

Si 基外延 GaN 中位错的光助湿法化学显示*

赵丽伟¹ 刘彩池^{1,†} 滕晓云¹ 郝秋艳¹ 朱军山¹ 孙世龙¹
王海云¹ 徐岳生¹ 冯玉春² 郭宝平²

(1 河北工业大学材料学院 信息功能材料研究所, 天津 300130)

(2 深圳大学光电子学研究所, 深圳 518060)

摘要: 采用 1000W 卤钨灯作为光源, 对 GaN 外延膜在 KOH 溶液中进行化学腐蚀, 以显示晶体位错. 采用扫描电子显微镜、原子力显微镜观察位错密度及表面形貌, 得到了清晰的腐蚀图形. 提出了腐蚀机理, 光照激发位错处产生电子-空穴对, 加速位错处的腐蚀速率. GaN 表面出现了大量的六角腐蚀坑(位错露头). 优化了 KOH 溶液的腐蚀条件.

关键词: GaN; 湿法化学腐蚀; 六角腐蚀坑

PACC: 6170J; 6855; 7280E

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-1046-05

1 引言

GaN 熔点和饱和蒸汽压高, 很难制备出体单晶, 因此它都是在其他衬底上通过异质外延而获得的. 常用的衬底有蓝宝石, SiC, Si 和 GaAs 等. 由于硅片工艺成熟、成本低, 且易于获得大直径高质量晶体, 因此 Si 上外延生长 GaN 有极好的应用前景. 然而 GaN 与 Si 之间存在着很大的晶格失配(17%)与热膨胀系数失配(56%), 使得外延层产生大量的位错, 且密度高达 $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. 高密度的位错影响 GaN 制作的器件的性能^[1,2], 如何准确显示这些位错成为鉴别外延质量的关键.

GaN 材料的一个重要特点是在强腐蚀环境下稳定性高. 工业上干法腐蚀^[3]缺陷费用较高, 对材料产生损伤, 影响随后制作器件的性能. 近几年来, 研究了一种光电化学腐蚀, 它通过激光或汞灯照射样品表面, 加速腐蚀^[4~6]速率. 该法要求制备电极并与样品表面形成良好的欧姆接触^[7], 但制作欧姆接触恰恰是 GaN 器件的难题. 本文采用卤钨灯照射, 研究了一种湿法腐蚀, 可以解决上述不足. 它的设备和操作简单, 对样品制备无特殊要求, 且不对样品产生损伤. 湿法化学腐蚀能清晰地晶体表面位错露头处形成腐蚀坑, 腐蚀的重复性、稳定性好, 能准确显示出晶体中的位错密度. 本文对 KOH 腐蚀液浓度与温度对 GaN 腐蚀位错形貌的影响与卤钨灯加快腐蚀机理进行了研究, 提出了清晰显示 GaN 中位错

的优化腐蚀工艺.

2 实验

样品是用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法在 Si(111)衬底上生长的 GaN 外延片, 缓冲层为高温 AlN(1060℃)和低温 GaN(525℃)双缓冲层, 然后在 1060℃ 生长 GaN 外延层. 三甲基镓(TM-Ga)、三甲基铝(TMAI)、氨气(NH₃)分别为 Ga 源、Al 源和 N 源, H₂ 为载气, 样品 A 和 B 外延膜的生长时间分别为 800s 和 1000s.

为了观察光照对样品的影响, 样品 A 在黑暗中腐蚀 40min 至 6h, 观察形貌变化; 在自然光中腐蚀 40min 并延长腐蚀时间至 3h, 观察表面形貌变化; 分别在 500W 和 1000W 卤钨灯照射下腐蚀 40min, 比较不同腐蚀条件下得到的腐蚀形貌. 由于腐蚀时放出热量并且卤钨灯照射会升高溶液的温度, 1000W 卤钨灯照射 40min 后, 测得溶液温度由室温升至 50℃, 为研究溶液温度对腐蚀形貌的影响, 分别在恒温 30, 40 和 50℃ 腐蚀, 与光照腐蚀后的缺陷形貌比较, 确认温度对腐蚀的影响. 然后研究了溶液浓度与腐蚀时间对腐蚀形貌的影响, 寻找优化腐蚀工艺.

腐蚀后的样品用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察表面形貌, 并对腐蚀坑密度进行比较, 用透射电子显微镜(TEM)观察 GaN 中的位错.

* 教育部新世纪优秀人才支持计划和河北省自然科学基金(批准号: E2005000042)资助项目

† 通信作者. Email: liucaichi@eyou.com

2005-10-16 收到, 2006-01-24 定稿

3 结果

样品 A 分别在黑暗和自然光、500W 和 1000W 卤钨灯照射下腐蚀,图 1 为腐蚀形貌图. 样品在黑暗中腐蚀 40min 至 6h,样品表面未观察到腐蚀坑;在自然光照射下腐蚀 40min 没有腐蚀坑,腐蚀时间延长至 3h,表面出现少量腐蚀坑,但腐蚀坑较小较浅;500W 卤钨灯照射腐蚀 40min 后,样品表面出现的腐蚀坑增多增大;1000W 时,表面出现大量清晰的腐蚀坑,形状为倒置的六角棱锥. 光照腐蚀过程中,光照促进了位错处的各向异性腐蚀,位错处出现由

六个(1101)小面围绕的六角腐蚀坑(如图 2 所示). 根据图 1(d)计算六角腐蚀坑的密度约 10^8cm^{-2} ,与 TEM 观察得到的位错密度数量级相同,如图 3 所示,可见光辅助湿法化学腐蚀可显示 GaN 中所有的位错. 样品 A 在恒温 30, 40, 50℃ 腐蚀(无光照) 40min 后,SEM 观察表面腐蚀坑大小密度相同,如图 4 所示,与图 1(d)相比,其腐蚀坑小且密度低,因此温度对腐蚀形貌的改善贡献很小. 对样品 B 进行了相同的实验,验证了所得结论. 图 5 为样品 B 光照腐蚀 40min 后的形貌图,比较 A, B 的腐蚀形貌(图 1(d)与图 5)发现,样品 A 表面腐蚀坑密度高于样品 B.

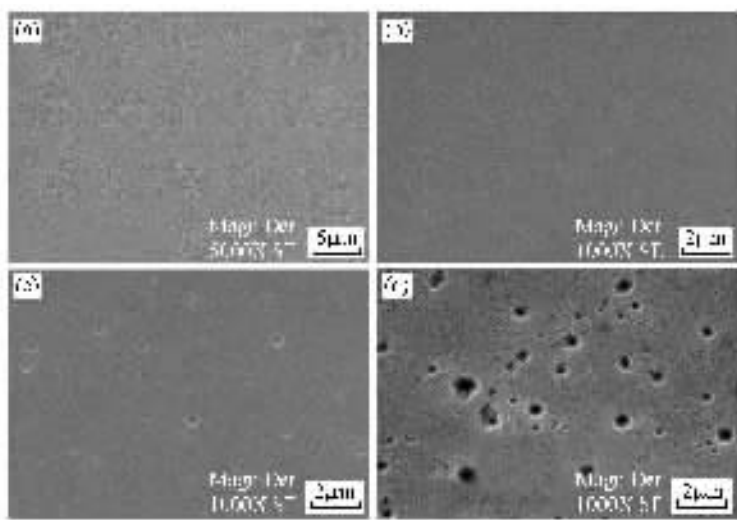


图 1 样品 A 不同条件下腐蚀后样品表面的 SEM 图 腐蚀液 KOH 与 H₂O 重量比为 1 : 1 (a)暗室;(b)自然光照射;(c) 500W 卤钨灯照射;(d) 1000W 卤钨灯照射

Fig.1 SEM images of sample A etched in different conditions The KOH solution is KOH : H₂O = 1 : 1 (weight ratio) (a) Dark room;(b) Exposed in nature light;(c) 500W tungsten halide lamp;(d) 1000W tungsten halide lamp

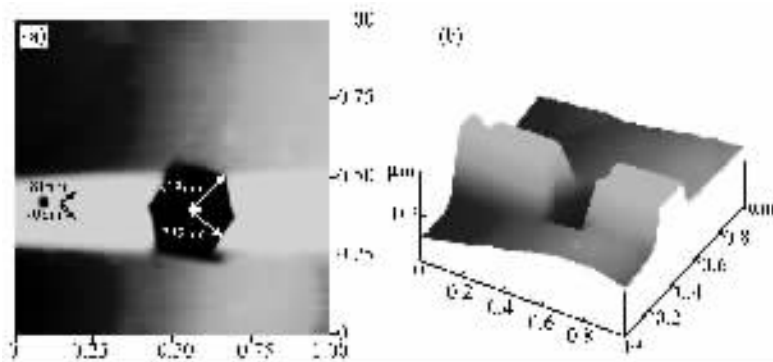


图 2 GaN 表面腐蚀坑的 AFM 图 (a)腐蚀图;(b)剖面图

Fig.2 Images of hexagonal etch pit in GaN epitaxial layer observed by AFM (a) Plan-view image;(b) Cross-section image

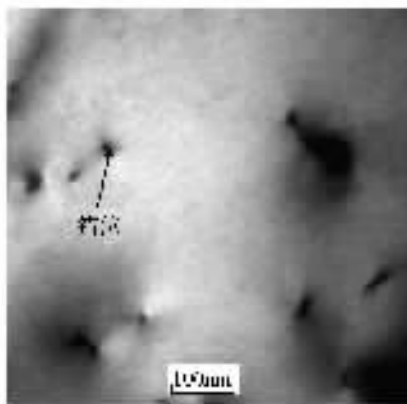
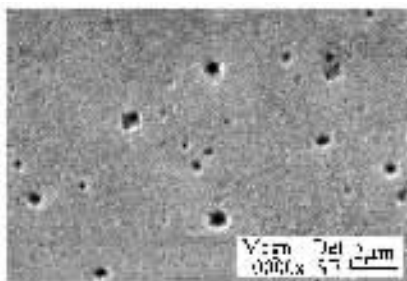
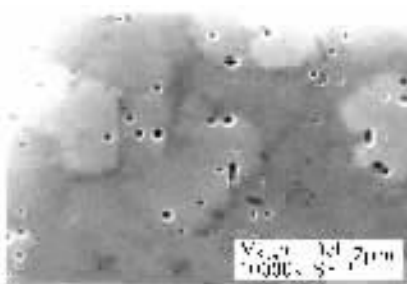


图 3 GaN 中位错的 TEM 图

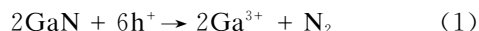
Fig. 3 Image of dislocations observed by TEM

图 4 样品 A 恒温 50°C 腐蚀后的 SEM 图 腐蚀液 KOH 与 H₂O 重量比为 1:1.Fig. 4 SEM image of sample A at 50°C The KOH solution is KOH : H₂O = 1 : 1 (weight ratio).图 5 样品 B 光照腐蚀后的 SEM 图 腐蚀液 KOH 与 H₂O 重量比为 1:1.Fig. 5 SEM image of sample B exposed in tungsten halide lamp The KOH solution is KOH : H₂O = 1 : 1 (weight ratio).

4 讨论

4.1 KOH 电化学腐蚀

GaN 在 KOH 溶液中的腐蚀为电化学腐蚀. Youtsey 等人^[7]在研究 GaN 的光辅助湿法腐蚀时,提出了 GaN 的阳极腐蚀反应式:



式中 h^+ 表示空穴.可见 GaN 的阳极腐蚀需要消耗少数载流子空穴.但是 GaN 中少数载流子密度很低,必须借助光照等手段来产生高密度的少数载流子,促进阳极反应的进行.

GaN 在 KOH 溶液中腐蚀时,在表面形成许多微电池,GaN 外延层由于微电池作用而受到腐蚀. GaN 外延层中位错密度非常高,位错处化学稳定性差,原子间结合力弱,化学腐蚀时,微电池在这些地方作用比较强烈,优先受到腐蚀,形成有规则形状的腐蚀坑,为择优腐蚀.从电化学角度来看,择优腐蚀是因各区域各方向微电池作用强弱不同,引起腐蚀速度不同.有位错的地方,原子排列混乱,内能高,微电池作用强烈,腐蚀速率比完整处快.但由于 GaN 稳定性高,腐蚀难以进行.卤钨灯照射解决了这一难题,光子激发位错处产生电子-空穴对,促进阳极正向反应的进行,从而加速位错处的腐蚀;而晶格完整处腐蚀速率不受影响,因而在位错处形成清晰的腐蚀坑. GaN 的 $(1\bar{1}01)$ 面是原子密排面,腐蚀慢,容易裸露在晶体外面,所以在位错处因择优腐蚀显示出由 $(1\bar{1}01)$ 面组成的六角腐蚀坑.本文即利用此机理显示 GaN 中的位错.

4.2 光照对腐蚀的影响

在黑暗的情况下,没有光照射到样品表面,腐蚀 6h 后仍观察不到腐蚀现象.自然光强度低,在自然光照射下腐蚀,很少的光子到达样品表面,因而腐蚀 3h 后只观察到很小很少的腐蚀坑.样品在 500W 卤钨灯下腐蚀 40min 后,样品表面出现了较大腐蚀坑,但与 1000W 卤钨灯照射相比,腐蚀坑仍较小、较浅.没有光照,腐蚀不能进行,而光照的强度又决定了腐蚀坑的大小与密度,入射光强度越大,达到样品表面光子数目就越多,在位错处激发出更多的电子-空穴对,电化学反应加速进行,位错处腐蚀速率增加.因而 1000W 卤钨灯照射腐蚀,得到了清晰的腐蚀形貌.

样品 A 在卤钨灯照射下腐蚀 40min 后,溶液温度升高到 50°C.与恒温 30,40 和 50°C 的恒温腐蚀样品相比,光照下腐蚀的样品其腐蚀坑多而且大.说明光照不是通过升高腐蚀液的温度加速腐蚀,腐蚀机理与光电化学腐蚀机理相似.光电化学腐蚀利用能量大于半导体禁带宽度的光束照射样品,激发产生光生电子-空穴对,加速 GaN 的腐蚀,利于器件制作.然而要清晰地显示位错,应用能量低于禁带宽度的光照射腐蚀液中的样品.在 GaN 晶格完整处光子能量不足以激发出电子-空穴对,不会加速此处的腐蚀.位错处禁带宽度减小,在光照下激发出更多的电子和空穴对,使载流子浓度增加.这些电子和空穴正

是电极反应所需要的. 选用波长在 400~700nm 之间的卤钨灯, 其光子能量

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} < 3.11\text{eV} \quad (2)$$

光子能量稍低于 GaN 禁带宽度 3.39eV, 无法在晶格完整处激发出电子-空穴对, 但可以在位错处激发出电子-空穴对, 加速位错处腐蚀, 形成六角腐蚀坑, 得到清晰的腐蚀形貌.

4.3 光辅助湿法腐蚀的可靠性

生长初期, 受衬底和外延 GaN 间的晶格失配和热膨胀系数失配的影响, GaN 外延层中位错密度非常高. 生长中受热应力的影响, 内部位错发生滑移, 纯螺位错可以绕过障碍进行交滑移, 使得不同滑移面上的异号螺位错相互抵消, 导致晶体内部位错密度下降. 因而生长时间较长的样品 B 表层位错密度低^[8]. 光辅助湿法化学腐蚀发现, 样品 B 表面腐蚀坑密度比样品 A 低, 与生长过程中位错的分布是一致的, 说明光辅助湿法化学腐蚀能精确地反映晶体内部的位错, 是一种可靠的腐蚀工艺.

4.4 优化腐蚀条件

光照腐蚀过程中, 溶液浓度对腐蚀形貌也有一定影响, 腐蚀液浓度越高, 腐蚀形貌越清晰. 但 KOH 与 H₂O 重量比超过 1:1 时, KOH 不能被稀释, 可能附着在样品表面阻碍反应进行, 使 GaN 表面腐蚀坑较小且密度较低. 比较不同的腐蚀时间, 发现当腐蚀时间为 40min 时, 腐蚀形貌最为清晰. 腐蚀时间超过 40min 时, 出现大量的小腐蚀坑, 被认为是新的位错露头, 因此腐蚀 40min 是显示 GaN 表层中位错的适宜条件. 在不同的条件下腐蚀样品 A(见表 1), 优化的腐蚀条件为室温下光照腐蚀 40min, 溶液中 KOH 与 H₂O 的重量比为 1:1.

5 结论

本文首次采用卤钨灯, 用光照辅助在 KOH 溶液中腐蚀 GaN 薄膜的位错, 得到清晰的腐蚀形貌. 腐蚀时卤钨灯激发位错处电子-空穴对, 加速位错的显示. 优化腐蚀工艺为室温下 100W 卤钨灯光照腐

蚀 40min, 溶液中 KOH 与 H₂O 的重量比为 1:1.

表 1 样品 A 的腐蚀条件

Table 1 Etching condition of sample A

编号	KOH:H ₂ O 重量比	溶液温度 /°C	腐蚀时间 /min	光照
A-1	1:1	50	40	无
A-2	1:1	30	40	无
A-3	1:1	40	40	无
A-4	1:1	室温	40	无
A-5	1:1	室温	40	有
A-6	1.5:1	室温	40	有
A-7	1:2	室温	40	有
A-8	1:5	室温	40	有
A-9	1:1	室温	50	有
A-10	1:1	室温	30	有

参考文献

- [1] Sakai A, Sunakawa H, Usui A. Transmission electron microscopy of defects in GaN films formed by epitaxial lateral overgrowth. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(4):481
- [2] Huang Y, Chen X D, Fung S, et al. Experimental study and modeling of the influence of screw dislocations on the performance of Au/n-GaN Schottky diodes. *J Appl Phys*, 2003, 94(9):5771
- [3] Lee J M, Chang K M, Kim S W, et al. Dry etch damage in n-type GaN and its recovery by treatment with an N₂ plasma. *J Appl Phys*, 2000, 87(11):7667
- [4] Weyher J L, Tichelaar F D, Zandbergen H W, et al. Selective photoetching and transmission electron microscopy studies of defects in heteroepitaxial GaN. *J Appl Phys*, 2001, 90(12):6105
- [5] Zhang Bei, Huang Qiyu, Zhou Dayong, et al. Light-assisted wet etching of semiconductor nitride GaN. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(9):398(in Chinese)[章蓓, 黄其煜, 周大勇, 等. 氮化物半导体 GaN 的光辅助湿法腐蚀. *半导体学报*, 1998, 19(9):398]
- [6] Visconti P, Jones K M, Reshchikov M A, et al. Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(22):3532
- [7] Youtsey C, Adesida I, Bulman G. Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(15):2151
- [8] Yang Wei, Mcpherson S A, Mao Zhigang, et al. Single-crystal GaN pyramids grown on (111) Si substrates by selective lateral overgrowth. *J Cryst Growth*, 1999, 204:270

Light-Assisted Wet Etching of Dislocations in GaN Grown on Silicon^{*}

Zhao Liwei¹, Liu Caichi^{1,†}, Teng Xiaoyun¹, Hao Qiuyan¹, Zhu Junshan¹, Sun Shilong¹,
Wang Haiyun¹, Xu Yuesheng¹, Feng Yuchun², and Guo Baoping²

(1 *Institute of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

(2 *Institute of Optoelectronics, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

Abstract: A new method for the light-assisted wet etching of GaN is demonstrated, the light source for which is a tungsten halide lamp. The dislocation density and surface morphology are investigated by scanning electron microscopy and atomic force microscopy, and an optimal etching morphology is obtained. It is also demonstrated that the light source induces electron-hole pairs and enhances the etching rate at the dislocation sites. Many hexagonal etching pits, which emerge at the dislocations, are observed. The etching mechanism is discussed, and an optimal etching condition is proposed.

Key words: GaN; wet etching; hexagonal etching pits

PACC: 6170J; 6855; 7280E

Article ID: 0253-4177(2006)06-1046-05

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents at the University of the Ministry of Education and the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. E2005000042)

[†] Corresponding author. Email: liucaichi@eyou.com

Received 16 October 2005, revised manuscript received 24 January 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics