

# A IAs 选择性湿氮氧化的工艺条件 对氧化速率的影响\*

张 益 潘 钟 杜 云 黄永箴 吴荣汉

(中国科学院半导体研究所 国家光电子工艺中心 北京 100083)

**摘要** 结合垂直腔面发射激光器的制备,详细研究了 A IAs 选择性湿氮氧化工艺中氧化炉温、氮气流量、水温等条件和 A IAs 薄层的横向氧化速率之间的关系及其对氧化结果的影响,给出了合理的定性解释,并得到了可精确控制氧化过程及其均匀性的工艺条件.在优化的工艺条件下运用湿氮氧化制备出低阈值的 InGaAs 垂直腔面发射激光器

PACC: 8160C, 4255P; EEACC: 2550E

## 1 引言

因为在约 400~500 温度下的湿氮氧化对 A IAs 和高 Al 组分的 AlGaAs 具有很强的选择性,而且形成的氧化层性能稳定,电绝缘性好,折射率低,非常适合于电流限制和光学限制,所以这种氧化工艺在 III-V 族半导体器件制备及光电集成中有着广阔的应用前景,目前已用于 AlGaAs-GaAs-InGaAs 量子阱激光器、垂直腔面发射激光器(VCSEL)以及 GaAs 基 MOSFET 等器件制备的研究中<sup>[1~4]</sup>.近来最为引人注目的是湿氮氧化在 VCSEL 研制中的应用.由于 VCSEL 具有许多独特的优点,在光通信、光互连等领域极有应用前景<sup>[5,6]</sup>. VCSEL 制备的一个难点是形成理想的电流注入限制,而湿氮氧化可以方便地在 VCSEL 中形成良好的电流及光学限制层,从而使 VCSEL 的器件性能取得了突破性进展<sup>[7~10]</sup>.因此湿氮氧化已成为目前 VCSEL 及其列阵研制中应用最为广泛的工艺之一.

对 Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 的选择性湿氮氧化工艺,人们较多地研究了氧化过程的动力学问题和氧化产物的成分、微观结构以及界面情况等<sup>[11~15]</sup>.为了在器件制备中精确控制氧化过程,保证其均匀性和重复性,对氧化速率的控制就显得尤为重要.影响氧化速率的因素很多,比如材料中 Al 组分的多少、A IAs 层的厚度和结构、氧化时间的长短以及所采用的工艺条件等.由于对湿氮氧化的研究目前尚不成熟,许多问题都有待进一步深入分析.

为了在 VCSEL 的器件制备中得到理想的 A IAs 湿氮氧化结果,我们详细研究了氧化炉

\* 国家自然科学基金(69896260 和 69688002)支持项目

张 益 男,1970 年出生,博士生,现从事垂直腔面发射激光器的研制工作

吴荣汉 男,1938 年出生,研究员,现从事光电子学研究

1997-09-22 收到,1997-11-18 定稿

温、氮气流量、水温等条件和 A I A s 薄层的横向氧化速率的关系及其对氧化结果均匀性的影响,并作出合理的定性解释。根据优化的工艺条件,我们在 InGaA s 量子阱垂直腔面发射激光器中运用湿氮氧化形成电流和光学限制层,使器件的阈值电流低达 200 $\mu$ A。

## 2 实验方法

我们用于湿氮氧化实验的材料是 MBE 生长的 P 型 A I A s/GaA s 布拉格反射器 (DBR),其中 A I A s 层约 84nm, GaA s 层约 70nm,这是 VCSEL 结构中的一部分。DBR 解理成约 5mm 见方的小片,通过光刻和化学腐蚀形成条形台面结构,露出多对 A I A s/GaA s 层的侧面,清洁处理后再放入氧化炉中,通过高纯氮气携带加热的水蒸汽经过片子表面,从而对 DBR 中的 A I A s 层进行横向氧化。改变炉温、氮气流量、水温等条件进行相同时间的氧化就可比较不同条件下的氧化速率。

由于 A I A s 氧化后形成的氧化物折射率低 (约 1.6),从 DBR 正面看氧化区域就呈橙黄色或黄色,而未氧化区域仍为无色,所以可以方便地在光学显微镜下观察 A I A s 层侧向氧化的情况,并测量氧化宽度。图 1 给出了实验所用样品的结构和氧化结果示意图。对多层结构各 A I A s 层的侧向氧化宽度存在一定的偏差,其原因尚不清楚<sup>[15]</sup>,我们认为可能与 A I A s 层距离表面的垂直深度有关,从而使 A I A s 层侧面的载气气流状态有所不同。对此我们取每次最大的氧化宽度作为测量结果。

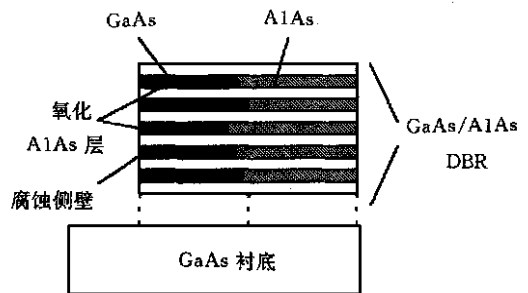


图 1 实验样品结构和氧化结果示意图

## 3 实验结果和分析

### 3.1 氧化宽度和炉温、时间的关系

图 2 为不同氧化炉温下 A I A s 层氧化宽度  $d_{ox}$  随时间  $t$  的变化关系。可以看出,炉温在 390~430 之间时,在 30 分钟以内  $d_{ox}$  和  $t$  基本成线性关系,即氧化速率是恒定的。

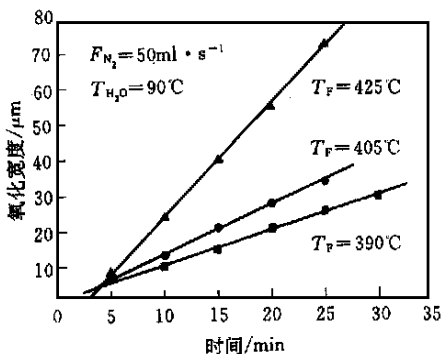


图 2 不同炉温下 A I A s 氧化宽度和时间的关系

在湿氮氧化过程中有两种机制影响氧化速率,一个是水在氧化层中的扩散过程,一个是氧化反应过程。因此 A I A s 湿氮氧化的宽度和时间的关系可表示为<sup>[11]</sup>:

$$d_{ox}^2 + A d_{ox} = B (t - \tau) \quad (1)$$

其中  $B$  和水穿过氧化层的扩散常数有关,  $B/A$  和在 A I A s 与氧化物界面发生氧化反应的速率常数有关,  $\tau$  为初始氧化时间常数。

对氧化速率受氧化反应过程限制的情况,即扩散过程相对可以忽略时, (1) 式可简化为  $d_{ox} =$

$\frac{B}{A} (t - \tau)$ , 这时氧化速率恒定。图 2 的结果与此符

合,说明在较短时间内,氧化层深度较小,水的扩散过程相对来说比较迅速,氧化速率主要受氧化反应本身限制.由于氧化速率恒定,在这段时间内要获得所需的氧化宽度比较容易控制.图2中不同炉温下 $\tau$ 略有差别,说明不同炉温对氧化反应起始过程的影响也有所不同.

进一步的实验表明,当氧化时间再增长时,氧化宽度不再随时间线性增加,而是更慢一些.这说明随着氧化层深度增大,水的扩散过程逐渐起作用,氧化速率也就变为受扩散速率限制,这时(1)式可变为 $d_{ox} = B t$ .所以长时间的氧化宽度难以被精确控制.

由上面的分析可知,短时间内恒定的氧化速率反映了氧化反应本身的速率常数 $r$ ,它和炉温 $T_F$ 的关系应满足Arrhenius定律<sup>[12]</sup>:

$$r = \frac{B}{A} = C \exp\left(-\frac{E_a}{kT_F}\right) \quad (2)$$

其中 $E_a$ 为反应激活能,由不同炉温下的氧化速率可计算出 $E_a$ .根据图2的数据算出本实验所用的AlAs结构的氧化反应激活能约为1.3eV,由此就可大致推算出其它炉温下的氧化速率.不过炉温较高时氧化速率很快,其氧化精度不易控制,重复性也较差.一般氧化速率小于 $2\mu\text{m}/\text{min}$ 时氧化结果的均匀性较好.

### 3.2 氧化速率和氮气流量、水温的关系

图3和图4分别是氧化速率和氮气流量 $F_{N_2}$ 、水温 $T_{H_2O}$ 的关系,氧化时间为10分钟.

显然,如果氮气携带到氧化区域的水蒸汽流量未到一定量时,氧化速率是与其有关的.该水蒸汽流量 $M$ 可表示为:

$$M = \frac{F_{N_2} P_{H_2O}}{A (P_0 - P_{H_2O})} \quad (3)$$

其中 $P_{H_2O}$ 是水的饱和蒸汽压; $P_0$ 是盛水容器中的总气压; $A$ 是常数.而 $P_{H_2O}$ 和水温有关,基本是随水温升高而增大.

由图3、4可知,当 $F_{N_2}$ 和 $T_{H_2O}$ 比较低时,氧化速率和 $F_{N_2}$ 、 $T_{H_2O}$ 的关系基本满足式(3),说明这时送到AlAs层边缘的水蒸汽大都被吸收参与反应,氧化速率也就受到水蒸汽流量的限制.当 $F_{N_2}$ 和 $T_{H_2O}$ 升高到一定程度,氧化速率便趋于饱和,此时水蒸汽流量已满足氧化反应的需要或已经过剩,氧化速率就受水的扩散和氧化反应过程限制.这段范围内的氧化过程稳定,重复性也较好.我们还发现,氧化均匀性和载气气流的稳定性有很大关系,当 $F_{N_2}$ 较低时,气流不太稳定,易受干扰,从而使同一层AlAs的氧化宽度也不均匀.

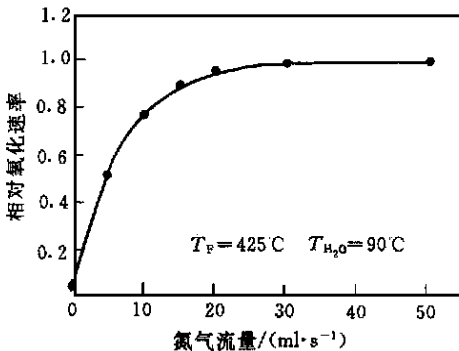


图3 AlAs氧化速率和氮气流量的关系

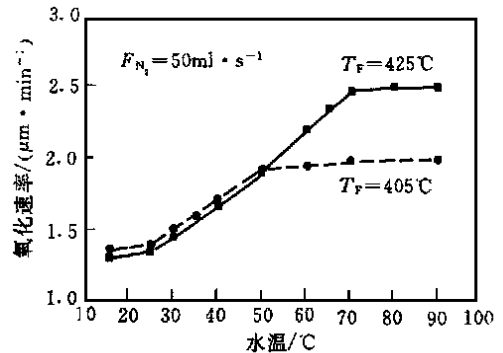


图4 AlAs氧化速率和水温的关系

由图 4 可看出, 氧化速率趋于稳定的水温 and 氧化炉温有关 炉温低, 氧化速率低, 所需的水蒸汽流量就少, 氧化速率稳定的水温也低 氧化时为了保证条件稳定, 容器中的水面高度应尽量保持不变, 因此水温不宜过高, 因为水温高会使水的消耗增加, 水面涨落较大, 特别是在长时间氧化过程中 根据图 4 就可选取合适的水温

由以上结果可知, 为了精确控制湿氮氧化的速率, 保证氧化结果的均匀性和重复性, 应选取合适的炉温, 使氧化速率在  $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{m in}$  之间, 并使氧化控制在一定时间内, 同时氮气流量充分高, 水温适当, 以保证稳定的气流和充足的水汽量 另外在实验中我们还发现氧化结果和工艺流程的规范程度也有很大关系, 所以还应尽量规范工艺流程

### 3.3 VCSEL 器件制备

在垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 的制备中我们采用了湿氮氧化工艺<sup>[16]</sup> 我们的 VCSEL 材料由 MBE 生长, 包括 23.5 对 AlAs/GaAs N 型 DBR、20 对 AlAs/Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As/GaAs 台阶形 P 型 DBR 以及由 InGaAs/GaAs 3 量子阱有源区和 Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>As 限制层构成的一个波长谐振腔 经过多次光刻和腐蚀以后, 对 P 型 DBR 中靠近有源区的一两层 AlAs 层进行湿氮氧化, 形成电流限制层, 由于其折射率低, 氧化层同时还可起到光学限制的作用 完成后的 VCSEL 器件结构如图 5 所示

在湿氮氧化过程中, 根据上述实验结果我们选取炉温为 400 , 氮气流量 50m l/s, 水温 90 , 氧化速率略大于  $1 \mu\text{m}/\text{m in}$  氧化后在 VCSEL 器件中得到电流注入孔径直径约  $2 \mu\text{m}$ , 偏差在 10% 左右 最后所得的 VCSEL 在室温下实现连续工作, 激射波长为 940nm, 输出光功率和注入电流的关系曲线如图 6 所示, 其阈值电流低至  $200 \mu\text{A}$ .

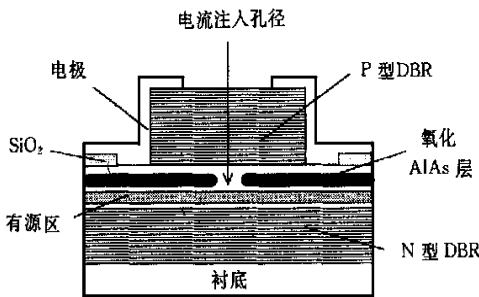


图 5 选择氧化制备的 VCSEL 结构示意图

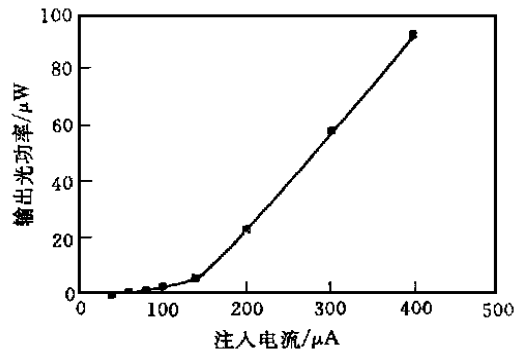


图 6 选择氧化制备的 VCSEL 的  $L-I$  曲线

## 4 结论

我们在多种条件下进行了 AlAs/GaAs DBR 的湿氮氧化实验, 得到了氧化炉温、氮气流量以及水温等条件和 AlAs 层横向氧化速率之间的关系 在较短时间 (约 30 分钟) 内, 氧化速率保持恒定, 速率主要受氧化反应限制, 反应激活能约  $1.3\text{eV}$  氧化速率会随氮气流量和水温的升高而趋于恒定, 使得氧化过程更加稳定 为保证氧化结果的均匀性和重复性, 应选取适当的炉温和水温以及较大的氮气流量, 得到合适的氧化速率, 并规范工艺流程, 以精确控制氧化过程

根据以上结果,我们在垂直腔面发射激光器的制备过程中选取优化的工艺条件,用湿氮氧化形成电流和光学限制层,制备出氧化孔径约  $2\mu\text{m}$ 、阈值电流低达  $200\mu\text{A}$  的 InGaAs 垂直腔面发射激光器

### 参 考 文 献

- [ 1 ] J. M. Dallesasse *et al* , Appl Phys Lett , 1990, **57**(26): 2844~ 2846
- [ 2 ] S. A. Maranowski *et al* , Appl Phys Lett , 1993, **63**(12): 1660~ 1662
- [ 3 ] D. L. Huffaker *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **65**(1): 97~ 99
- [ 4 ] E. I. Chen, N. Holonyak, Jr and S. A. Maranowski, Appl Phys Lett , 1995, **66**: 2688~ 2690
- [ 5 ] J. L. Jewell *et al* , IEEE J. Quantum Electron , 1991, **27**(6): 1332~ 1346
- [ 6 ] Y. M. Wong *et al* , J. Lightwave Technol , 1995, **13**(6): 995~ 1016
- [ 7 ] G. M. Yang, M. H. MacDoagl and P. D. Dapkus, Electron Lett , 1995, **32**(11): 886~ 888
- [ 8 ] K. L. Lear *et al* , Electron Lett , 1995, **31**(3): 208~ 209
- [ 9 ] K. D. Choquette *et al* , Electron Lett , 1994, **30**(24): 2043~ 2044
- [ 10 ] C. L. Chua, R. L. Thornton and D. W. Treat, IEEE Photon Technol Lett , 1997, **9**(8): 1060
- [ 11 ] M. Ochiai *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **68**(14): 1898~ 1900
- [ 12 ] R. S. Burton and T. E. Schlesinger, J. Appl Phys , 1994, **76**(9): 5503~ 5507.
- [ 13 ] J. H. Kim *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**(22): 3357~ 3359
- [ 14 ] R. D. Twesten *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**(1): 19~ 21.
- [ 15 ] T. Takamori, K. Takemasa and T. Kamijoh, Appl Phys Lett , 1996, **69**(5): 659~ 661.
- [ 16 ] Huang Yongzhen *et al* , Proceedings of Third Chinese Optoelectronics Workshop, Changchun, August 1996, **B10**: 49~ 51.

## Influence of Process Conditions of A IAs Selective Wet Oxidation on Oxidizing Rate

Zhang Yi, Pan Zhong, Du Yun, Huang Yongzhen, Wu Ronghan

*(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences,  
National Research Center for Optoelectronic Technology, Beijing 100083)*

Received 22 September 1997, revised manuscript received 18 November 1997

**Abstract** The relation between the lateral oxidizing rate of A IAs thin layers and process conditions such as furnace temperature,  $\text{N}_2$  flow rate and water temperature in A IAs selective wet oxidation, as well as their influence on oxidation results have been studied in details for the fabrication of vertical cavity surface emitting lasers (VCSEL). Reasonable qualitative explanations on the oxidation results are proposed, and process conditions which can control the oxidation procedure and uniformity precisely are concluded. InGaAs VCSELs with low threshold current have been fabricated by using wet oxidation under optimized conditions

**PACC:** 8160C, 4255P; **EEACC:** 2550E