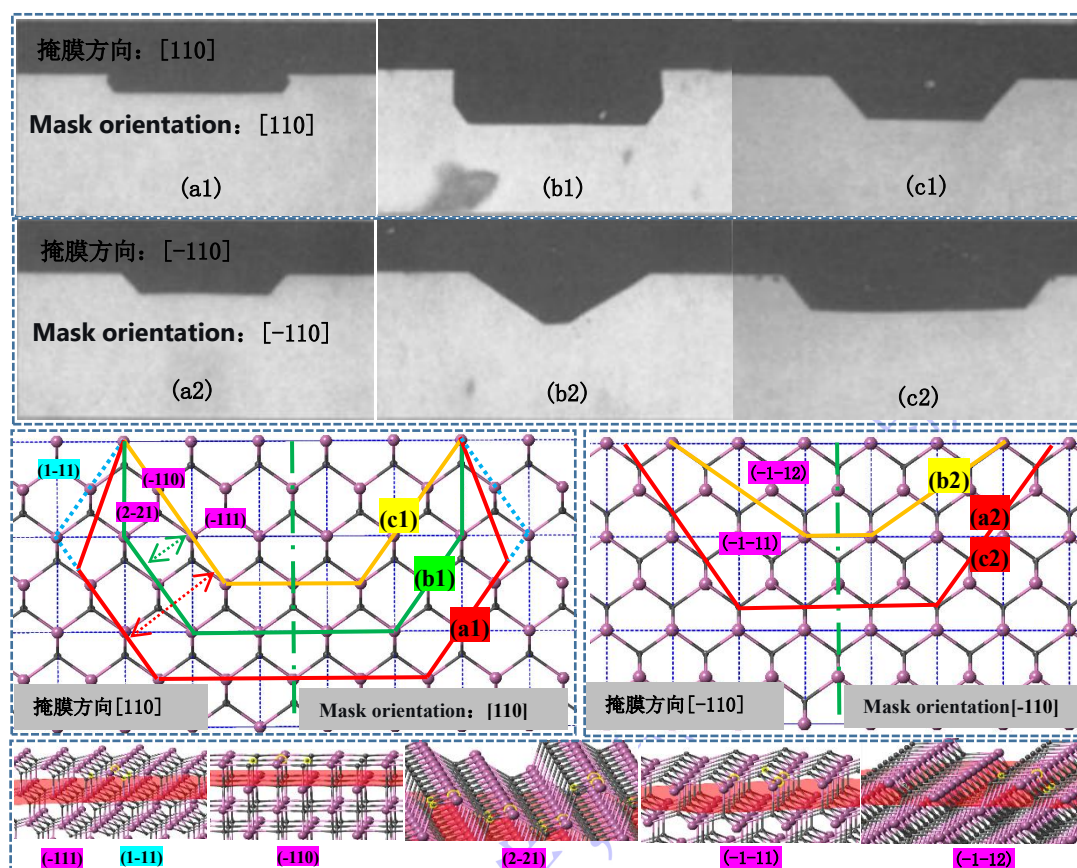


图 3 (001) InP 掩膜方向为[110]和[-110]时, 刻蚀 1 分钟后凹槽侧壁截面侧壁及对应的原子结构: (a)25℃ HBr: CH₃COOH=1: 1 刻蚀溶液; (b)25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液; (c)25℃ HBr 刻蚀溶液[14]。
Figure 3 Cross-sections of trench sidewalls on (001) InP and corresponding atomic structures after 1 min of etching with mask orientations along [110] or [-110]: (a) HBr:CH₃ COOH = 1:1 solution at 25 °C; (b) HCl:HNO₃ = 2:1 solution at 25 °C; (c) HBr solution at 25 °C[14]

由上图可知, (001)InP衬底采用凹槽掩膜刻蚀时, 掩膜方向相同但刻蚀溶液不同会呈现出不同的刻蚀侧壁。此外, 刻蚀溶液相同但掩膜方向不同时同样会呈现出不同侧壁。在25℃

HBr: CH₃COOH=1: 1刻蚀溶液中, [110]掩膜方向时, 其侧壁左右对称, 均由两个晶面内凹构成, 即: {221} 和 {111}; [-110]掩膜方向时, 两侧壁同样对称, 均为 {110}。25°C HCl: HNO₃=2:1刻蚀溶液中, [110]掩膜方向时, 其左右侧壁由垂直晶面 {110} 和倾斜晶面 {111} 构成; [-110]掩膜方向时, 两侧壁均为与衬底平面呈35°夹角的晶面 {112} 构成。25°C HBr刻蚀溶液中, [110] 掩膜方向和[-110]掩膜方向时的刻蚀侧壁相同, 均为 {111} 晶面。由此可见, 相比晶体硅等其它晶体材料, 作为第三代半导体的InP晶体的各向异性特征受刻蚀环境影响更加显著, 能够表现出更加丰富且对比鲜明的刻蚀结构, 可以满足不同类型芯片衬底和传感器制造需求。InP晶体的刻蚀各向异性虽然会受到刻蚀环境(如刻蚀剂种类、浓度、温度、pH值等)的调控而表现出不同的形貌特征, 但其根本来源仍取决于InP晶体自身的原子排列方式与化学键合结构的各向异性。因此, 要研究InP晶体各项异性刻蚀演化规律, 就要从其原子结构上需找规律, 明确刻蚀终止晶面包含原子类型特点。由上图不难发现, 虽然刻蚀溶液和掩膜方向不同, 但刻蚀终止面却相对稳定, 主要为 {111}、{110}、{221} 和 {112} 族晶面且刻蚀速率: $V_{\{112\}} > V_{\{221\}} > V_{\{110\}} > V_{P\{111\}} > V_{In\{111\}}$ 。根据Wulf-Jacodine刻蚀理论, 凹槽刻蚀终止面由刻蚀速率极小值晶面决定, 所以当现存刻蚀侧壁晶面速率极小值被周围晶面取代后, 该侧壁晶面将消失, 将出现新的侧壁^[20]。因此, 图3中刻蚀侧壁的演化过程为c1→b1→a1。

分析以上四组晶面的原子结构, (-111)和(1-11)为P {111} 晶面, 其基本结构为P表面原子化学键合三个In基底原子(P型三键结构); 而(-1-11)为In {111} 晶面, 其基本结构为In表面原子化学键合三个P基底原子(In型三键结构); P {111} 和In {111} 为同一晶面的正反面, 两者中P {111} 晶面活性相对较高, 刻蚀难度相对较低。(-110)和(2-21)晶面, 均只包含以上两类原子, 即: P型和In型三键结构, 但两者所含比例不同, (-110)晶面中P型和In型原子顺序排列各占50%, 而(2-21)晶面中P型原子占比为2/3。(-1-12)晶面, 包含P型三键结构和In型双键结构, 顺序排列且各占50%。根据以上四组晶面刻蚀速率关系, 可以推断: In型三键结构稳定性要大于P型三键结构, P型三键结构稳定性要大于In型双键结构等其它类型结构。

2. 蒙特卡罗刻蚀模型构建

2.1 磷化铟刻蚀衬底模型假设

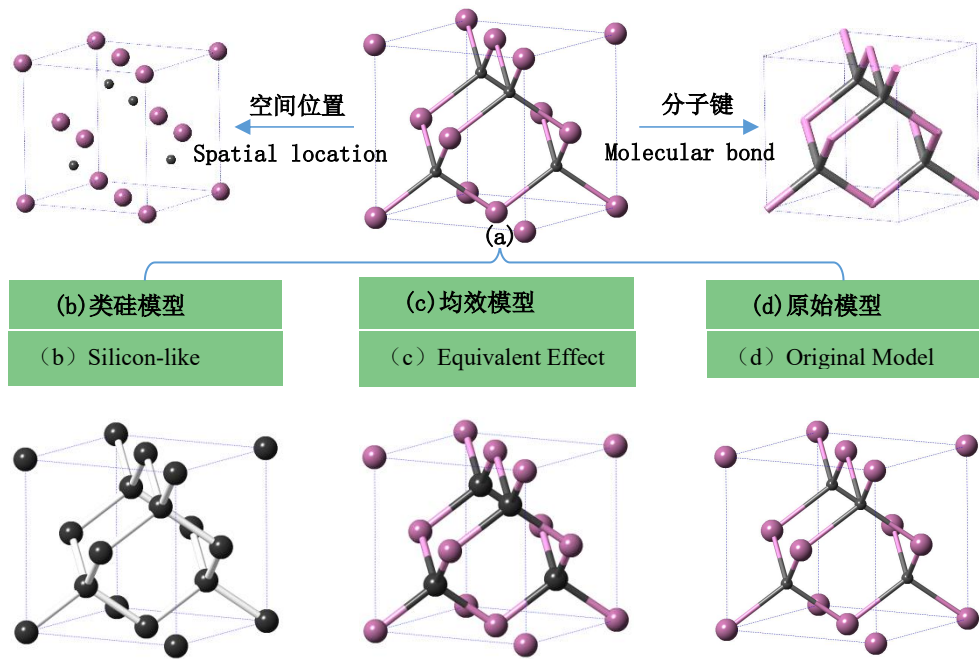


图 4 InP 分子空间特征(a)及三种刻蚀衬底模型假设: (b)类硅模型, (c)均效模型, (d)原始模型。

Figure 4 Spatial characteristics of InP molecules (a), and three assumed etching substrate models: (b) silicon-like model, (c) equivalent effect model, (d) original model.

蒙特卡罗刻蚀模型需构建微观原子移除概率与宏观晶面刻蚀速率的对应关系。为此,本研究针对磷化铟的刻蚀仿真提出三种不同的衬底模型假设,分别为类硅模型、均效模型和原始模型。三种模型均依据 InP 晶体金刚石结构的晶格常数构建空间坐标框架,对不同晶面上各原子的化学键结构类型进行预先标注,如图 4(a)所示。

其中,类硅模型忽略 In 原子与 P 原子的种类差异,不区分两种三键结构的稳定性差异,默认所有表面原子的移除概率仅由其配位类型决定,与原子种类无关,如图 4(b)所示;均效模型默认 In 原子和 P 原子尺寸相同且所有表面原子的移除概率由其配位类型决定,但区分同类原子和异类原子对表面原子刻蚀活性的不同影响,即具有相同化学键数量和类型的异类直接邻居结构,不论选定表面原子是 In 原子还是 P 原子,其刻蚀活性均相同,区别仅体现在同类间位邻居数量和类型上,如图 4(c)所示;原始模型则完整保留 In 原子与 P 原子的种类差异,针对每种原子的配位类型单独设置对应的原子移除概率参数,并考虑两类原子的尺寸差异对刻蚀稳定性的影响,完全还原磷化铟不同晶面的原子结构特征,如图 4(d)所示。由于晶面原子在刻蚀过程中脱离晶体表面需要跨越的能量势差与其邻居原子间键能关系密切相关,因此可以利用分子键能理论并根据其各类型邻居原子的数量来判断该原子在刻蚀反应中被移除的难易程度。事实上,只要将待刻蚀晶面上所有类型原子的移除概率分配恰当,就可以宏观上有效模拟晶面刻蚀速率和表面形貌。

(1)类硅模型衬底刻蚀准则

参考单晶硅四指数分类方法,本研究依据目标表面原子与其邻居原子之间的化学键关系,将待刻蚀原子的邻原子划分为直接邻居(m)和间位邻居(n);存在化学键缺失的称为表面邻居(S),不缺失的称为基底邻居(B),即表面原子配位类型为: (m_S, m_B, n_S, n_B) ,如图 5 所示^[21]。

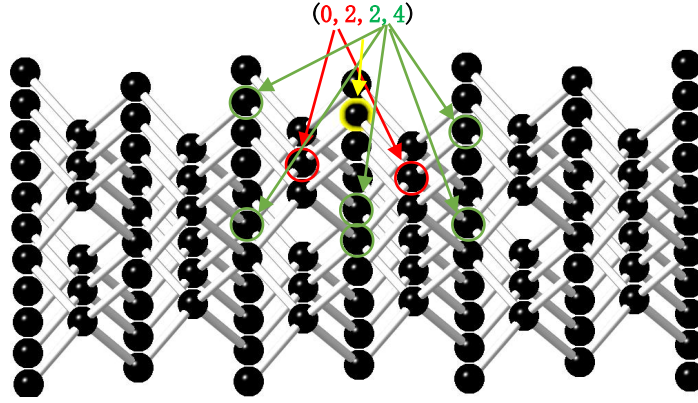


图 5 磷化铟类硅原子分类示意图

Figure 5 Schematic diagram of silicon-like atom classification

本研究结合目标原子类型以及与其邻居原子间的键能关系，定义磷化铟类硅模型衬底原子刻蚀概率方程为：

$$P(\text{InP}) \begin{cases} P(m_S, m_B, n_S, n_B) = P(m_S, m_B) \cdot P(n_S, n_B) \\ P(m_S, m_B) = (1 + e^{-\beta E_1}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_1 \cdot m_S + \varepsilon_2 \cdot m_B - E_1)}) \\ P(n_S, n_B) = (1 + e^{-\beta E_2}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_3 \cdot n_S + \varepsilon_4 \cdot n_B - E_2)}) \end{cases} \quad (2.1)$$

其中， $\beta = 1/K_B T$ ， $K_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}$ 为波尔兹曼常数， T 为绝对温度； ε_1 和 ε_2 分别为目标原子与其直接表面邻居、直接基底邻居之间的束缚能； ε_3 和 ε_4 分别为目标原子与其间位表面邻居、间位基底邻居之间的束缚能； E_1 和 E_2 分别为目标原子与其直接邻居和间位邻居之间的阈值能量；所有能量参数均通过焦耳(J)表示， $1\text{eV} \approx 1.602 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

该方程从能量角度将周围直接、间位表面和基底邻居原子联系起来判断选定原子的稳定程度并将其刻蚀反应表述为一个概率事件。在刻蚀条件确定的情况下，反映原子间能量关系的束缚能是定值，不同晶面表现出各向异性刻蚀特征根本原因是由其本身包含原子的类型及其比例造成的。但由于该模型默认 In 原子和 P 原子为同一类型原子，未考虑两种原子不同的化学活性与刻蚀反应特性差异，因此该模型无法体现磷化铟晶体实际的原子构成特点，也不能准确反映不同晶面因原子类型占比不同产生的刻蚀各向异性差异，对于磷化铟衬底刻蚀过程的仿真精度存在天然局限性。

(2) 均效模型衬底刻蚀准则

均效模型是在类硅模型基础上进一步区分 In 原子和 P 原子，并区分看待异类原子和同类原子对表面原子刻蚀活性的影响作用，其中：异类原子，是通过化学键与目标原子相连的直接邻居，In 原子和 P 原子彼此互为直接邻居且两者拥有相同的分子键能；同类原子，是通过直接邻居原子与目标原子相连的间位邻居，In 原子和 P 原子的间位邻居均为自身同类原子但拥有不同的分子键能。由此，本研究提出磷化铟均效分类模型： $\text{In}_-(m_S, m_B, n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}})$ ， $\text{P}_-(m_S, m_B, n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}})$ ，其中 InS 表示表面邻居原子为 In 原子， InB 表示基底邻居原子为 In 原子； PS 表示表面邻居原子为 P 原子， PB 表示基底邻居原子为 P 原子，如图 6 所示。

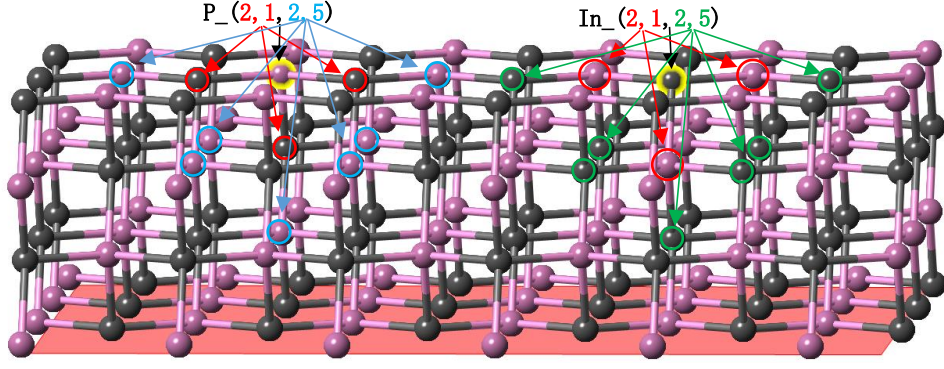


图 6 磷化铟双原子分类示意图

Figure 6 Schematic diagram of InP two-atom classification

本研究根据异类原子和同类原子对目标原子的不同影响作用，定义磷化铟均效模型衬底原子刻蚀概率方程为：

$$P(\text{InP}) \begin{cases} P(\text{In}) = P(m_S, m_B, n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) = P(m_S, m_B) \cdot P(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) \\ P(\text{P}) = P(m_S, m_B, n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) = P(m_S, m_B) \cdot P(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) \\ P(m_S, m_B) = (1 + e^{-\beta E_1}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_1 \cdot m_S + \varepsilon_2 \cdot m_B - E_1)}) \\ P(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{In2}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{In3}} \cdot n_{\text{InS}} + \varepsilon_{\text{In4}} \cdot n_{\text{InB}} - E_{\text{In2}})}) \\ P(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{P2}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{P3}} \cdot n_{\text{PS}} + \varepsilon_{\text{P4}} \cdot n_{\text{PB}} - E_{\text{P2}})}) \end{cases} \quad (2.2)$$

其中， ε_{In3} 和 ε_{In4} 分别为目标 In 原子与其间位表面邻居、间位基底邻居之间的束缚能； E_{In2} 为目标 In 原子与其间位邻居之间的阈值能量； ε_{P3} 和 ε_{P4} 分别为目标 P 原子与其间位表面邻居、间位基底邻居之间的束缚能； E_{P2} 为目标 P 原子与其间位邻居之间的阈值能量，其余参数含义见公式(2.1)。该模型通过对不同种类原子的邻居作用分别加权计算，既简化了实际刻蚀中复杂的原子相互作用，又保留了磷化铟二元原子体系的结构差异，能够更贴合磷化铟实际刻蚀的原子作用过程，同时避免了全原子精细建模带来的过高计算量。

(3)原始模型衬底刻蚀准则

原始模型是在继承均效模型和原子分类方法的基础上，充分考虑 In 原子和 P 原子的类型、尺寸、空间位置、微观原子力等因素对刻蚀稳定性的影响，并针对 In 原子和 P 原子移除概率函数分别配置相应的能量参数，能够完全还原磷化铟晶面的原子结构特征。本研究提出磷化铟原始模型分类方法： $\text{In}_-(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}, n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}})$ ， $\text{P}_-(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}, n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}})$ ，其判定方法与均效模型相同，只是归属不同的刻蚀概率方程。本研究定义磷化铟原始模型衬底原子刻蚀概率方程为：

$$P(\text{InP}) \begin{cases} P(\text{In}) = \begin{cases} P(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}, n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) = U_{\text{In}} \cdot P(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}) \cdot P(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) \\ P(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{In1}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{In1}} \cdot m_{\text{PS}} + \varepsilon_{\text{In2}} \cdot m_{\text{PB}} - E_{\text{In1}})}) \\ P(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{In2}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{In3}} \cdot n_{\text{InS}} + \varepsilon_{\text{In4}} \cdot n_{\text{InB}} - E_{\text{In2}})}) \end{cases} \\ P(\text{P}) = \begin{cases} P(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}, n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) = U_{\text{P}} \cdot P(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}) \cdot P(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) \\ P(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{P1}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{P1}} \cdot m_{\text{InS}} + \varepsilon_{\text{P2}} \cdot m_{\text{InB}} - E_{\text{P1}})}) \\ P(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) = (1 + e^{-\beta E_{\text{P2}}}) / (1 + e^{\beta(\varepsilon_{\text{P3}} \cdot n_{\text{PS}} + \varepsilon_{\text{P4}} \cdot n_{\text{PB}} - E_{\text{P2}})}) \end{cases} \end{cases} \quad (2.3)$$

其中, ε_{In1} 和 ε_{In2} 分别为目标 In 原子与其直接表面邻居、直接基底邻居之间的束缚能; E_{In1} 为目标 In 原子与其直接邻居之间的阈值能量; U_{In} 为外部刻蚀环境和自身原子特性对 In 原子刻蚀概率影响的指前因子。 ε_{P1} 和 ε_{P2} 分别为目标 P 原子与其直接表面邻居、直接基底邻居之间的束缚能; E_{P1} 分别为目标 P 原子与其直接邻居之间的阈值能量; U_{P} 为外部刻蚀环境和自身原子特性对 P 原子刻蚀概率影响的指前因子, 其余参数含义见公式(2.1)和公式(2.2)。该模型最接近 InP 晶体的真实原子结构, 能够充分表达 InP 晶体的结构特点和晶面间的结构异性, 同时模型也相对复杂, 需要花费更多的计算时间。

综上, 通过以上三类模型和对应的刻蚀方程已经建立起 InP 晶面宏观刻蚀速率和微观原子刻蚀概率之间关系的桥梁, 只要能够明确各个方程中能量参数的数值, 就能够获得任意原子在所在晶面的刻蚀概率, 最终实现对晶面刻蚀速率和形貌的模拟。

2.2 进化算法模型

(1) 个体适应度函数和终止条件

为了构建进化蒙特卡罗(MC)刻蚀仿真模型, 本研究对 25℃, HBr : CH₃COOH=1 : 1 溶液环境下 InP 衬底刻蚀进行结构仿真。本研究选取四个典型晶面: (100), (110), (111), (211) 作为模拟对象, 其中(100)晶面为速率校准晶面, 其余三个晶面为模拟速率晶面, 并通过进化算法自动调整各能量参数以拟合 MC 模型和实验数据, 即: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, E_1, E_2 \rightarrow P \rightarrow \text{MC}$ 模拟程序 $\rightarrow v_i, v_{\text{MC}(i)}$ 。以上晶面中实验速率和 MC 速率模拟值分别用 v_i 和 $v_{\text{MC}(i)}$ 表示, 其中 $i=1, 2, 3$; 则个体适应度函数可以表示为:

$$\begin{cases} \min & f_{\text{sum}} = \sum f_1 + f_2 + f_3 \\ & f_i = |v_i - v_{\text{MC}(i)}| \\ & i = 1, 2, 3 \end{cases} \quad (2.4)$$

即寻求实验刻蚀速率和 MC 刻蚀速率模拟值误差总和的最小值, f_{sum} 值越小, 说明模拟结果越接近实验值。

进化终止条件设定为:

$$\begin{cases} \eta = \frac{f_{\text{sum}}}{v_{\text{sum}}} \leq K \\ v_{\text{sum}} = \sum v_{e(1)} + v_{e(2)} + v_{e(3)} \end{cases} \quad (2.5)$$

即 MC 刻蚀速率模拟值误差总和与实验速率总和误差比 η 小于等于 $K \in [0,1]$ 时, 终止进化完成模拟运算, 本研究 K 取值 0.06, 图 7 为 InP-EMC 刻蚀仿真模型工艺流程。

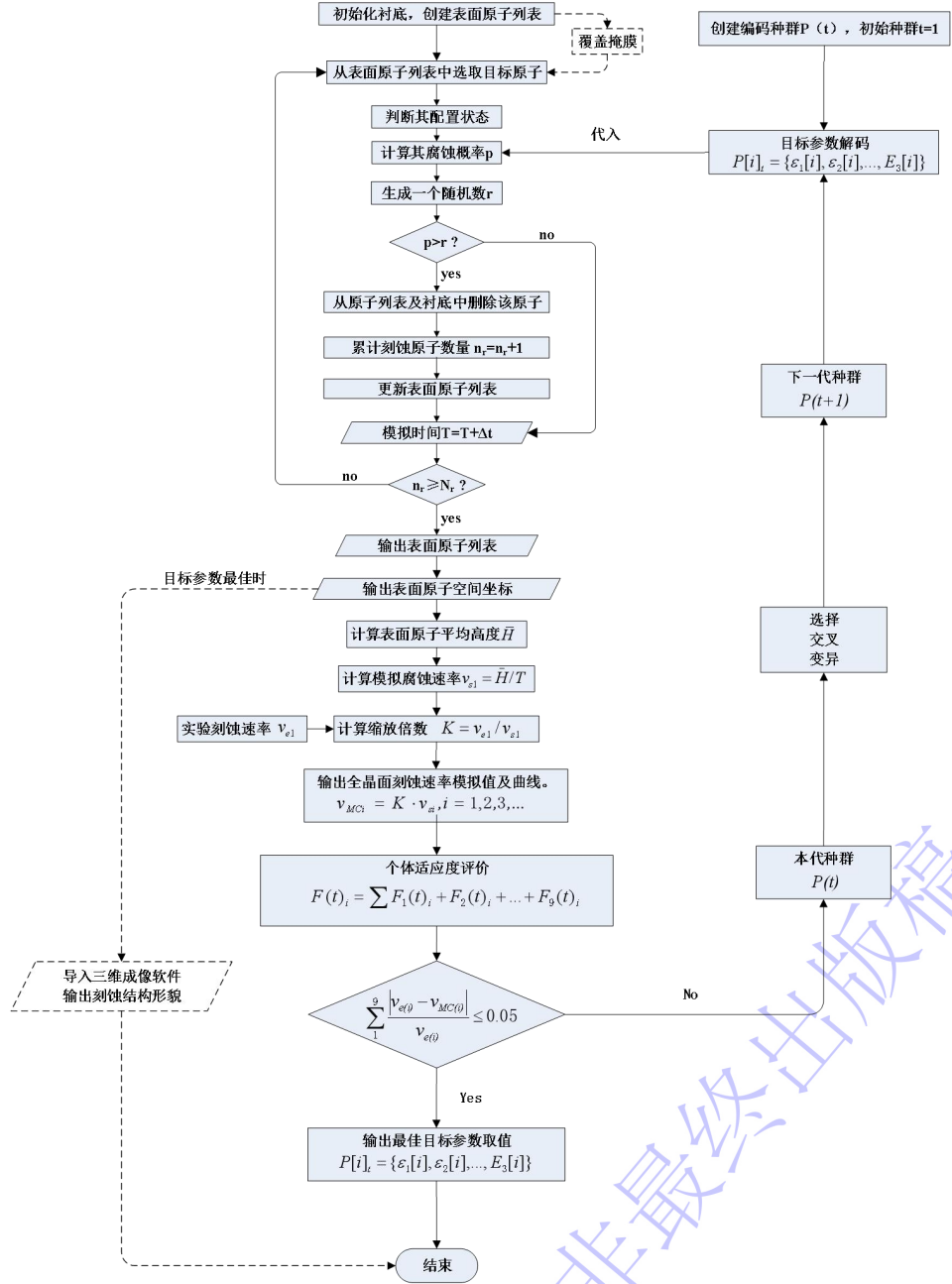


图 7 InP-EMC 刻蚀工艺仿真模型流程图

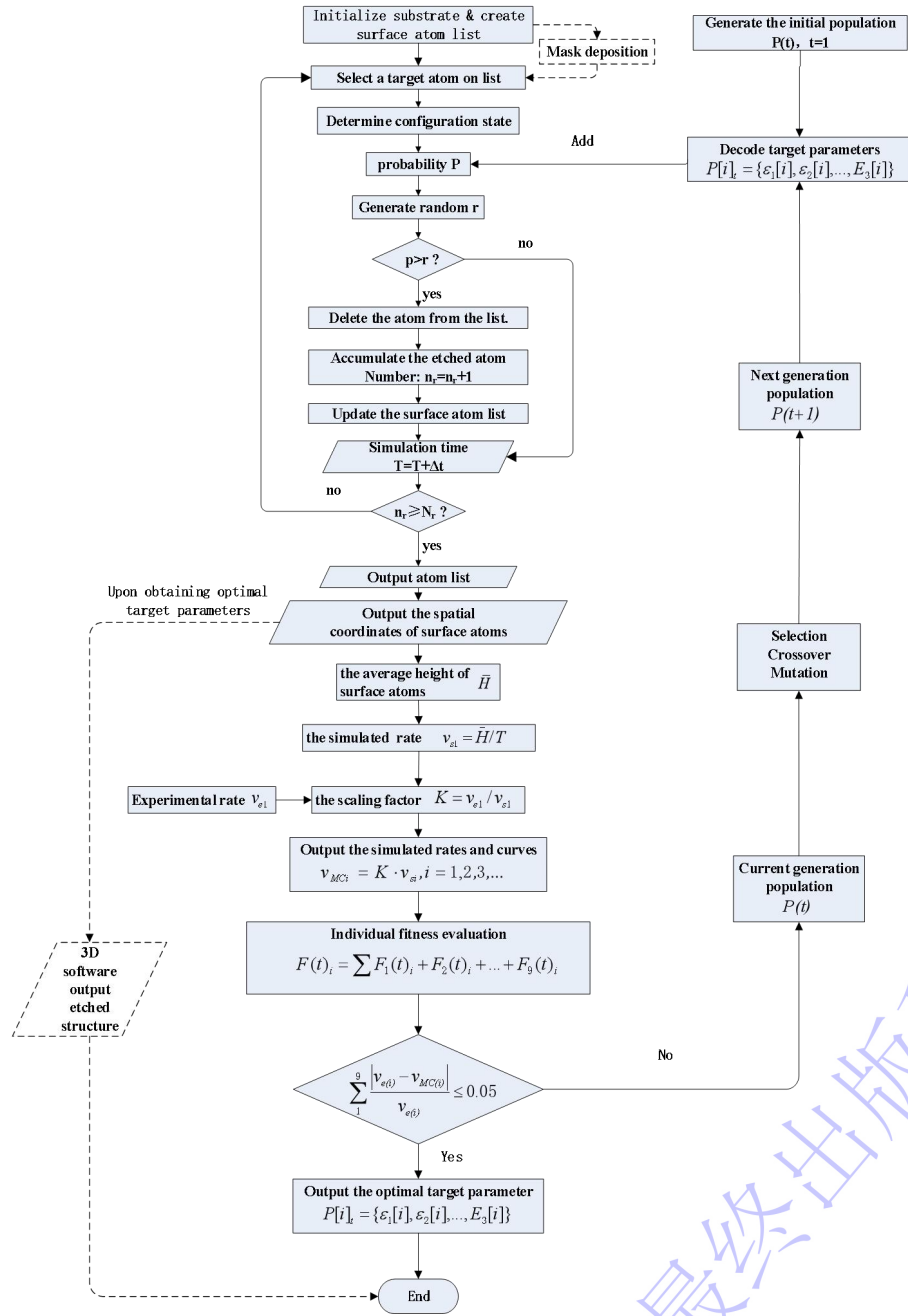


Figure 7 The InP-EMC etching process model flowchart

(2)生成进化种群

根据图 7 所示 InP-EMC 刻蚀工艺仿真模型流程, 建立目标优化参数 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, E_1, E_2$ 的遗传进化种群 $P(t) = \{P[1], P[2], \dots, P[30]\}^T$, 然后通过适应度评价准则(式 2.4)对刻蚀概率函数参数(式 2.1~2.3)执行进化选择, 直到进化结果符合终止条件(式 2.5)。

1)二进制编码:

二进制编码符号串(0/1 字符串)的长度 l 与求解精度相关, 可以通过改变编码的长度来协调搜索精度和计算效率之间的关系。当目标参数的取值范围为 $[Umin, Umax]$ 时, 存在 2^l 种数值, 此时编码精度为:

$$\delta = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{2^l - 1} \quad (2.6)$$

当个体编码为: $X = b_l b_{l-1} b_{l-2} \cdots b_2 b_1$ 时, 该个体对应的解码公式为:

$$x = U_{\min} + \left(\sum_{i=1}^l b_i \cdot 2^{i-1} \right) \cdot \frac{U_{\max} - U_{\min}}{2^l - 1} \quad (2.7)$$

2)个体适应度评价

本研究进化算法最优化问题定义为求个体适应度函数的全局最大值问题。个体评价函数值 F 为:

$$F = \begin{cases} f + C_{\min} & \text{if: } f + C_{\min} > 0 \\ 0 & \text{if: } f + C_{\min} \leq 0 \end{cases} \quad (2.8)$$

式中, $C_{\min}$ 是一个相对较小实数。

3)选择交叉变异

选择算子的选择依据是个体适应度大小, 适应度越高, 被选中的可能性越大。当群体大小为 M , 个体 i 的适应度为 F_i , 则个体 i 被选中的概率 p_i 为:

$$p_i = F_i / \sum_{i=1}^M F_i \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (2.9)$$

此外, 交叉运算是将对两个相互配对的染色体按某种方式相互交换其部分基因, 从而形成两个新个体。而变异算子主要是改善遗传算法的局部搜索能力; 二是维持群体的多样性, 防止出现早熟现象。本研究二进制编码变异采用基本位变异, 即对指定基因座上的基因值作取反运算: $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 0$ 。

4)设定种群进化参数

本研究设定种群进化参数如下:

群体大小	编码长度	束缚能	阈值能	交叉概率	变异概率
M: 30	l : 10	$\varepsilon \in [0, 1]$	$E \in [0.5, 2]$	pc: 0.5	pm: 0.001

5)建立进化种群:

$$\begin{cases} P(t) = \{P[1], P[2], \dots, P[30]\}^T \\ P[i]_t = \{\varepsilon_1[i], \varepsilon_2[i], \varepsilon_3[i], \varepsilon_4[i], E_1[i], E_2[i]\} \\ t = 1, t = t + 1; \\ i = 1, 2, \dots, 30; \end{cases} \quad (2.10)$$

其中, $P(t)$ 为进化至第 t 代时的种群; $P[i]_t$ 为第 t 代种群中编号为 i 的个体; $\varepsilon_1[i], \dots, E_2[i]$ 为个体 $P[i]_t$ 包含的各元素的 0/1 基因编码序列, 初始进化种群为:

$$P(1) = \begin{bmatrix} P[1]_1 \\ P[2]_1 \\ \vdots \\ P[30]_1 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1[1], \varepsilon_2[1], \dots, E_1[1], E_2[1] \\ \varepsilon_1[2], \varepsilon_2[2], \dots, E_1[2], E_2[2] \\ \vdots \\ \varepsilon_1[30], \varepsilon_2[30], \dots, E_1[30], E_2[30] \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

每一代进化完毕后, 需要对种群个体包含的各元素进行解码, 并代入 $P(\ln P)$ 函数运算获得此时该个体产生的各晶面刻蚀速率, 然后通过个体适应度评价优选出适应度值最大的个体, 即当前代最佳个体:

$$\begin{cases} \max \{ F(t)_1, F(t)_2, F(t)_3, \dots, F(t)_{30} \} \\ F(t)_i = \sum F_1(t)_i + F_2(t)_i + F_3(t)_i \\ i = 1, 2, 3, \dots, 30 \end{cases} \quad (2.12)$$

式中, $F(t)_i$ 为 t 代个体 i 的适应度值, $F_1(t)_i, F_2(t)_i, F_3(t)_i$ 为 3 个模拟晶面适应度值。为了确保群体中的最佳个体不被遗传算子意外破坏, 本文采取最佳个体保留策略, 方法如下:

$$\begin{cases} P_t^* = P^*(t), & t = 1 \\ P_{t+1}^* = \max(P_t^*, P^*(t+1)), & t \geq 1 \end{cases} \quad (2.13)$$

式中, P_t^* 是第 t 代最佳个体, $P^*(t)$ 是第 t 代适应度最高的个体。

图 8 所示为 25°C HBr:CH₃COOH=1:1 刻蚀环境下, 三类优化模型进化至终止时的种群适应度变化曲线图。

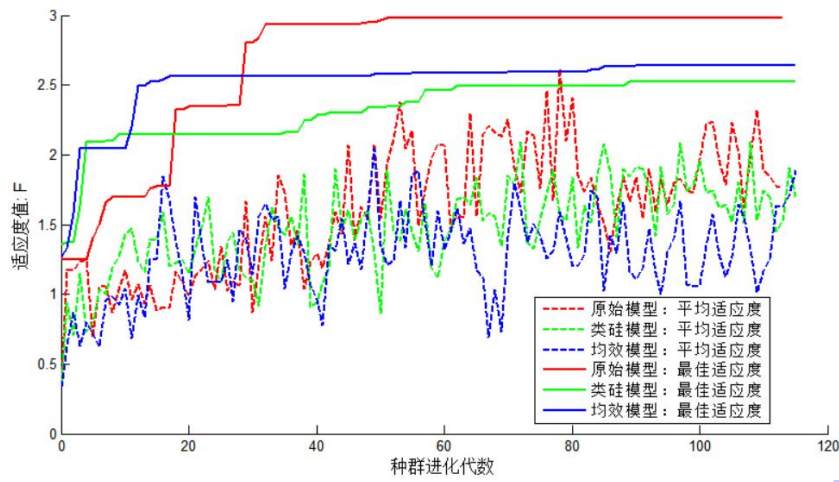


图 8 EMC 刻蚀仿真模型采用不同刻蚀准则时的遗传进化历程

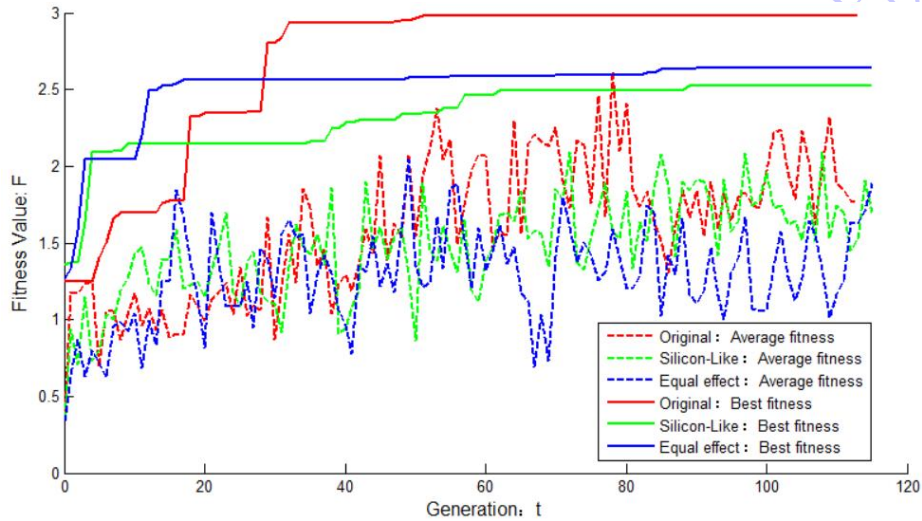


Figure 8 Genetic evolutionary process of the EMC etching simulation model under different etching criteria

根据图 8 可知, 上述三类优化模型在第一代进化种群中, 个体平均适应度值均较低, 最佳适应度值集中在 1.25 左右。随着进化进程推进, 三类模型的平均适应度值均呈波动上升趋势, 并各自在特定数值附近维持大幅震荡; 但三者的最佳适应度值均实现了快速提升。其

中，类硅模型与均效模型的最佳适应度值上升速度最快，在第五代时即突破 2.0，随后呈阶梯式上升，最终分别稳定在 2.3 和 2.5 附近，但至 115 代时仍未满足进化终止条件。相比之下，原始模型前期虽也呈阶跃式上升，但速度最慢，到 35 代时达到 2.9 左右，超过前两类模型，此后缓慢增长至 3.0，于 115 代时达到进化终止条件。由此可见，原始模型能够快速筛选出最优个体，并推动种群朝着适应度函数要求的方向高效进化。此外，其平均适应度值的大幅震荡上升表明，种群在每一代进化中既保留了上一代的优秀个体，又通过持续变异产生大量新个体，从而维持了群体多样性并避免了早熟现象。遗传进化达到终止条件后，程序会自动终止并输出刻蚀概率函数参数最佳取值和校核晶面刻蚀速率模拟值，此时仿真刻蚀速率平均误差在 10% 以内。遗传进化终止时目标优化参数和校核晶面模拟速率的输出结果见表 2。

表 2 EMC 刻蚀优化模型遗传进化输出结果

单位: μm

晶面指数	(100)			(110)			(111)			(211)		
实验速率	7.9			0.40			0.35			3.50		
模型类型	类硅	均效	原始	类硅	均效	原始	类硅	均效	原始	类硅	均效	原始
模拟速率	7.90	7.90	7.90	0.30	0.35	0.40	0.00	0.10	0.33	2.80	3.10	3.50

Table 2: Genetic Evolution Output Results of the EMC Etching Optimization Model

Unit: μm

Crystal Plane	(100)			(110)			(111)			(211)		
Experimental Rate	7.9			0.40			0.35			3.50		
Models	Si-Like	Eq-Effect	Original	Si-Like	Eq-Effect	Original	Si-Like	Eq-Effect	Original	Si-Like	Eq-Effect	Original
Simulation Rate	7.90	7.90	7.90	0.30	0.35	0.40	0.00	0.10	0.33	2.80	3.10	3.50

图 9 为 25°C ， $\text{HBr}:\text{CH}_3\text{COOH}=1:1$ 溶液环境下，原始模型中 In 原子的直接邻居 $\text{In}_{(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}})}$ 和间接邻居 $\text{In}_{(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}})}$ 以及 P 原子的直接邻居 $\text{P}_{(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}})}$ 和间接邻居 $\text{P}_{(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}})}$ 各自对刻蚀概率 P 的影响作用。由图可见，邻居原子类型分布于蓝色区域时，具有低移除概率；分布在红色区域时，具有高移除概率；分布在中间过渡带时，具有中等移除概率。由于刻蚀概率函数(2.3)中， $P(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}})$ 和 $P(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}})$ 必须共同作用才能判断 In 原子刻蚀概率且服从逻辑运算中的“与”关系，即：(1)两者均为高移除概率时， P 为高；(2)两者若存在中移除概率或低移除概率时， P 为中或低移除概率；同理， $P(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}})$ 和 $P(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}})$ 也符合同样规则，因此根据邻居类型数量计算公式：

$$\begin{cases} \text{In: } N(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}, n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) = N(m_{\text{PS}}, m_{\text{PB}}) \cdot N(n_{\text{InS}}, n_{\text{InB}}) \\ \text{P: } N(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}, n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) = N(m_{\text{InS}}, m_{\text{InB}}) \cdot N(n_{\text{PS}}, n_{\text{PB}}) \end{cases} \quad (2.14)$$

计算获得 InP 晶体中 In 原子和 P 原子表面原子类型均为 1170 种(15×78)，其中 In 原子具有高移除概率的类型有 288 种(6×48)，具有中等或者低移除概率的配位类型有 882 种；P 原子具有高移除概率的类型有 342 种(6×57)，具有中等或者低移除概率的配位类型有 828 种。从统计概率上分析可知，P 原子相比 In 原子在刻蚀反应中更容易被移除。

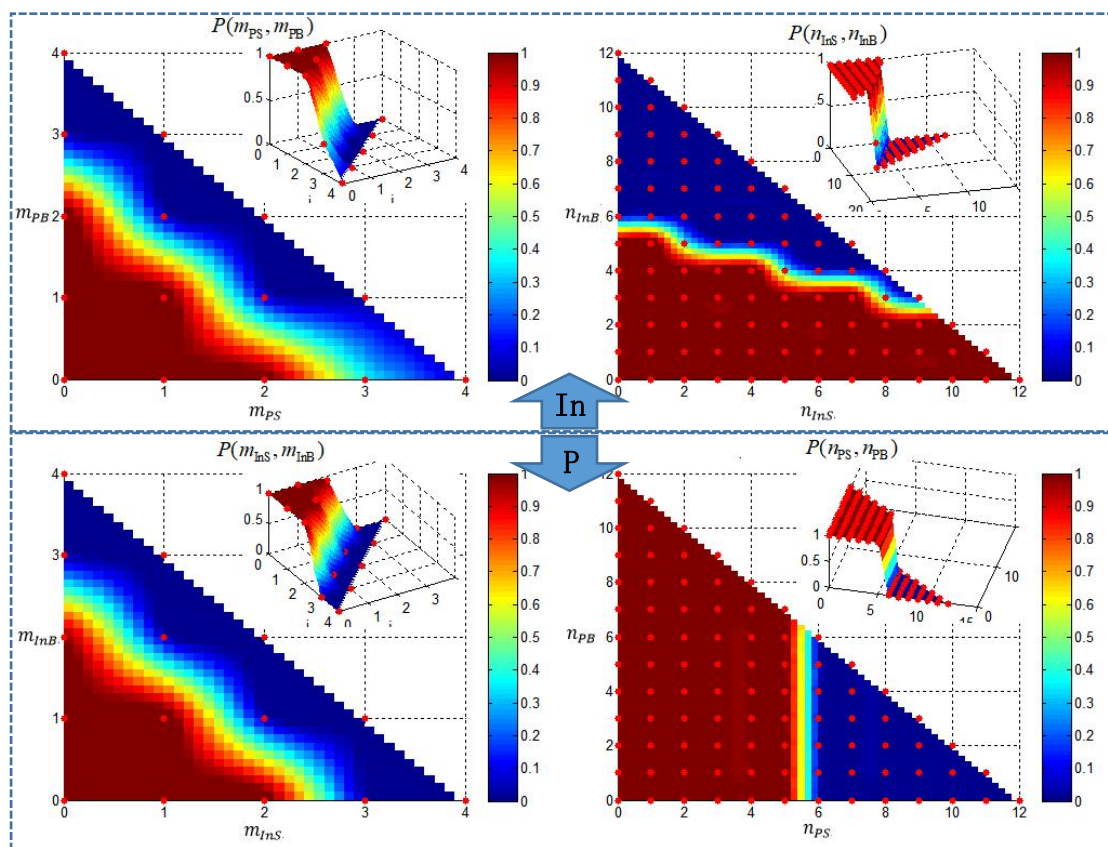


图9 目标原子移除概率 P 与其邻居原子 $In_ (m_{PS}, m_{PB})$ 、 $In_ (n_{InS}, n_{InB})$ 、 $P_ (m_{InS}, m_{InB})$ 、 $P_ (n_{PS}, n_{PB})$ 间的对应关系

Figure 9 Relationship between the removal probability P of the target atom and its neighboring atoms: $In_ (m_{PS}, m_{PB})$ 、 $In_ (n_{InS}, n_{InB})$ 、 $P_ (m_{InS}, m_{InB})$ 、 $P_ (n_{PS}, n_{PB})$

3 EMC 仿真分析

3.1 EMC 3D 刻蚀形貌分析

1) 掩膜刻蚀仿真

理论上,本研究构建的 InP-EMC 刻蚀仿真模型具备在任意刻蚀条件下,对不同晶面衬底与任意掩膜形状的刻蚀模拟能力,使用前仅需明确(100)、(110)、(111)和(211)晶面在该刻蚀条件下的实验刻蚀速率即可。

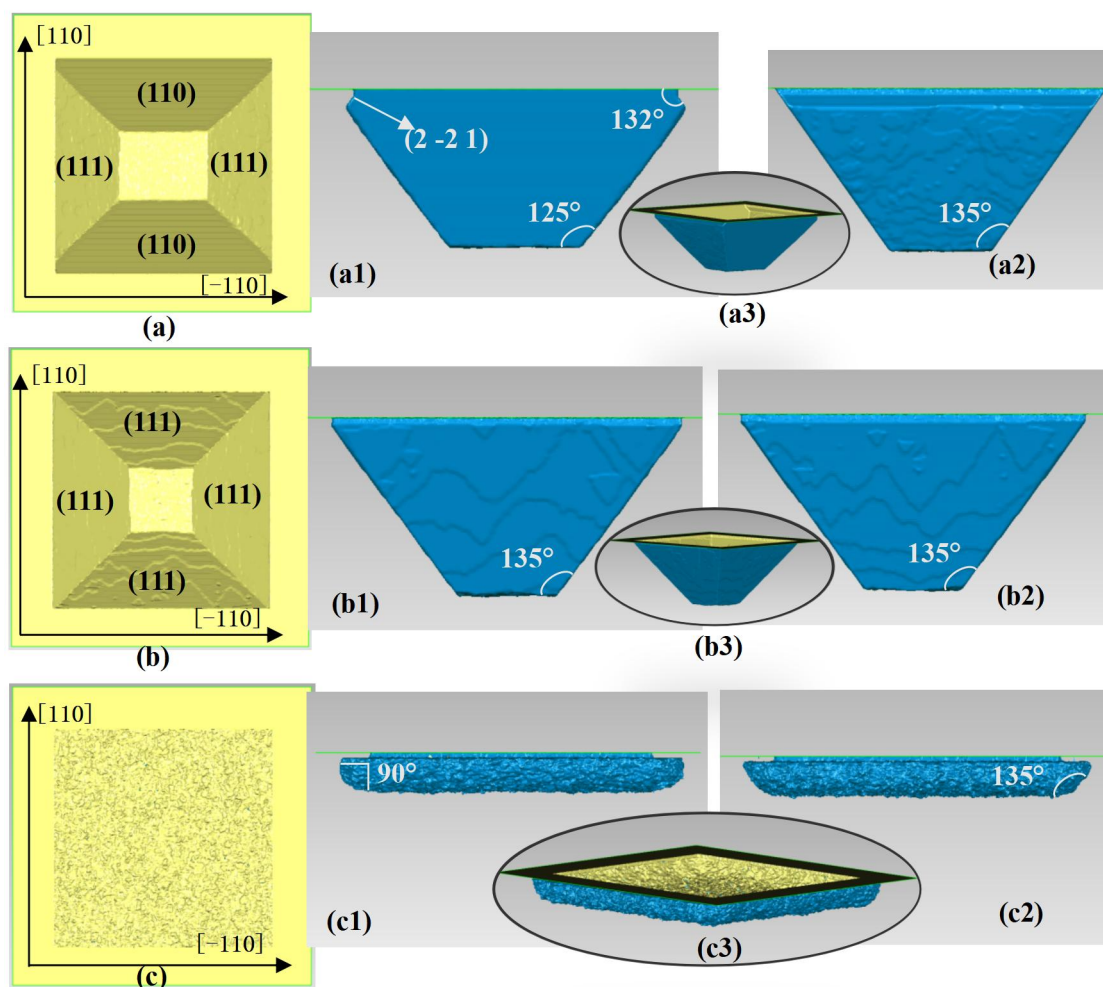


图 10 InP-EMC 仿真模型对图 3(a)25℃, HBr : CH₃COOH=1 : 1 溶液环境下掩膜刻蚀结果仿真: (a)原始模型; (b)类硅模型; (c)均效模型。

Figure 10 Simulation results of the InP-EMC model for square concave mask etching under the 25℃ HBr:CH₃COOH = 1:1 solution: (a) Original model; (b) Silicon-like model; (c) equivalent effect model.

上图展示了 25℃、HBr:CH₃ COOH=1:1 溶液条件下, 三类模型针对(100)衬底正方形凹膜的刻蚀模拟结果: 图 10(a)为原始模型的仿真结果, 当掩膜边界沿[110]晶向时, 侧壁由(2-21)和(111)晶面组成; 沿[-110]晶向时, 侧壁则仅由(110)晶面构成, 并且晶面的刻蚀微观表面形貌也成功的展示出来。对比图 3(a)的实验刻蚀结果, 刻蚀侧壁晶面和角度完全一致, 验证了该仿真模型的准确性与可靠性; 图 10(b)为类硅模型的仿真结果, 掩膜边界沿[110]和沿[-110]晶向时, 侧壁均为(111)晶面, 刻蚀侧壁面组成与实验结果存在显著差异; 图 10(c)为均效模型的仿真结果, 掩膜边界沿[110]晶向时, 侧壁垂直于晶面, 为(100)晶面; 掩膜边界沿[-110]晶向时, 侧壁为(111)晶面; 刻蚀后的各侧壁面形貌极为粗糙, 与实验结果同样存在明显差异。由此可见, 以上三类模型中, 只有原始模型具有较高的仿真精度。

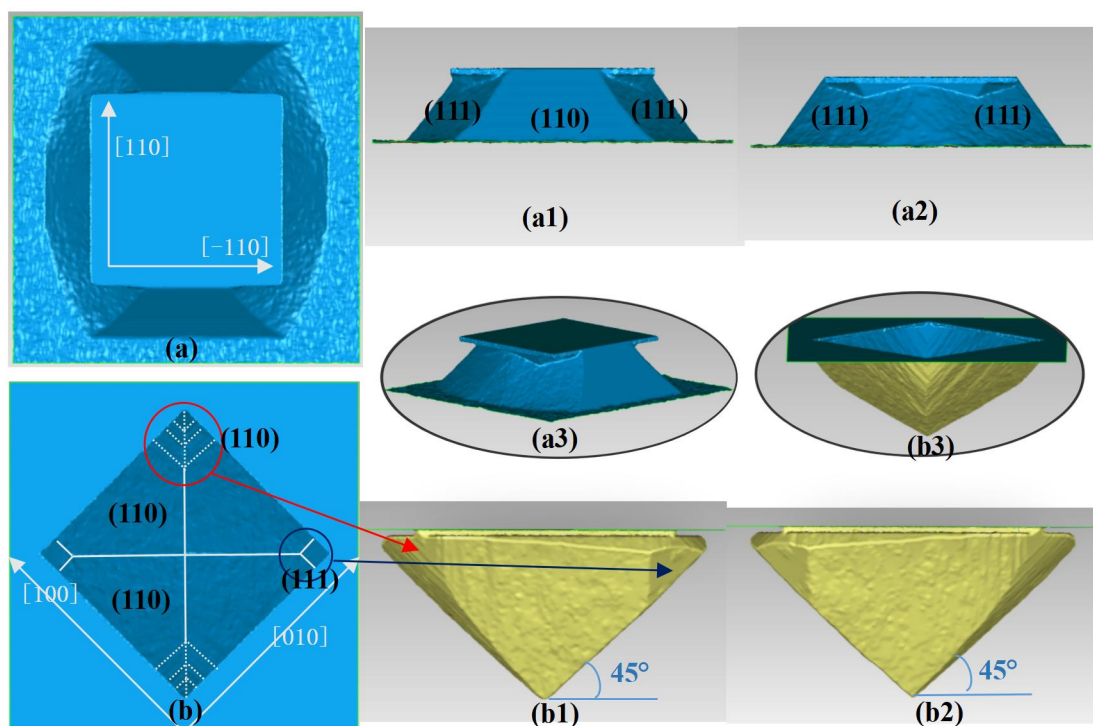


图 11 原始模型对 25℃, HBr: CH₃COOH=1:1 溶液环境下正方形凸膜和菱形凹膜刻蚀仿真结果

Figure 11 Simulation results of etching processes for square convex mask and diamond-shaped concave mask using the original model under the 25℃ HBr:CH₃COOH = 1:1 solution.

上图展示了 25℃、HBr:CH₃ COOH=1:1 溶液条件下, 原始模型针对正方形凸膜和菱形凹膜刻蚀仿真结果。图 11(a)为正方形凸膜刻蚀仿真结果, 其蚀刻侧壁由六个晶面构成: 当掩模边缘沿[110]方向时, 侧壁包含(111)和(110)晶面, 如图 11(a1)所示; 当掩模边缘沿[-110]方向时, 侧壁仅包含(111)晶面, 如图 11(a2)所示。图 11(b)为菱形凹膜刻蚀仿真结果, 其侧壁晶面均为(110)且在边角处呈现两类小侧壁, 分别为密集的(110)晶面和单一的(111)晶面, 如图 11(b1-b2)所示。以上仿真结果可以看出, 原始模型不仅能复现宏观结构和反映表面形貌状态, 还能精准呈现拐角处侧壁交汇区域的削角特征, 这些进一步证明了该模型对复杂三维刻蚀形貌的预测能力。

2)半球刻蚀仿真

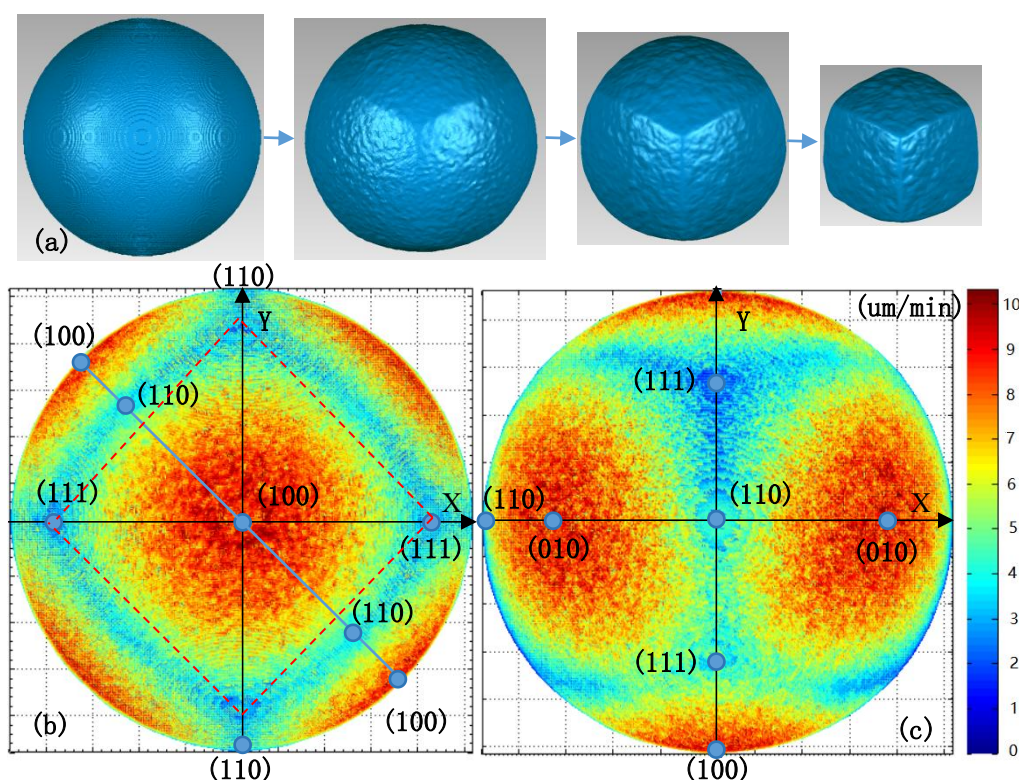


图 12 25℃, HBr:CH₃COOH=1:1 溶液环境下, (a)InP 晶体球不同阶段刻蚀结果; (b)中心轴为[100]半球晶面刻蚀速率分布图; (c)中心轴为[110]半球晶面刻蚀速率分布图。

Figure 12 Etching results of an InP sphere under 25 ° C HBr:CH₃COOH = 1:1 solution: (a) etching results at different stages; (b) etching rate distribution map of hemispherical planes with the [100] central axis; (c) etching rate distribution map of hemispherical planes with the [110] central axis

基于蒙特卡罗刻蚀仿真方法(原始模型)构建 InP 晶体球刻蚀衬底模型, 直径为 250 个晶胞尺寸, 表面无掩膜。12(a)所示为 25℃, HBr:CH₃COOH=1:1 溶液环境下, 四个刻蚀阶段的刻蚀仿真结果; 如图 12(b-c)所示为基于晶体球刻蚀前后的深度差, 获得中心轴[100]和[110]时半球晶面刻蚀速率分布图。分析图 12(a)中各阶段刻蚀结果可知, 经过一段时间刻蚀后晶体球形成了较为规则的四面体, 结合图 12(b-c)可知, 四个面均为(100)。分析图 12(b-c)可知, 中心轴[100]时, InP 刻蚀速率分布呈现四次中心对称, 最大速率晶面主要分布在轴心和坐标轴顶点处, 即晶面(100), 约为 8.5 μm/min; 最小刻蚀速率主要集中在虚线四边形顶点附近, 即晶面(111), 约为 2.3 μm/min。中心轴[110]时, InP 刻蚀速率分布呈现 Y 轴对称, 最大速率晶面主要分布在轴线两侧和 Y 轴顶点处, 即晶面(100); 最小刻蚀速率主要集中在 Y 轴前后段, 即晶面(111)。也就是说, 基于 InP-EMC 方法构建的各向异性湿法刻蚀三维形貌仿真模型, 可以通过四个样本晶面刻蚀速率并利用种群进化自动优化能量参数, 使仿真刻蚀速率逼近实验值, 实现了利用对 InP 全部晶面刻蚀速率和任意掩膜下刻蚀结构和形貌的仿真模拟。

下表 3 所示为部分典型晶面的仿真速率与实验数据对比, 最大误差不超过 8%, 仿真精度较高。由于蒙特卡罗刻蚀仿真方法构建时, 原子键能仅考虑最近邻, 忽略晶格弛豫; 活化能采用线性经验公式且拟合参数不唯一; 忽略溶液浓度梯度与产物扩散限制; 表面活性剂吸附作用被简化等原因会导致模型无法完全复现实测速率。当然, 为了进一步提高仿真精度, 可以适当增加样本晶面数量, 但会极大增加建模工作量和牺牲后续仿真计算效率。

表 3 25℃, HBr:CH₃COOH=1:1 溶液中典型晶面的仿真速率与实验数据对比(μm/min)

典型晶面	(100)	(110)	(111)	(211)	(221)	(411)	(310)
试验速率 V_s	7.90	0.400	0.350	3.500	3.45	6.65	5.35
模拟速率 V_m	7.20	0.401	0.333	3.500	3.65	6.15	4.98
相对误差	0.00%	2.50%	4.86%	0.00%	5.78%	7.82%	6.92%

Table 3. Comparison of simulated and experimental rates of crystal planes in a 25 °C HBr:CH₃COOH = 1:1 solution (μm/min).

Crystal Plane	(100)	(110)	(111)	(211)	(221)	(411)	(310)
Experimental rate V_s	7.90	0.400	0.350	3.500	3.45	6.65	5.35
Simulated rate V_m	7.20	0.401	0.333	3.500	3.65	6.15	4.98
Relative error	0.00%	2.50%	4.86%	0.00%	5.78%	7.82%	6.92%

3) EMC 刻蚀模型普适性验证

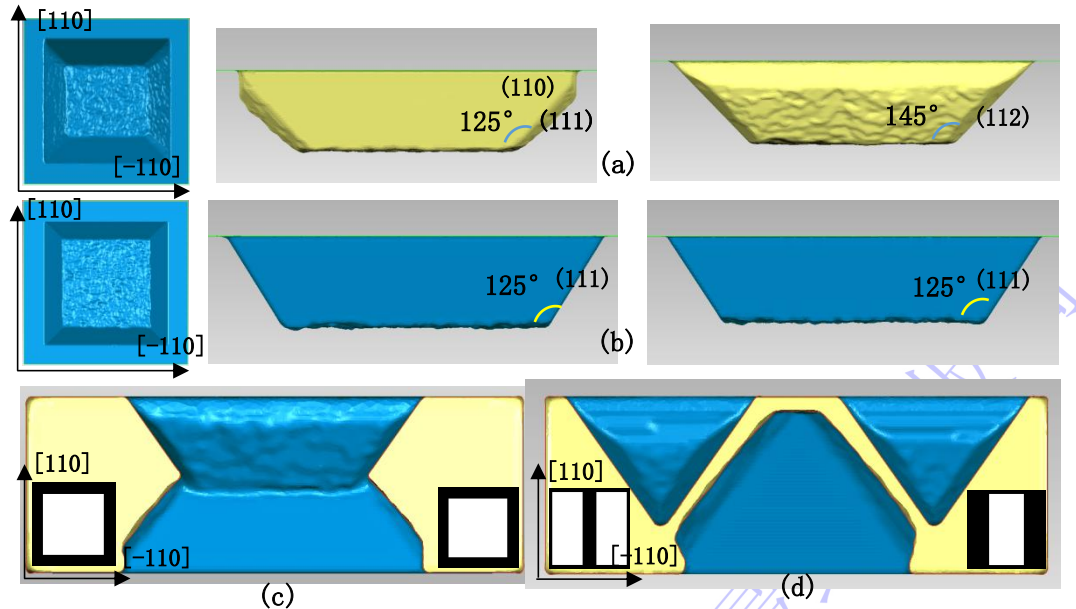


图 13 原始模型针对图 3 中掩膜刻蚀实验结果的仿真: (a)25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液仿真结果;

(b)25℃ HBr 刻蚀溶液下仿真结果; (c)25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液双面刻蚀仿真结果

Figure 13 Simulation of the original model based on the mask etching experimental results in Figure 3: (a) the 25 °C HCl:HNO₃ = 2:1 solution; (b) the 25 °C HBr solution; (c) Double-sided etching simulation for the 25 °C HCl:HNO₃ = 2:1 solution.

为了检验 InP-EMC 刻蚀仿真模型(原始模型)的普适性,本研究针对图 3 所示 25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液、25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液中掩膜刻蚀结果进行仿真验证。图 13(a)所示结果为 25℃ HCl: HNO₃=2: 1 刻蚀溶液中凹膜刻蚀后的侧壁结果,对于垂直于[110]晶向的截面,其侧壁由垂直于掩膜的(110)晶面和夹角 125° 的(111)晶面组成;对于垂直于[-110]晶向的截面,其侧壁只有与掩膜呈 145° 夹角的(112)晶面构成,该仿真结果与图 3(b)实验结果完全一致。相似的,图 13(b)所示结果为 25℃ HBr 刻蚀溶液中凹膜刻蚀结果,其侧

壁由四个(111)晶面组成，也与图 3(c)实验结果一致。此外，InP-EMC 刻蚀仿真模型(原始模型)还具备双面刻蚀的模拟能力，图 13(c-d)所示结果为两种不同掩膜的双面刻蚀仿真结果，该仿真模型的高精度仿真能力可以为复杂微纳产品制备提供辅助设计。

3.2 Wulf-Jacodine 刻蚀理论验证

衬底刻蚀微结构演化成型主要受两个方位晶面刻蚀影响，一个是平行于掩膜边界处的晶面，另一个是掩膜边界相交处垂直于待刻蚀晶面的晶面。对于掩膜边界处的刻蚀，其成型侧壁主要由平行于掩膜边界的晶面中具有相对极小底切刻蚀速率的晶面组成，其中底切速率越小的晶面在刻蚀成型过程中竞争优势越明显。对于掩膜边界相交处的刻蚀，主要分为凸角刻蚀和凹角刻蚀两种情况。其中，凸角刻蚀，其成型侧壁主要由垂直于待刻蚀晶面的底切速率极大值晶面占据主导；而凹角刻蚀正好相反，其成型侧壁主要由垂直于待刻蚀晶面的底切速率极小值晶面占据主导^[22]。

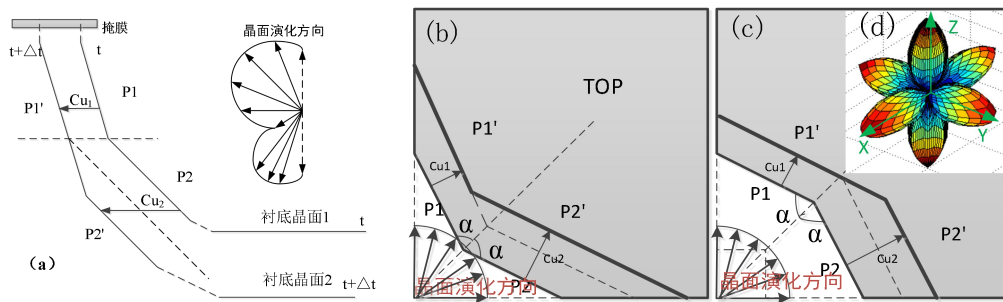


图 14 (a) 平行于掩膜边界处侧壁演化过程；掩膜边界相交处(b)凸角和(c)凹角晶面演化过程；(d)25℃，HBr : CH3COOH=1 : 1 溶液环境下，InP 球面刻蚀速率 3D 分布图

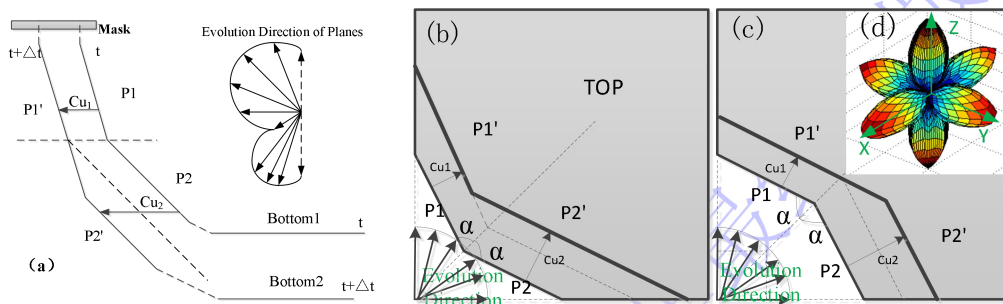


Figure14 (a) Evolution process of sidewall etching at the boundary of the mask; Evolution process of planes at the intersection of mask boundaries: (b) Convex corner; (c) Concave corner; (d)25℃，HBr : CH3COOH=1 : 1 solution，the 3D etching rate distribution for InP spherical surfaces

如图 14(a)所示，假设刻蚀初期存在两个晶面 P1 和 P2，其中 P1 底切速率为 Cu1，P2 底切速率为 Cu2。当 Cu1=Cu2 时，P1 和 P2 均不能覆盖掉对方导致双方晶面一直同时存在；当 Cu1<Cu2 时，P1 在刻蚀过程中将占据主导地位并致使 P2 逐渐消失。如图 14(b-c)所示，当 Cu1=Cu2 时，P1 和 P2 同步演化共同构成结构面。当 Cu1<Cu2 时，在凸角处，P2 占据主导地位，P1 在刻蚀过程中逐渐消失；在凹角处，P1 占据主导地位，P2 会被排挤消失。根据 Wulf-Jacodine 刻蚀理论，球形晶体材料的湿法刻蚀可视为凸角刻蚀，即球体刻蚀结构由刻蚀

快面组成。根据图 14(d)所示 InP 球面刻蚀速率 3D 分布可以看出，在球面空间上存在六个对称分布的极大值晶面。也就是说，随着刻蚀的深入，InP 晶体球将最终刻蚀成为标准的正六面体，由此验证了图 12(a)中 InP 晶体球刻蚀仿真结果的准确性。

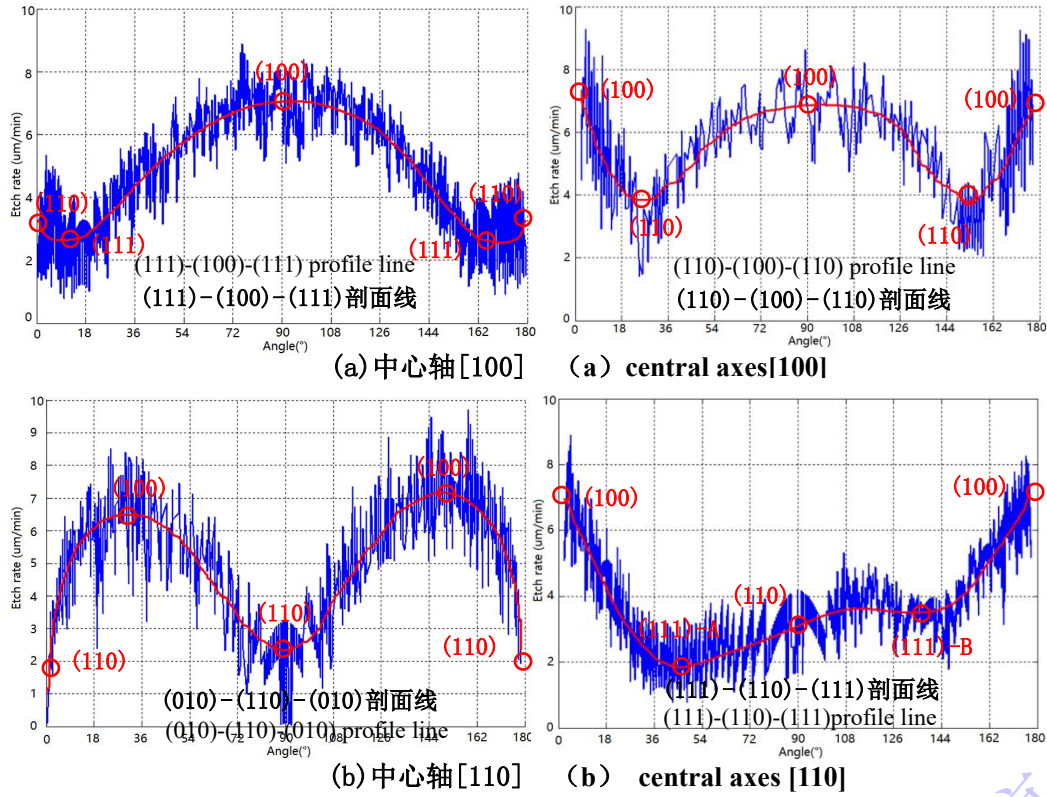


图 15 25℃，HBr : CH₃COOH=1 : 1 溶液环境下，中心轴为(a)[100]和(b)[110]时 InP 晶体半球剖面线上晶面刻蚀速率仿真结果

Figure 15 Simulated etch rates of crystal planes on the InP hemispherical profile lines with central axes of (a) [100] and (b) [110] under 25 ° C HBr:CH₃ COOH = 1:1 solution

为了进一步分析 InP 晶面刻蚀速率的线性分布，将图 12(b-c)半球晶面刻蚀速率分布图中的中心轴为[100]和[110]时 InP 晶体半球剖面线上晶面位置取点计算，获得了刻蚀速率仿真结果，如图 15 所示。对于中心轴[100]时，在(111)-(100)-(111)剖面线上，速率曲线成“盖形”，速率最大值为(100)晶面，最小值为(111)晶面；(110)-(100)-(110)剖面线上，速率曲线呈“W”形，速率最大值在三个顶端点，即(100)晶面，速率最小值为两个底端点，即(110)晶面。对于中心轴[110]时，(010)-(110)-(010)剖面线上，速率曲线呈现“M”形，最大值为两个顶点面，即(100)面，最小值为三个底端面(110)面；(111)-(110)-(111)剖面线上，速率曲线呈近似“W”形，最大值晶面为位于两端的晶面(100)。由此可见，InP 晶体球刻蚀形成的正六面体均为(100)晶面组成。此外，研究发现，W 两底的(111)晶面刻蚀速率存在一定差异，其中(111)-A 面速率要小于(111)-B 面，这是由于(111)晶面正反两面原子排列不同导致的，A 面以 In 原子为表面原子带三个 P 原子，即 In(111)面；而 B 面为 P 原子为表面原子带三个 In 原子，即 P(111)晶面。根据前文表 1 中数据，P(111)晶面激活能 7.85ev，In(111)晶面激活能 8.57ev。根据晶面激活能理论，晶面激活能数值大，宏观上表现为晶面刻蚀反应难度大，微观上表现为

分子键断裂难度大,也即是说 In 原子的刻蚀难度要大于 P 原子。事实上,P(111)相比 In(111)拥有更多不饱和键,活性较高;同时 In 原子量 115 远大于 P 原子量 31,晶面密度更大,因此 P(111)相比 In(111)速率稍大。

4 结论

本文针对磷化铟湿法刻蚀构建了 InP-EMC 仿真模型,提出类硅、均效和原始三种衬底模型。对比 25℃、HBr:CH₃COOH=1:1 刻蚀条件表明:原始模型完整保留了 In/P 原子差异,其刻蚀速率模拟与实验值的最大相对误差小于 8%,而类硅与均效模型误差显著;在形貌方面,原始模型成功复现了正方形凹/凸膜及菱形凹膜下的实验侧壁晶面(如 {111}、{110})及拐角削角特征,半球刻蚀速率分布揭示了(100)面最快(~8.5 μm/min)、(111)面最慢(~2.3 μm/min)的规律,且正反面速率差异源于 In 和 P 原子种类因素。进化过程中原始模型虽前期收敛较慢,但最终适应度最优(3.0),于 115 代满足终止条件。综上,该 InP-EMC 仿真模型可作为一个虚拟工艺验证平台,在实际流片前为通孔刻蚀、台面型 APD 隔离、QCL 脊形波导、HEMT 栅槽及斜波导等典型器件制造提供侧壁形貌、晶面构成及刻蚀进度预测,通过系统模拟刻蚀液组分、温度浓度、掩膜方向与图形设计等关键参数对刻蚀速率和三维形貌的影响规律,可在无需实验试错的条件下完成工艺方案的快速筛选与优化,从而有效缩短工艺开发周期、降低物料成本,为 InP 基光电器件与传感器的湿法刻蚀工艺提供切实可行的工程化设计支撑。本项目受江苏省青蓝工程骨干教师培育项目支持,项目编号:202050225RS003;同时受江苏省工业感知及智能制造装备工程研究中心开放基金支持,项目编号:ZK22-05-07。

参考文献

- [1] Y. C. Chen, B. W. Lin, W. C. Hsu, Y. S. Wu, 2014 *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, vol. **3**, no. 2, pp5-8
- [2] E. van Veenendaal, K. Sato, M. Shikida, 2001 *Sensors and Actuators A: Physical*
- [3] M. A. Gosálvez, P. Pal, and K. Sato, 2011 *Journal of Micromechanics & Microengineering*, vol. **21**, 105018
- [4] C. Y. Liu, Yeh, C. Y. Lai, W. H. Chou, C. Y. Li, X. F. Cheng, C. Huang, C. K. Lai, T. L. 2022 *Materials Chemistry and Physics*, vol. **281**, 125863
- [5] Y. Q. Shang, H. Qi, Y. L. Ma, Y. L. Wu, Y. Zhang, J. Chen, 2017 *International Journal of Modern Physics B*, vol. **31**, 1741004
- [6] Guo. W, Kirste. R, Bryan. I, Bryan. Z, Hussey. L, Reddy. P, Tweedie. J, Collazo. R, Sitar. Z, 2015 *Applied Physics Letters*, vol. **106**, p1594
- [7] C. W. Park, J. H. Park, Y. P. Hong, D. K. Oh, K. B. Shim, 2014 *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, vol. **24**, pp 237-241
- [8] H. Zhang, J. Qian, and L. L. Hong, 2023 *Journal of Crystal Growth*, vol. **622**, 127402
- [9] D. T. Lowes, Douglas Theodore. 1991 *Photochemical etching of n-InP* (Cassidy D T) pp15-85
- [10] X. Zhao, C. Lv, S. Song, M. Zhao, J. Ji, 2024 *Micromachines*, vol. **15**, p768
- [11] K. Tokoro, D. Uchikawa, M. Shikida, K. Sato, 1998 *IEEE*
- [12] A. Mouton, C. S. Sundararaman, H. Lafontaine, S. Poulin, J. F. Currie, 1990 *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **29**, pp1912-1913
- [13] P. P. Notten, Phl Peter, 1984 *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **131**, pp2641-2644
- [14] H. K. Sadao Adachi, Hitoshi Kawaguchi, 1981 *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **128**, pp1342-1349
- [15] T. Liang, 2025 *Micromachines*, vol. **16**, pp35-56

- [16] Xue.H, Ai.J.B, Zhang. Z.C,Li.B,Bai.B,Li.C,Zhao.Y. L.,2025 *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. **34**, pp332-346.
- [17] J. Frühauf,2005*Shape and Functional Elements of the Bulk Silicon Microtechnique : A Manual of Wet-Etched Silicon Structures*(berlin:springer)pp10-98
- [18] R. Klockenbrink, E. Peiner, H. H. Wehmann, A. Schlachetzki, 1994 *Journal of the Electrochemical Society*, vol. **141**, pp1594-1599
- [19] A. P. Rehder, M. S. Guerra Tsuzuki, D. C. M. Thiago,2026 *Computer-Aided Design & Applications*, vol. **23**,pp75-98
- [20] G. R. Wu, X. R. Gu, C. Qian, J. Sun, 2025 *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. **35**, 095008
- [21] Y. Xing, M. A. Gosálvez, K. Sato, M. Tian, H. Yi,2012 *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. **22**, 085020
- [22] T. J. Hubbard,1994 *MEMS design : the geometry of silicon micromachining*(Pasadena, California: Dissertation Abstracts International), pp20-125

The InP-EMC Etching System Construction and Morphology Simulation

ZHANG Hui^{*1,3}, ZHU Lingfei², ZHU Meng^{1,4}

1. Industrial Perception and Intelligent Manufacturing Equipment Engineering Research Center of Jiangsu Province, Nanjing University of Industry Technology, Nanjing, China;

2.Phoenixcontact (Nanjing) Intelligent Manufacturing Technology,Nanjing, China;

3.The Southeast University, Nanjing, China;

4.Nanjing University of Science and Technology,Nanjing, China.

Abstract:

To address the challenge of accurately predicting the etched structures and surface morphology during the wet etching process of indium phosphide (InP), this paper employs the surface activation energy theory to elucidate the mechanism underlying the anisotropy observed in InP etching from a microscopic atomic energy perspective: different crystal facets exhibit distinct activation energies due to variations in atomic arrangement and chemical bonding structures, thereby giving rise to anisotropic etching rates. Building upon this foundation, by systematically analyzing the atomic structural characteristics of different crystal facets, this study proposes three substrate modeling strategies: the silicon-like model, which ignores the difference between In and P atoms and determines the removal probability solely based on the coordination type; the equivalent effect model, which distinguishes between the differential effects of heterogeneous and homogeneous atom pairs on etching activity but assumes that In and P atoms with identical bonding structures exhibit equal activity; and the original model, which fully retains the differences between In and P atoms, assigns separate removal probability parameters corresponding to each coordination type, and incorporates the influence of atomic size differences on stability, thereby fully capturing the structural characteristics of the InP binary atomic system. Based on these models, this paper further develops an atomic removal probability determination function (InP-RPF), which links the macroscopic etching rate of a crystal facet to the microscopic atomic removal probabilities.

Subsequently, this paper integrates evolutionary algorithm (EA) with the Monte Carlo method (MC) to construct an etching simulation model for InP-EMC. The model simulates four crystal planes: (100), (110), (111), and (211), using the minimization of the total etching rate error as its fitness function. Through population-based evolution, the energy parameters within the InP-RPF are automatically optimized to bring the simulation results closer to experimental values. The evolutionary process employs binary encoding, roulette wheel selection, single-point crossover (with a probability of 0.5), and basic bit mutation (with a probability of 0.001), along with an optimal individual retention strategy to prevent the degradation of superior genetic traits. The termination criterion is set as the ratio of the total simulation error to the total experimental rate being $\leq 6\%$; upon meeting this condition, the optimized energy parameters and the simulated etching rates for the target crystal planes are automatically output. A comparison of the simulation accuracy among the three models under etching conditions at 25 °C with $\text{HBr}:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1$ reveals that the original model not only accurately reflects the structural characteristics of the InP binary atomic system but also yields etching rates and morphological simulation results that closely match experimental data. Regarding etching rates, the relative errors for typical crystal planes—(100), (110), (111), (211), (221), (411), and (310)—are all less than 8%. For the three-dimensional

morphology simulation, the original model successfully reproduces the experimental sidewall crystal plane configurations (e.g., {111}, {110}) and corner chamfering features observed on square concave/convex films and rhombic concave films under different etching solution systems. The half-sphere etching simulation further elucidated the distribution pattern where the {100} plane exhibits the fastest etching rate (approximately 8.5 $\mu\text{m}/\text{min}$), while the {111} plane shows the slowest rate (approximately 2.3 $\mu\text{m}/\text{min}$); moreover, the difference in etching rates between the front and back surfaces of the (111) plane arises from the distinct nature of the In and P atoms. Additionally, the simulation results obtained under both $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 2:1$ and pure HBr etching conditions align well with experimental data, validating the model's excellent universality.

In summary, the InP-EMC simulation model developed in this study can serve as a virtual process verification platform, providing predictions for sidewall morphology and etching progress for typical device fabrication processes—such as via etching, mesa-type APD isolation, and ridge waveguide fabrication—prior to actual tape-out, thereby effectively shortening the process development cycle and reducing material costs.

Key words: InP, Mask, Wet Etching, Evolutionary Algorithm, Etching Morphology, Simulation Modeling

Email: zhanghui_ccc@163.com

录用稿件，非最终出版稿