

HCl/ HF/ CrO₃ 溶液对 InGaAs/ InGaAsP 的选择性 湿法刻蚀 —— 应用于楔形结构的制备*

黄 辉¹ 王兴妍¹ 任晓敏¹ 王 琦¹ 黄永清¹ 高俊华² 马晓宇²

(1 北京邮电大学, 北京 100876)

(2 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用动态掩膜湿法腐蚀技术,研究了 HCl/ HF/ CrO₃ 溶液对与 InP 衬底晶格匹配的 In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y (y = 0, 0.2, 0.4, 0.6) 材料的腐蚀特性. 对于 HCl(36wt %)/ HF(40wt %)/ CrO₃(10wt %) 的体积比为 x = 0.5 : 1 的溶液,随着 x 由 0 增加到 1.25,相应的腐蚀液对 In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 的选择性由 42.4 降到 1.4;通过调节腐蚀液的选择性,在 In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 外延层上制备出了倾角从 1.35 到 35.9 的各种楔形结构;当 x 为 0.025 和 1.25 时,相应的 In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 腐蚀表面的均方根粗糙度分别为 1.1nm 和 1.6nm. 还研究了溶液的组分与 In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y (y = 0, 0.2, 0.4) 的腐蚀速率间的关系,并对腐蚀机理进行了分析.

关键词: 动态掩膜湿法腐蚀; 选择性腐蚀; 化学湿法腐蚀; 楔形结构; InGaAsP

PACC: 5200F; 5200H; 8160C

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)07-1469-06

1 引言

随着光通信、光信息处理技术的飞速发展,楔形结构在光波导互连^[1,2]、解复用接收器件^[3]以及角色散元件中起着越来越关键的作用. 因此在光电集成(OEIC)工艺中,如何在外延层上的特定区域,制备出特定倾角、表面平坦的楔形结构受到了广泛的关注. 而斜面的制备是实现楔形结构的关键,目前所采用的工艺主要有:激光辅助外延技术^[4]、选择区域外延(SAG)技术^[5]等. 与此相比,动态掩膜湿法腐蚀技术是利用腐蚀液对不同材料的腐蚀速率差异(即选择性腐蚀)来实现斜面的,具有工艺简单、易于实现等优点;同时可以通过调节腐蚀液的选择比来获得各种不同倾角的斜面^[6].

与 InP 衬底晶格匹配的 InGaAsP 材料由于其工作波长覆盖整个光纤通信窗口,是通信用光电子器件的重要材料之一;同时由于其不含 Al 组分,具

有性能相对稳定的优势. 目前所采用的选择性腐蚀液主要有: HCl/ H₃PO₄^[7], 柠檬酸/ H₂O₂^[8], H₂SO₄/ H₂O₂^[9], FeCl₃, K₃Fe(CN)₆^[10] 和 OBr⁻^[11] 等溶液. 但是这些溶液只适用于 InGaAs(P)/ InP 材料间的选择性腐蚀,并且有腐蚀选择比太大、难以调节到适合值的缺点,因而都不适用于楔形结构的制备.

本文利用动态掩膜湿法腐蚀技术,首次研究了 HCl/ HF/ CrO₃ 溶液对与 InP 晶格匹配的 In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y (y = 0, 0.2, 0.4, 0.6) 的湿法腐蚀. 利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对腐蚀速率、腐蚀倾角以及腐蚀表面形貌进行了测试、分析. 同时利用腐蚀液对 InGaAs/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 进行选择性腐蚀,在 In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 外延层上制备出表面均方根粗糙度小于 1.6nm、倾角从 1.35 到 35.9 的各种楔形结构.

2 实验

动态掩膜湿法腐蚀技术的原理如图 1 所示,其

*国家自然科学基金重大项目(批准号:90201035),国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA312020)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2003CB314901)资助项目

黄 辉 男,1974 年出生,副教授,从事半导体光电子器件以及外延生长的研究.
2004-09-13 收到,2005-02-22 定稿

中腐蚀速率较快的 InGaAs 层作为动态掩膜层,动态掩膜层侧向腐蚀的同时,逐渐露出相邻的腐蚀速率较慢的 InGaAsP 外延层,在相邻的 InGaAsP 外延层上则腐蚀出楔形结构的形状.

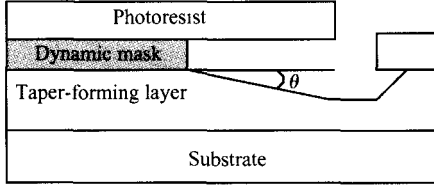


图 1 动态掩膜湿法腐蚀的原理图

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic mask etching

引导层厚度较薄时,腐蚀出的斜面倾角满足方程式:

$$\tan(\theta) = V_{\text{InGaAsP}} / V_{\text{InGaAs}} \quad (1)$$

其中 V_{InGaAsP} , V_{InGaAs} 分别表示 InGaAsP, InGaAs 的腐蚀速率; θ 为斜面的倾角. 注:在材料的选择上并不限于 InGaAsP 和 InGaAs,只要两种材料存在腐蚀速率差异就可以腐蚀出斜面.同时,为了获得平坦的、粗糙度足够小的腐蚀表面,以保证斜面具有良好的光学特性(如低散射损耗),腐蚀机理应由反应速率控制.此种机理的特征是^[8]:在腐蚀过程中,腐蚀速率与腐蚀时间无关,腐蚀速率对腐蚀液的组分变化敏感.综上所述,选择合适的材料与腐蚀液显得至关重要.

实验用的外延片是在半绝缘的 InP(100)衬底上利用金属有机物化学气相沉积(MOCVD)生长而成,结构如图 2 所示.外延片结构分为三个部分,每一部分在除去顶上的外延层后都可以单独地腐蚀出斜面,其中各部分中的 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 外延层作为动态掩膜层(以下的 InGaAs 即代表 $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$),而斜面则分别在 $\text{In}_{0.81}\text{Ga}_{0.19}\text{As}_{0.4}\text{P}_{0.6}$, $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 和 $\text{In}_{0.63}\text{Ga}_{0.37}\text{As}_{0.8}\text{P}_{0.2}$ 外延层上形成.各部分中顶层的 InP 用来防止 InGaAs 层因暴露在空气中表面被氧化所导致的附加侧向腐蚀^[7].以上所有外延层组分的选取都满足与 InP 衬底晶格匹配的条件.

外延片用去离子水清洗、烘干后,先用体积比 1:1 的 HCl/H₃PO₄ 溶液和 1:1:2 的 H₂SO₄/H₂O₂/H₂O 溶液依次除去顶上的 InP 和 InGaAsP 外延层,露出需要腐蚀斜面的那一部分外延层.经过涂光刻胶、烘烤、光刻、坚膜,形成了沿[011]方向、宽度 200 μm 的条状光刻胶,接着放入体积比 1:1

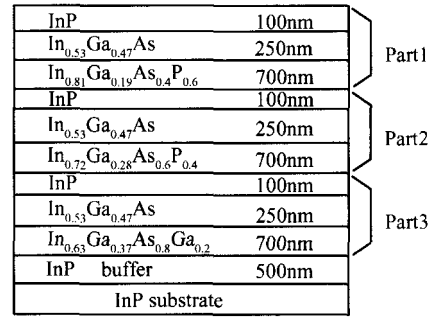


图 2 腐蚀样品的结构

Fig. 2 Schematic diagram of the epitaxial structures

的 HCl/H₃PO₄ 溶液中除去该部分顶层的 InP 层,然后放入按体积比配好的 HCl(36wt %)/HF(40wt %)/CrO₃(10wt %) 溶液中腐蚀,腐蚀温度保持在 30 $^{\circ}\text{C}$,无光照.外延片腐蚀完后用丙酮除去表面的光刻胶,再经去离子水清洗、烘干后,沿(011)晶面解理.利用 SEM 对外延片的截面和表面进行分析,测试侧向腐蚀的深度、腐蚀斜面的倾角和表面平整度;同时利用 AFM(Nanoscope)对腐蚀表面的粗糙度进行测试.

3 结果与讨论

溶液中 HCl/HF/CrO₃ 的体积比为 0 : x : 1 (即溶液中不含 HCl)时,实验得到各部分外延层中 InGaAs 动态掩膜层的腐蚀速率与 HF/CrO₃ 的体积比 x 的关系,分别如图 3 的曲线 a, b 和 c 所示.在腐蚀过程中,腐蚀速率与腐蚀时间无关,并且腐蚀速率随着 HF 浓度的增加而迅速增大,因此在这种组分范围的腐蚀液中,腐蚀机理属于反应速率限制^[8].根据 HF/CrO₃ 溶液对 GaAs 的腐蚀^[12]和 HBr/K₂Cr₂O₇ 溶液对 InP 的腐蚀^[13],可以推断该腐蚀过程属于空穴注入氧化控制.随着与 InGaAs 层相邻的 InGaAsP 层的 P 组分的增加,两者间的接触电势差随之提高,从而提高了两者间的腐蚀选择性和对 InGaAs 的腐蚀速率^[10].因此与 P 组分较高的 InGaAsP 层相邻的 InGaAs 层腐蚀速率较快.

在三种不同的 HF/CrO₃ 体积比的溶液中加入 HCl 溶液,即 HCl/HF/CrO₃ 的体积比为 x : m : 1 (m = 1.5, 0.5 和 0.15)时,第二部分外延层中 InGaAs 的腐蚀速率与 HCl/CrO₃ 的体积比 x 的关系如图 4 所示.由图可见,随着 HCl 的加入,腐蚀速率急剧下降,并且使得 HF 对腐蚀速率的影响降低.当

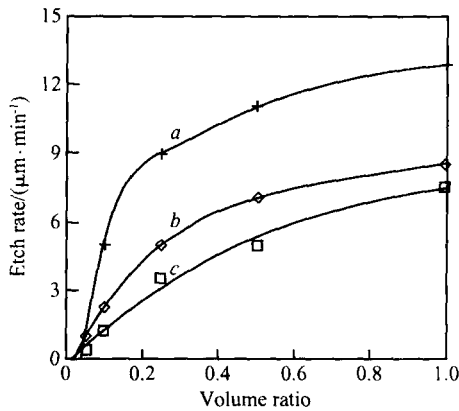


图 3 InGaAs 腐蚀速率与 HF/ CrO₃ 体积比的关系
Fig. 3 Etch rates of InGaAs in Part 1 (a), Part 2 (b) and Part 3 (c) as a function of HF/ CrO₃ volume ratio

HCl/ CrO₃ 的体积比达到 0.35 时,腐蚀速率与 HF 的含量几乎无关,并且随着 HCl 含量的进一步增加,腐蚀速率缓慢增加.在腐蚀过程中,伴随着向半导体价带注入空穴,六价的铬被还原并形成了覆盖在半导体表面的混合价态的致密阻挡层^[12];HCl 的加入阻碍了 HF 对表面阻挡层的去除,使得溶液对 InGaAs 的腐蚀速率降低.

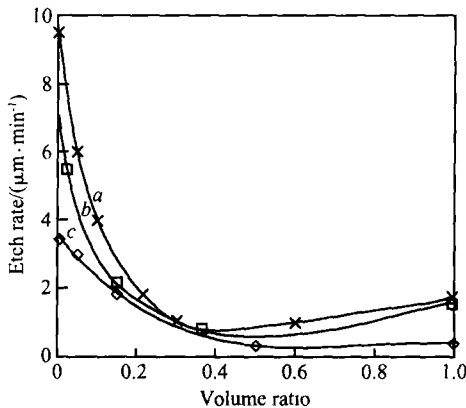


图 4 InGaAs 腐蚀速率与 HCl/ CrO₃ 体积比的关系
Fig. 4 Etch rates of InGaAs in Part 2 with HF/ CrO₃ volume ratio of 1.5 (a), 0.5 (b), and 0.15 (c)

HCl/ HF/ CrO₃ 的体积比为 $x = m - 1$ ($m = 1.5, 0.5$ 和 0.15) 时,腐蚀斜面的倾角与 HCl/ CrO₃ 的体积比 x 的关系如图 5 所示.图中的曲线分为两组 a, b, c 和 d, e, f , 分别表示在 In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 和 In_{0.63}Ga_{0.37}As_{0.8}P_{0.2} 外延层上腐蚀的倾角与 x 的关系.根据方程 (1) 计算得到腐蚀液对 In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 的选择性即两者的腐蚀速率比与 x 的关系,如图 6 所示.由图可知,随着 HCl

的增加,腐蚀液的选择性降低,腐蚀斜面的倾角增大,并最终趋于固定值.当 $m = 0.5$, x 由 0 增加到 1.25 时,腐蚀液对 In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 的选择比由 42.4 下降到 1.4,相应腐蚀斜面的倾角从 1.35 增加到 35.9°;对 In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.63}Ga_{0.37}As_{0.8}P_{0.2} 的选择比则由 4.2 下降到 0.9,所腐蚀斜面的倾角从 13.5 增加到 48.1°.因此调节腐蚀液的组分可以方便地在外延层上腐蚀出各种倾角的斜面.由图 6 可知,溶液的选择性主要通过 HCl 的浓度来调节,而 HF 的浓度决定着溶液的选择比可以达到的最大和最小值.比较图 6 的曲线可知, HF 浓度越低,所能达到的最大选择比越大;而 HF/ CrO₃ 的体积比为 0.5 时可获得的角度最大,相应的选择比可以达到最小值.

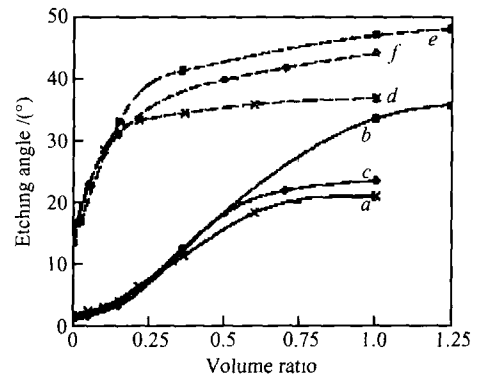


图 5 腐蚀倾角与 HCl/ CrO₃ 体积比的关系
Fig. 5 Angles of taper on In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y $y = 0.4$ for curves a, b, c , and $y = 0.2$ for curves d, e, f with HF/ CrO₃ volume ratio of 1.5 for curves a, d , 0.5 for curves b, e , and 0.15 for curves c, f

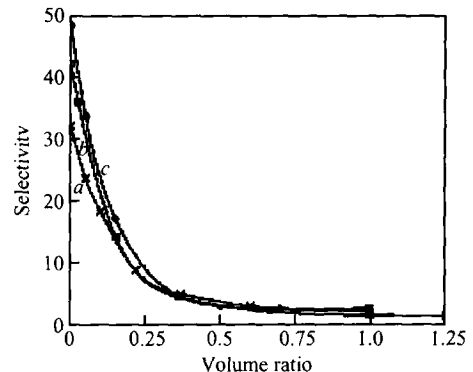


图 6 腐蚀液选择性与 HCl/ CrO₃ 体积比的关系
Fig. 6 Selectivity of In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} with HF/ CrO₃ volume ratio of $a = 1.5, b = 0.5$, and $c = 0.15$

在试验的组分范围内,溶液对 $\text{In}_{0.81}\text{Ga}_{0.19}\text{As}_{0.4}\text{P}_{0.6}$ 外延层的腐蚀非常缓慢,未能测出腐蚀斜面的倾角;对 InP 则不腐蚀. 根据以前的研究得知^[9],当 InGaAsP 材料中 P 组分超过 0.6 时,材料表面极易氧化形成致密的保护层,从而阻止溶液的进一步腐蚀. 因此,对于这种溶液, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($y > 0.6$) 可以作为腐蚀停止层.

当 $\text{HCl}/\text{HF}/\text{CrO}_3$ 的体积比为 $x:m:1$ ($m =$

1.5, 0.5 和 0.15), x 由 0 变化到 1.25 时,均能在 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($y = 0.2, 0.4$) 外延层上腐蚀出表面光滑、平坦的楔形结构;当 $m = 0.5$, x 为 0.025, 0.36 和 1.0 时,在 $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 外延层上所腐蚀出的楔形结构的 SEM 图像分别如图 7 中的 (a), (b) 和 (c) 所示,相应的倾角为 1.5° , 12.5° 和 33.7° .

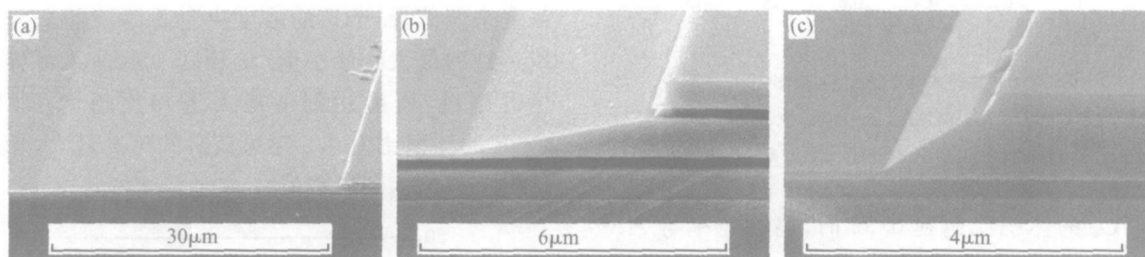


图 7 $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 外延层上所腐蚀出斜面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the etched taper structure on $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ layer with $\text{HCl}/\text{HF}/\text{CrO}_3$ volume ratio of $x:0.5:1$ (a) $x=0.025$; (b) $x=0.36$; (c) $x=1.0$

在试验的组分范围内,溶液对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ ($y = 0.2, 0.4, 0.6$) 层的腐蚀表面形貌没有明显的差别,腐蚀表面的粗糙度随着溶液中 HCl 或 HF 的增加而略有增加. $\text{HCl}/\text{HF}/\text{CrO}_3$ 的体积比分别为 0.025:0.5:1, 1.25:0.5:1 和 0.025:1.5:1

时,在 $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 外延层上所腐蚀斜面的 AFM 图像,分别如图 8 (a), (b) 和 (c) 所示,相应的腐蚀表面的均方根粗糙度为 1.1 nm, 1.6 nm 和 1.5 nm. 对比图 6 的 a 和 b 可知,随着 HCl 的增加,角锥状突起变得更细密,表面粗糙度略有增加.

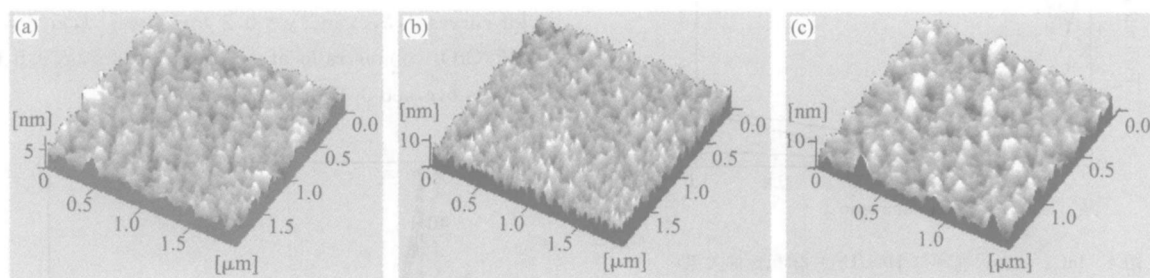


图 8 在 $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ 外延层上腐蚀斜面的 AFM 图像

Fig. 8 AFM image of the etched $\text{In}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}\text{As}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ surface with $\text{HCl}/\text{HF}/\text{CrO}_3$ volume ratio of 0.025:0.5:1 (a), 1.25:0.5:1 (b), and 0.025:1.5:1 (c)

根据以上的试验和讨论结果得知,当溶液中不含 HCl 时,由于 $\text{InGaAs}/\text{InGaAsP}$ 间的带隙差,注入的空穴容易转移到窄带隙的 InGaAs 层上导致其氧化分解,因此 InGaAs 的腐蚀速率高于 InGaAsP . 随着 InGaAsP 中 P 组分的增加,其带隙增大,注入的空穴更容易转移到 InGaAs 层上,因此溶液对 In

$\text{GaAs}/\text{InGaAsP}$ 的选择比增大. 随着 HCl 的加入,由于 Cl^- 和 In 离子容易形成稳定的氯化物^[14],反应机理由空穴注入氧化控制向纯化学反应控制过渡,材料间带隙差的影响下降,因此溶液对 $\text{InGaAs}/\text{InGaAsP}$ 的选择性降低;并且由于局部化学反应的增强,腐蚀表面的角锥状突起变得更细密.

4 结论

利用动态掩膜湿法腐蚀技术,首次研究了 HCl/ HF/ CrO₃ 溶液对与 InP 衬底晶格匹配的 In_yGa_{1-y}As_{1-x}P_x ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) 材料的腐蚀特性。随着溶液中 HCl 的增加,腐蚀机理由空穴注入氧化控制向化学反应控制过渡,溶液对 InGaAs/ InGaAsP 的选择性降低。对于 HCl (36wt %)/ HF (40wt %)/ CrO₃ (10wt %) 的体积比为 $x:0.5:1$ 的溶液,随着 x 由 0 增加到 1.25,相应的腐蚀液对 In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 的选择比由 42.4 降到 1.4;通过调节溶液的选择性,在 In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} 外延层上制备出表面的均方根粗糙度小于 1.6nm,倾角从 1.35 到 35.9 的各种楔形结构。

致谢 感谢中国科学院化学研究所和清华大学材料分析中心在原子力显微镜和扫描电子显微镜测试方面给予的支持和帮助。

参考文献

- [1] Umbach A, Trommer D, Unterbörsh G, et al. Ultrafast, high-power 1.55 μ m side-illuminated photodetector with integrated spot size converter. *OFC*, 2000: FG2
- [2] Jacobs B, Weiershausen W. Vertically tapered spot size transformers by a simple masking technique. *Electron Lett*, 1995, 31(10): 794
- [3] Huang Hui, Huang Yongqing, Ren Xiaomin. Ultra-narrow spectral linewidth photodetector based on taper cavity. *Electron Lett*, 2003, 39(1): 113
- [4] Boutros K S, Bedair S M. Direct writing of GaAs optical waveguides by laser-assisted chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(15): 2041
- [5] Colas E, Bhat R. Lateral and longitudinal patterning of semiconductor structures by crystal growth on nonplanar and dielectric-masked GaAs substrates: application to thickness-modulated waveguide structure. *J Cryst Growth*, 1991, 107: 226
- [6] Huang Hui, Huang Yongqing, Ren Xiaomin. Selective wet etching of AlGaAs in HF/ CrO₃ solutions: Applications to vertical taper structures in integrated optoelectronic devices. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 20(3): 1107
- [7] Klockenbrink R, Peiner E, Wehmann H H, et al. Wet chemical etching of alignment V-grooves in (100) InP through Titanium or In_{0.53}Ga_{0.47}As masks. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(6): 1594
- [8] DeSalvo G C, Tseng W F, Comas J. Etch rates and selectivities of citric acid/ hydrogen peroxide on GaAs, Al_{0.3}Ga_{0.7}As, In_{0.2}Ga_{0.8}As, In_{0.53}Ga_{0.47}As, In_{0.52}Al_{0.48}As and InP. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(3): 831
- [9] Theuwis A, Gomes W P. A fundamental study on n⁻ and p⁻ In_{0.53}Ga_{0.47}As in H₂O₂ solution. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1390
- [10] Theuwis A, Vermeir I E. On the selective etching of In_{0.53}Ga_{0.47}As and In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.61}P_{0.39} versus InP in alkaline K₃Fe(CN)₆ solutions. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(3): 1172
- [11] Theuwis A, Gomes W P. Electrochemical and etching behavior of InP and In_{0.53}Ga_{0.47}As in alkaline hypobromite solutions. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1903
- [12] Van de ven J, Weyher J L, Van den Meerakker J, et al. Kinetics and morphology of GaAs etching in aqueous CrO₃-HF solutions. *J Electrochem Soc*, 1986, 133(4): 799
- [13] Weyher J L, Fornari R, Görög T, et al. HBr-K₂Cr₂O₇-H₂O etching system for indium phosphide. *J Cryst Growth*, 1994, 141: 53
- [14] Hsieh H F, Yeh C C, Shih H C. The dependence of the etching properties of illuminated InAs, GaP, and other - semiconductors in concentrated HCl solutions on the formation of chloro complexes. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(2): 463

Selective Wet Etching of InGaAs/ InGaAsP in HCl/ HF/ CrO₃ Solutions : Application to Vertical Taper Structures *

Huang Hui¹, Wang Xingyan¹, Ren Xiaomin¹, Wang Qi¹, Huang Yongqing¹,
Gao Junhua², and Ma Xiaoyu²

(1 Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(2 Institution of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract : The etching characteristics of In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y (y = 0, 0.2, 0.4, 0.6), lattice matched to InP substrate, were studied using the dynamic etch mask technique. For solutions with HCl(36wt %) HF(40wt %) CrO₃ (10wt %) volume ratio of x : 0.5 : 1, the selectivity decreases from 42.4 to 1.4 for In_{0.53}Ga_{0.47}As/ In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} with HCl/ CrO₃ volume ratio x increasing from 0 to 1.25. The selective etching was experimentally applied to fabricate vertical taper structures with angles ranging from 1.35° to 35.9° on the In_{0.72}Ga_{0.28}As_{0.6}P_{0.4} epitaxial layer. Surface roughness of the etched taper is less than 1.6nm.

Key words : dynamic etch mask; selective etching; wet chemical etching; vertical taper structures; InGaAsP

PACC : 5200F; 5200H; 8160C

Article ID : 0253-4177(2005)07-1469-06

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA312020), the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2003CB314901), and the Key Project of National Natural Science Foundation of China (No. 90201035)

Huang Hui male, was born in 1974, PhD, associate professor. He is engaged in research on semiconductor optoelectronic devices and epitaxy growth.

Received 13 September 2004, revised manuscript received 22 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics