

中红外半导体激光器 GaSb 基材料的刻蚀研究

田超群, 魏冬寒, 刘磊, 高婷, 赵博, 李辉, 曲轶

(长春理工大学 高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 碲化物半导体激光器在中红外波段具有广泛的应用前景。针对目前 GaSb 基材料的刻蚀工艺存在的问题, 对现有的 GaSb 基材料的湿法刻蚀工艺进行了改进, 实验分别用氢氟酸系和磷酸系对 GaSb 材料进行湿法刻蚀, 并在两种酸系溶液中分别加入酒石酸进行对比试验。实验分析表明, 这两种腐蚀液对 GaSb 材料都有较好的刻蚀效果, 腐蚀速率稳定, 适当调整腐蚀液组分可以调控腐蚀速率, 刻蚀后形貌良好, 材料表面平整光滑。其中氢氟酸系加入酒石酸后随着溶液稀释比的增加, 刻蚀速率下降先快后慢, 最后几乎不变化; 磷酸系加入酒石酸后通过调整体系组分可以减轻湿法刻蚀工艺中广泛存在的下切效应以及钻蚀现象。

关键词: 湿法刻蚀; GaSb; 氢氟酸; 酒石酸

中图分类号: O472⁺.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)12-3363-04

Etching of GaSb-based materials of mid-infrared semiconductor laser

Tian Chaoqun, Wei Donghan, Liu Lei, Gao Ting, Zhao bo, Li Hu, Qu Yi

(National Key Laboratory of High-Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Antimonide semiconductor lasers have a wide range of applications in the mid-infrared band. Based on the exist problems of GaSb-based material of the etching process, then the improvement was made. The hydrofluoric acid and phosphoric acid was used to make wet etching on GaSb respectively, and tartaric acid was added into the two acid-based solution to compare the effects. The experimental analysis shows that both of the two etching solution have a good etching effect on GaSb material, and the rate of corrosion is stable. The adjustments of the etching solution component can regulate the corrosion rate, and after etching, the morphology is good, and the material surface is smoothy. With the increase of the diluting ratio of the solution, the etch decline rate of hydrofluoric acid which add tartaric acid is fast then slow down, until it almost does not change any more. By adjusting the system components of Phosphate which add tartaric acid can reduce the widely exists undercut effect as well as the undercut phenomenon in the wet etching process.

Key words: wet etching; GaSb; hydrofluoric acid; tartaric acid

收稿日期: 2013-03-06; 修订日期: 2013-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(60976044)

作者简介: 田超群(1987-), 男, 硕士生, 主要从事半导体激光器工艺方面的研究。Email: ghf_515@126.com

导师简介: 曲轶(1969-), 男, 博士生导师, 博士, 主要从事半导体光电子学方面的研究。Email: quyiyi@cust.edu.cn

0 引言

2~5 μm 中红外波段包括了许多重要的分子特征谱线, 并且还是空气中相对透明的极重要的大气窗口, 工作于该波段的激光器在军事和民用的许多领域都有重要的应用^[1]。铋化物的禁带宽度正好位于 2~5 μm 中红外波段, 因此铋化物材料一直是工作于该波段激光器的首选材料^[2]。目前, 中红外铋化物半导体激光发射器件的大部分研究工作主要集中在材料制备、器件性能提高、波长拓展等领域。然而由于铋化物的特殊性, 其器件工艺相对于 GaAs 尚不成熟, 尤其在刻蚀技术上由于铋化物容易生成氧化物, 刻蚀难度较大, 制约着中红外激光器的发展, 因此, 对于铋化物激光器的相关工艺研究就显得极为重要^[3]。

文中主要针对目前 GaSb 基刻蚀工艺存在的问题, 采用氢氟酸和磷酸系腐蚀液并在两种腐蚀液中加入酒石酸进行对比实验以期找到最优腐蚀方案。

1 GaSb 基刻蚀工艺

刻蚀就是用物理或化学的方法从半导体材料晶片表面选择性地去除材料以形成所需台面或图形的过程。刻蚀的基本目标是在覆有掩蔽膜的晶片上正确地复制掩膜图形, 有掩蔽膜保护的部分在刻蚀中不受到腐蚀源显著的侵蚀^[4]。实验中所用 GaSb 为 (100) 晶向的 n 型掺杂 Te 衬底, 单面抛光。所用 HF, H_3PO_4 , H_2O_2 浓度分别为 40%, 85%, 30%, 酒石酸 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 为无水粉末, 纯度高于 99.5%。

实验前先用丙酮, 乙醇溶液对 GaSb 衬底进行清洗, 之后用去离子水冲洗, 氮气吹干。在清洁后的衬底片上旋涂 AZ5214 光刻胶, 在 105 $^\circ\text{C}$ 热板上前烘 10 min, 利用紫外光刻机对样品进行曝光, 曝光时间 4 s, 之后将样品放入显影液中显影, 显影后将样品放在 120 $^\circ\text{C}$ 的热板上坚膜 20 min。腐蚀在室温 (20 $^\circ\text{C}$) 下进行, 腐蚀进行时不停搅拌腐蚀液使样品上的腐蚀的部分与腐蚀液充分接触, 腐蚀结束后用去离子水冲洗残留的腐蚀液, 氮气充干后用丙酮溶液清洗去胶^[5]。并用台阶仪及扫描电镜 SEM 等仪器对腐蚀后的样品进行测试。

1.1 氢氟酸对 GaSb 的腐蚀作用

实验中采用的氢氟酸腐蚀液体系比例为 HF: H_2O_2 : H_2O =1:1:100 (方案 P1), 腐蚀过程在室温下进

行。需要注意的是 HF 对玻璃有腐蚀作用, 所以选择刻蚀用的容器应为塑料烧杯。刻蚀时间 2 min, 刻蚀完成后用丙酮溶液洗胶。图 1 中(a)为用台阶仪测试的样品表面剖面轮廓图, (b)、(c)分别为金相显微镜和 SEM 观察到的刻蚀后的表面形貌, 从图中可以看到腐蚀的表面较毛糙, 腐蚀侧面坡度很大, 并且发现腐蚀深度与时间有很好的线性关系, 腐蚀速率大约为 0.41 $\mu\text{m}/\text{min}$, 但实验样品一侧有明显的下切效应。另外在实验中, 加强搅拌强度可以减小腐蚀中对材料的钻蚀效应^[6]。

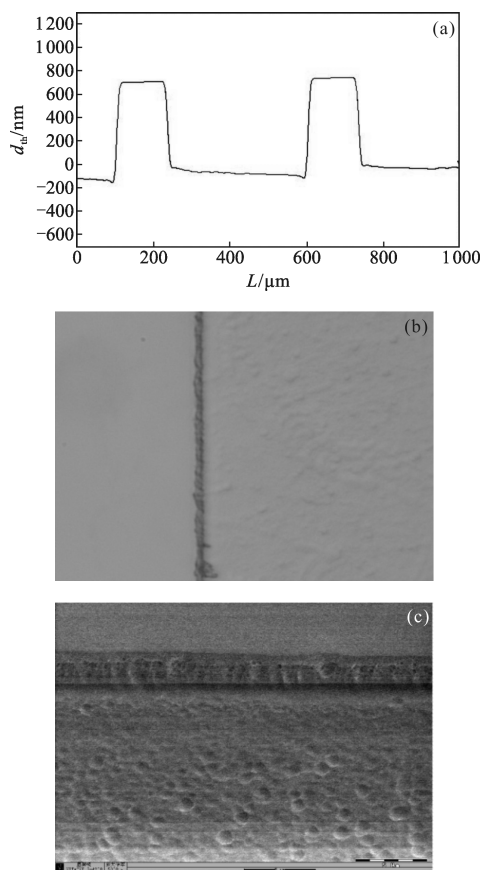


图 1 P1 腐蚀后样品剖面及刻蚀表面形貌

Fig.1 Cross-sectional view and corrosion surface of sample with P1

接着在氢氟酸腐蚀液体系中加入了酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)^[7]并且研究了不同腐蚀液浓度对于腐蚀速率的影响。实验中先选用 HF: H_2O_2 : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$: H_2O =2.5 ml:2.5 ml:2.5 g:250 ml (方案 P2) 配比的腐蚀液, 刻蚀时间同样为 2 min, 刻蚀完成后去胶进行测试。图 2 中 (a) 为经加入酒石酸的氢氟酸体系腐蚀后的样品表面的下切效应剖面轮廓图, 图 (b)、(c) 分别为加入酒石

酸后观察到刻蚀后的表面形貌。在图中可以看到腐蚀单侧下切效应有所减弱, HF 中加入酒石酸后 GaSb 腐蚀后的表面较之前要好, 腐蚀表面很光滑, 但腐蚀的边缘仍较毛糙, 通过实验分析, 发现腐蚀速率有所下降, 速率约为 $0.36 \mu\text{m}/\text{min}$, 腐蚀速率可控^[9]。

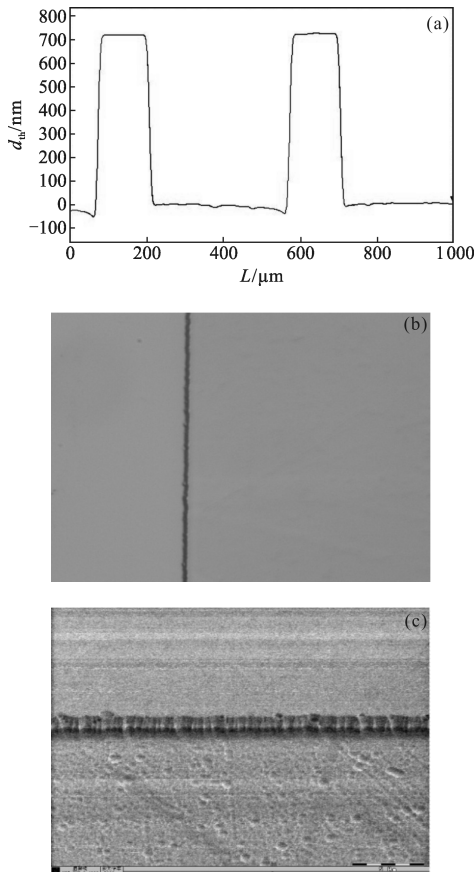


图 2 P2 中加入酒石酸后的剖面及刻蚀表面形貌

Fig.2 Cross-sectional view and corrosion surface of sample with P2

然后调高 HF 的比例按照 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}=12.5 \text{ ml}:3 \text{ ml}:3 \text{ g}:250 \text{ ml}$ (方案 P3) 的配比调配腐蚀液并且将此腐蚀液依次稀释 2 倍, 4 倍, 6 倍, 8 倍和 10 倍, 测量分析其腐蚀速率的变化^[9]。实验中发现随着溶液稀释比的增加, 刻蚀速率下降先快后慢, 稀释比达到 6 以上时, 刻蚀速率几乎不变化。

1.2 磷酸对 GaSb 的腐蚀作用

磷酸系腐蚀液对 GaSb 材料的晶向有刻蚀选择性, 它对 GaSb 材料(100)面的刻蚀速率远远高于(010)和(001)晶面的刻蚀速率^[10], 实验中采用的磷酸系腐蚀液的比例为 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1 \text{ ml}:1 \text{ ml}:10 \text{ ml}$ (方案 P4), 腐蚀时间 2 min, 刻蚀完成后用丙酮溶液洗胶并

用测试设备进行测试, 图 3 中(a)为样品表面的下切效应剖面轮廓图, 图(b)、图(c)分别为刻蚀后观察到的表面形貌, 从图中可以清晰地看到台阶一侧存在严重的下切效应, 腐蚀台面边缘不齐, 腐蚀表面形貌较为粗糙。实验分析刻蚀速率约为 $0.45 \mu\text{m}/\text{min}$ 。

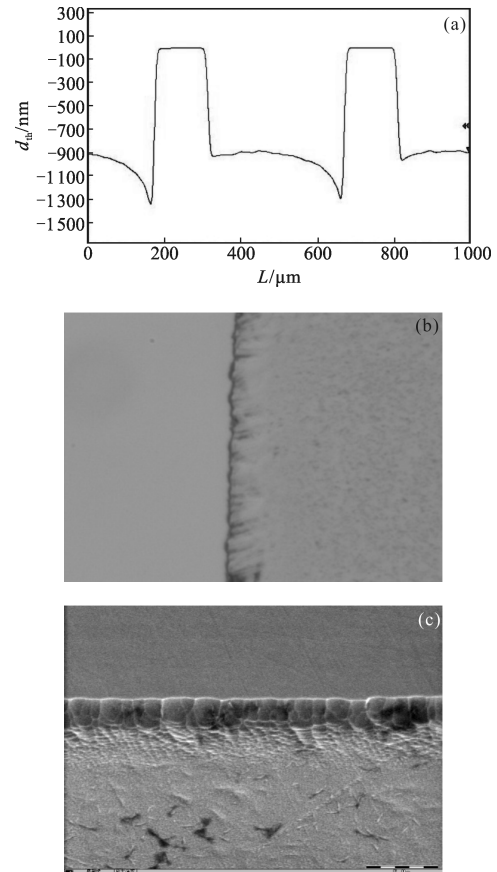


图 3 P4 刻蚀后的样品剖面图及刻蚀表面形貌

Fig.3 Cross-sectional view and corrosion surface of sample with P4

在磷酸系腐蚀液中加入酒石酸^[11], 通过实验发现按照 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}=1 \text{ ml}:1 \text{ ml}:1 \text{ g}:10 \text{ ml}$ (方案 P5) 的比例调配腐蚀液可以在很大程度上减轻刻蚀中产生的钻蚀效应, 但是腐蚀速率高达 $1.3 \mu\text{m}/\text{min}$, 不利于工艺中腐蚀速率的控制。所以在实验中调整酒石酸含量按照 $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}=1 \text{ ml}:1 \text{ ml}:0.3 \text{ g}:10 \text{ ml}$ (方案 P6) 的比例调配腐蚀液, 同样腐蚀 2 min。图 4 中(a)为样品表面的剖面轮廓图, 图(b)、(c)同样为样品刻蚀后表面形貌。从图中可以看到台面侧壁几乎垂直, 在很大程度上消除了下切效应, 台面腐蚀形貌良好, 刻蚀表面平整度高且速率可控, 实验分析其速率约为 $0.71 \mu\text{m}/\text{min}$, 刻蚀效果优于其他方案。

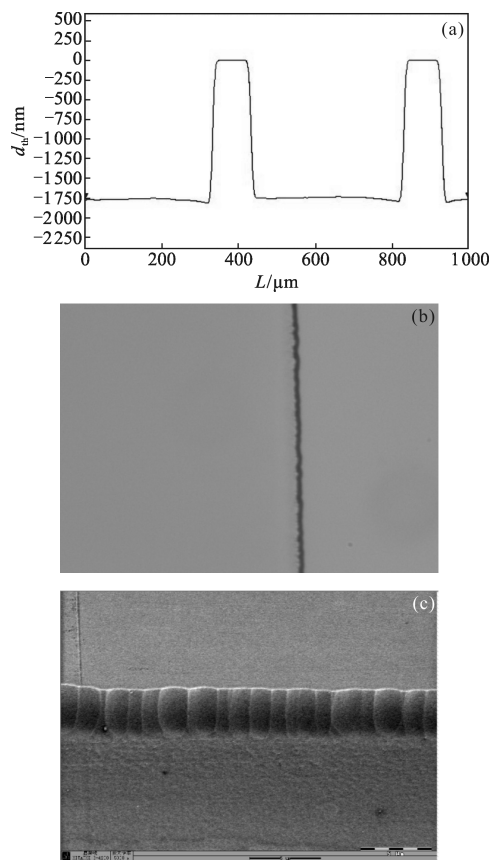


图 4 P6 刻蚀后的样品剖面及刻蚀表面形貌

Fig.4 Cross-sectional view and corrosion surface of sample with P4

2 结论

通过对实验结果进行测试及分析,发现氢氟酸系及磷酸系这两种腐蚀液加入酒石酸后对 GaSb 材料都有较好的刻蚀效果,腐蚀速率稳定,适当调整腐蚀液组分可以调控腐蚀速率,刻蚀后形貌良好,材料表面平整光滑。氢氟酸系加入酒石酸后随着溶液稀释比的增加,刻蚀速率下降先快后慢。磷酸系加入酒石酸后可提高刻蚀表面光滑度并且减轻湿法刻蚀工艺中广泛存在的下切效应以及钻蚀现象。通过对比与实验讨论得到针对于 GaSb 材料的刻蚀最优方案为 P6 即 $H_3PO_4:H_2O_2:C_4H_6O_6:H_2O=1 ml:1 ml:0.3 g:10 ml$ (室温 $20^\circ C$)。

参考文献:

- [1] Garbuzov D Z, Abeles J H, Morris N A, et al. 4 watt, high efficiency, $0.81 \mu m$ SQW-SCH AlGaAs/GaAs laser diodes with broadened waveguides//IEEE/OSA Conf lasers Optics Anaheim, 1996: 79-80.
- [2] Chiu T H, Tsang W T, Ditzenberger J A, et al. Room temperature operation of InGaAsSb/AlGaAsSb double heterostructure laser near $2.2 \mu m$ prepared by molecular beam epitaxy[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1051.
- [3] Zhang Xiu, Bo Baoxue, Gao Xin et al. Research and design of the ridge waveguide semiconductor laser mode characteristics [J]. *Journal of Changchun University of Science and Technology*, 2011, 34(2): 56-58. (in Chinese)
- [4] Liu Guojun, Bo Baoxue, Qu Yi, et al. Technology development and research of high-power semiconductor lasers [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(S): 4-36. (in Chinese)
- [5] Zhang Xiong, Li Aizhen, Zhang Yonggang, et al. $2 \mu m$ AlGaAsSb/InGaAsSb multiple quantum well ridge waveguide semiconductor laser in room temperature [J]. *Rare Metals*, 2004, 28(3): 574-576. (in Chinese)
- [6] Guo Baozeng. The GaSb material characteristics preparation and application[J]. *Semiconductor Optoelectronic*, 1999, 20(2): 73-78. (in Chinese)
- [7] Lin Chun. Antimonide lasers, detector materials, devices, and physical [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology Research Institute, 2001. (in Chinese)
- [8] Tang Tian. Antimonide lasers, detectors MBE growth and physics research [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology Research Institute, 2005. (in Chinese)
- [9] Li Aizhen. The research of molecular beam epitaxy of antimonide lasers, detector materials and device[J]. *Materials Science*, 2001, 15(2): 20-21. (in Chinese)
- [10] Zhang Xiong. Investigation of devices and physics for antimonide lasers and photodiodes in mid-infrared [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology Research Institute, 2004. (in Chinese)
- [11] Wang Luwei. Development and application of semiconductor lasers[J]. *Journal of Chengdu University*, 2003, 22(3): 34-38.