

文章编号:1001-5078(2007)增刊-0961-03

湿法化学腐蚀在 GaN 基材料中的应用

陈 杰, 许金通, 王 玲, 李向阳, 张 燕

(中国科学院上海技术物理研究所传感技术国家重点实验室, 上海 200083)

摘 要:文中计算了 AlGaN 材料在不同温度 KOH 水溶液中的湿法腐蚀速率,并研究了湿法化学腐蚀 GaN 基材料对消除干法刻蚀所引入损伤的作用。为了对比湿法化学腐蚀消除干法刻蚀损伤的效果,分别利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和俄歇电子能谱(AES)对比 Ar⁺干法刻蚀后经湿法化学腐蚀处理和未经处理的表面形貌及组分,并制作了单元可见盲器件,测试其反向漏电流,发现在干法刻蚀后引入湿法化学腐蚀工艺可使器件的反向漏电流得到较大程度的减小。

关键词:湿法化学腐蚀;GaN 基;干法刻蚀损伤;反向漏电流

中图分类号:TN23;TN305.2

文献标识码:A

Application of Wet Chemical Etching in GaN-based Materials

CHEN Jie, XU Jin-tong, WANG Ling, LI Xiang-yang, ZHANG Yan

(State Key Laboratories of Transducer Technology, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: In this paper, the wet chemical etching rate of AlGaN in different temperature of KOH aqueous solution was calculated and discussed. It was also found that wet chemical etching after dry etching can effectively eliminate the damage introduced by dry etching process and improve the device performance. The surface morphologies and the compositions of both sets were observed by scanning electron microscopic (SEM), atomic force microscopic (AFM) and Auger electron spectroscopy (AES). The leakage currents of visible-blind devices were compared. It is obvious that dry etching damages and devices leakage current are reduced after wet chemical etching.

Key words: wet chemical etching; GaN-based; dry etching damage; reverse leakage current

1 引 言

半导体材料及其器件已越来越显现其不可替代的地位。近年来,对于Ⅲ-V族化合物半导体的研究也逐渐升温,基于此的半导体激光器和发光二极管等也在光存储设备以及数字光学系统中得到了广泛的应用。尤其是 GaN 材料,因其直接禁带半导体的特点以及较宽的光谱响应范围,已成为蓝光激光器和紫外探测器领域的主流材料和研究热点。

然而,由于相对较高的键能,使得Ⅲ族氮化物对于化学反应不敏感,也使得其湿法腐蚀成为难点。因此,目前在 GaN 材料及其器件工艺中,还是以 Ar⁺刻蚀、ICP 刻蚀等干法刻蚀的手段为主。但是,

以离子轰击和反应为主的干法刻蚀所引入的刻蚀损伤对于器件的光学性能和接触特性有很大的影响,尤其是对薄层结构而言^[1],这种影响更可能是致命的。于是,如何利用有效的湿法方法来减小刻蚀带来的损伤,甚至用湿法腐蚀来部分地替代干法刻蚀,又一次成为了关注的焦点。

半导体的湿法腐蚀通常涉及被腐蚀材料的氧化过程以及之后的氧化物溶解过程。氧化反应是失去电子的过程,其所需要的空穴或者由化学反应提供,

作者简介:陈 杰(1982-),男,硕士研究生,目前从事 GaN 基紫外探测器工艺研究。E-mail:chenjielori@gmail.com

收稿日期:2007-06-21

或者由电化学回路来供给。根据腐蚀中氧化反应机理的不同,可以将湿法腐蚀分为两大类,即电化学腐蚀(包括阳极腐蚀,无电极腐蚀和光电化学腐蚀 PEC)和化学腐蚀(包括传统的水溶液腐蚀和熔融盐中的缺陷选择腐蚀)^[2]。本文研究了 GaN 基材料在高温高浓度的 KOH 水溶液中的湿法化学腐蚀特性以及利用湿法化学腐蚀来去除干法刻蚀损伤的效果。

2 实验及讨论

2.1 AlGaIn 材料湿法化学腐蚀效果

为了考察湿法化学腐蚀对 GaN 基材料,尤其是 AlGaIn 材料腐蚀的有效性,我们选取了 N^+ 型 $Al_{0.63}Ga_{0.37}N$ 进行实验。该材料系在蓝宝石衬底上由 MOCVD 外延生长,并且生长了一层 AlN 作为缓冲层。材料总厚度约为 $0.6\mu m$,载流子浓度约为 $1.0 \times 10^{17} cm^{-3}$ 。此外,在材料表面还利用电子束蒸发淀积了 Ni/Au/Ni/Au (20nm/20nm/20nm/20nm) 多层金属,并光刻形成湿法腐蚀的掩模。该金属在 $550^\circ C$ 的空气中快速热退火形成合金,以抵御 KOH 腐蚀液的攻击。形成的合金台阶便于测量腐蚀的深度。

实际实验中采用质量比为 20% 的 KOH 水溶液,分别油浴加热到 $85^\circ C$, $95^\circ C$, $102^\circ C$,考察 N^+ 型 $Al_{0.63}Ga_{0.37}N$ 材料的腐蚀速率。温度由自制温控系统(主要由铂电阻和 PID 构成)精确控制到 $\pm 1^\circ C$ 。实验测得,其湿法化学腐蚀的腐蚀速率分别为 $0.48\mu m/min$, $0.64\mu m/min$ 和 $0.96\mu m/min$,图 1 为腐蚀深度与腐蚀时间的关系图。

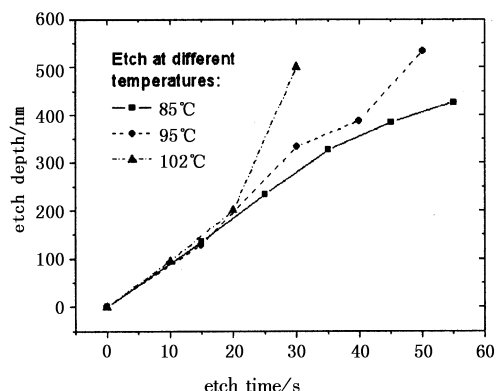
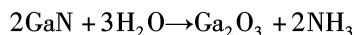


图1 不同温度下 n^+ 型 $Al_{0.63}Ga_{0.37}N$ 的湿法化学腐蚀速率

从图 1 中可以看出,起初阶段不同温度下的腐蚀速率的差异并不明显,在将近 20s 之后,这种差异逐渐显现,温度越高腐蚀速率越快。

在 GaN 材料的腐蚀过程中, OH^- 首先在样品表面被吸收,继而与 Ga 原子发生反应,其反应方程式

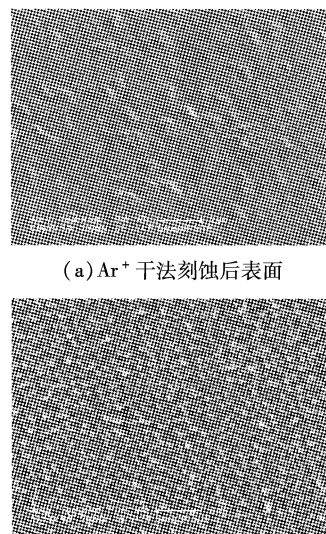
为^[3]:



对于 AlGaIn 材料,类似地,也会形成 Al 的氧化物,根据铝含量的不同,在样品表面形成 $Al_xGa_{2-x}O_3$ ^[4-5] 的氧化薄层,该薄层的存在阻碍了反应的进一步进行。KOH 作为触媒同时也是生成物 $Al_xGa_{2-x}O_3$ 的溶剂,温度越高,该氧化物薄层的溶解速度也越快,从而加速了腐蚀速率。至于起初阶段的腐蚀速率差异不明显,则可能是需要首先溶解样品表面自然氧化薄层的缘故。

2.2 湿法化学腐蚀对消除干法刻蚀损伤的效果

完全用湿法化学腐蚀的方法来腐蚀 GaN 基材料目前还有很多局限,比如:腐蚀速率的均匀性难以控制,对于不同的材料质量和 Al 组分含量有较大的差异和选择性。因此,就目前来说,结合湿法化学腐蚀的干法刻蚀研究具有实用的价值。由于诸如 Ar 离子刻蚀和 ICP 刻蚀等干法刻蚀手段相对于湿法化学腐蚀而言,会在刻蚀表面和侧面引入较大的刻蚀损伤,从而引起器件的漏电流增大,以至于影响器件的整体性能。我们的实验证明,在 Ar 离子干法刻蚀之后引入湿法化学腐蚀处理刻蚀表面,可以有效地减小刻蚀损伤,降低器件的漏电流。图 2 是经湿法化学腐蚀处理前后样品表面形貌的 SEM 照片。样品为经刻蚀到 N^+ 层的 P-I-N 多层结构 $Al_{0.63}Ga_{0.37}N$ 材料。为了增加表面导电性,两个样品测试时均喷上碳粉。测试样品台有 60° 倾角,以便观察到凹陷的表面。

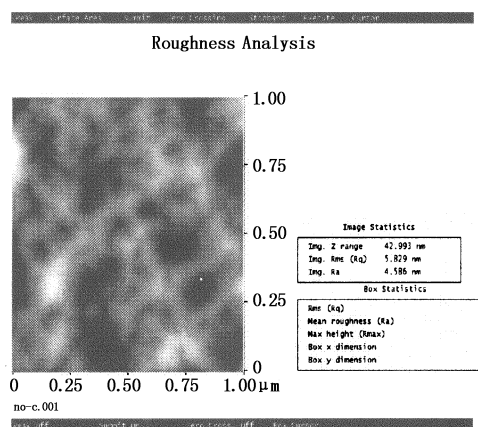


(b) Ar^+ 干法刻蚀后用 $105^\circ C$ 20% KOH 水溶液腐蚀 15s 后表面

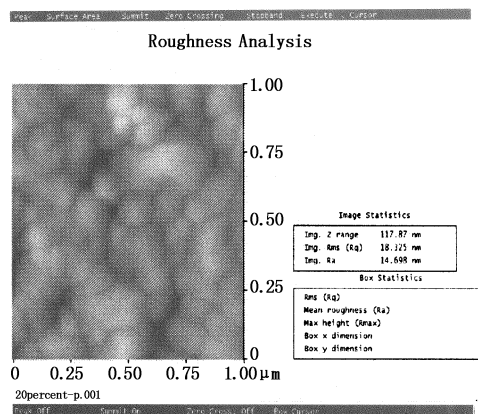
图2 SEM 图像

从图中可以清晰地看到 Ar^+ 干法刻蚀后表面的刻蚀损伤经湿法化学腐蚀处理后均被有效去除。用

AFM 原子力显微镜则同样观察到了这一变化。



(a) Ar^+ 干法刻蚀后表面



(b) Ar^+ 干法刻蚀后用 105°C 20% KOH 水溶液腐蚀 15s 后表面

图 3 AFM 图像

如图 3 所示,虽然湿法化学腐蚀增加了表面的粗糙度,但是确实有效地去除了干法刻蚀带来的损伤。

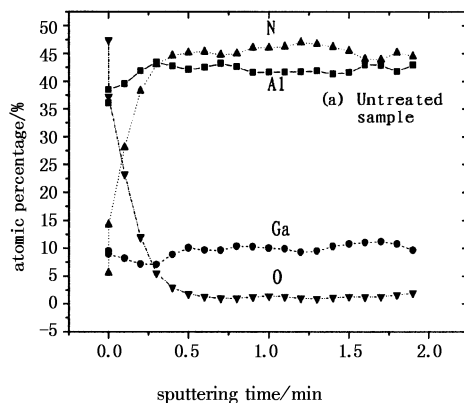
通过俄歇电子能谱 (AES) 则可以更清晰地看到,经过湿法化学腐蚀后,样品表面 Al 和 Ga 的氧化物被去除,Al, Ga, N 各组分比恢复正常。

另外,为了进一步验证湿法化学腐蚀消除干法刻蚀损伤后的电学效果。我们另选取了样品制作了单元可见盲 P-I-N 器件 (P 层和 I 层为纯 GaN 层, N⁺ 层为 $\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 层), 并作了相应的 $I-V$ 测试。实验结果表面,在反向偏压加至 -5V 时,在 Ar^+ 干法刻蚀后经湿法化学腐蚀处理的器件平均反向漏电流约为 $5.09 \times 10^{-9} \text{ A}$, 而 Ar^+ 干法刻蚀后未经湿法化学腐蚀处理的器件平均反向漏电流约为 $3.49 \times 10^{-8} \text{ A}$, 湿法化学腐蚀工艺的引入使得器件的反向漏电性能提高了近一个数量级。

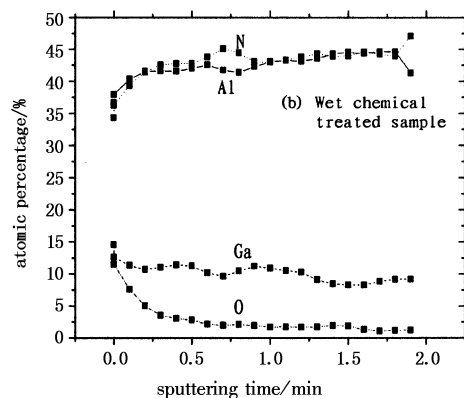
3 小结

GaN 基材料良好的化学稳定性使得它很难在适中的温度浓度条件下被一般的腐蚀液直接腐蚀。实

验表明,在高温高浓度的氢氧化钾溶液中可以实现对 GaN 基材料较高速率的湿法腐蚀,而且其腐蚀速率随温度升高而加快。GaN 基材料的湿法化学腐蚀还可以在器件制备中用于各种干法刻蚀后的损伤处理,使器件性能得以提高。总之, GaN 基材料的湿法化学腐蚀因其低成本和低损伤特性,必将得到更为广泛的关注和应用。



(a) 未经湿法化学腐蚀处理



(b) 经 20% KOH 湿法化学腐蚀处理

图 4 俄歇电子能谱

参考文献:

- [1] Jacques I Pankove, Theodore D Moustakas. Gallium Nitride (GaN) I [M]. San Diego: Academic Press, 1997: 103 - 122.
- [2] D Zhuang, J H Edgar. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review [J]. Materials Science and Engineering R, 2005, 48: 1 - 46.
- [3] D Li M Sumiya, S Fuke, et al. Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Appl. Phys, 2001, (90): 4219.
- [4] D Mistele, T Rotter, R Ferretti, et al. Res. Soc. Symp. Proc. 2000 622 T6. 20. 1/T6. 20. 6.
- [5] T Rotter, D Mistele, J Stemmer, et al. Photoinduced oxide film formation on n-type GaN surfaces using alkaline solutions [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(26): 3923 - 3925.