

利用线形液膜的红外热像测定 GaAs 的 湿法化学腐蚀启动时长^{*}

刘 霖[†] 叶玉堂 吴云峰 方 亮 陆佳佳 陈镇龙

(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

摘要: 提出了一种测定材料湿法刻蚀启动时长的红外热像新方法. 该方法的实质是利用反应启动时必然有化学热吸收或释放, 从而引起材料表面液层温度变化这一特点, 通过红外热像实时监测系统, 采集液层温度变化过程的红外热像, 从而判断反应启动时长. 理论分析和实验结果均表明, 宽度为 2mm 的呈直线形状的 GaAs 表面酸性液膜是较为理想的监测对象, 因其同时具备温度变化信息和空间分布信息, 可以将线形液膜中心作为理想的观测特征点; 由滑动液滴形成残留线形液膜可以得到超浅液膜, 降低膜厚影响, 温度变化灵敏度高, GaAs 竖直放置, 可以表面避免液膜重力对启动时长的影响, 并经反复实验, 由线形液膜的横向剖面灰度变化得到在本实验条件下, GaAs 材料与 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (5 : 1 : 50)$ 腐蚀液的反应启动时长约为 0.2s. 该方法的提出, 对于化学反应时间控制、快速腐蚀技术以及化学吸附等性能研究均具有重要价值.

关键词: 砷化镓; 腐蚀; 红外辐射; 实时监测; 液滴

PACC: 7850G; 7280E; 8170G

中图分类号: TN301.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)02-0222-05

1 前言

普遍认为不断提高刻蚀速率, 是半导体湿法刻蚀技术持续发展的根本所在^[1], 因为, 与干法刻蚀技术相比, 只有不断提高刻蚀速率, 才能克服横向腐蚀^[2]等缺陷, 进一步突出其应用面广^[3]、成本低^[4]、选择腐蚀性能好^[5]等优势. 快速湿法刻蚀技术, 一直是国内、外学者的研究热点, 例如, Walczak 等人^[6]利用微波处理溶液, 增强 Si 的化学刻蚀速率; Tanaka 等人^[7]报道了接近沸点的 KOH 溶液快速刻蚀半导体材料的相关方法; 本课题组^[8]也报道了利用 YAG 激光辐照提高 GaAs 刻蚀速率, 得到性能更好的直线凹槽等.

随着刻蚀速率的不断提高(通常为秒级甚至在 1s 左右), 对时间的控制精度要求也越来越高^[9], 化学反应启动时长^[10](刻蚀材料与腐蚀溶液从开始接触到腐蚀开始需要一定的时间)的存在, 对快速刻蚀的时间控制而言, 有着较大影响, 已经不容忽视. 但至今仍缺乏有效的技术手段对反应启动时长进行测定, 往往对其进行大致估计或完全忽略, 这一缺失, 将最终制约快速刻蚀技术的进一步发展.

本文从化学反应过程伴随热生成或吸收这一现象出发, 利用红外热像实时监测系统, 对竖直 GaAs 表面滑动液滴残留线形液膜进行红外灰度实时采集, 从中获得了反应启动时长的相关信息, 该方法也可用于其他材料的反应启动时长测试, 据我们所知, 该方法国内、外文献均未见报道.

2 实验

实验系统如图 1 所示. 该系统主要由红外热像仪、三维平台、黑箱、自动气压喷雾器以及计算机构成, 红外热像仪和三维平台是直接影响监测效果的主要单元. 红外热像仪热响应时间小于 4ms, 分辨率为 320×240 , 等效温度分辨率小于 $100\text{mk} @ 30^\circ\text{C}$; 三维平台最小分辨率为 0.01mm, 全行程重复定位精度小于 $1.7\mu\text{m}$.

通过计算机监视器、控制单元以及三维平台的共同作用, 将红外热像仪及喷雾器调节到合适位置, 腐蚀液为稀释的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 溶液, 分析纯, 体积比为 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 50$. 红外热像仪可以对表面红外辐射分布进行实时采集, 并将采集到的热像信息实时输入计算机进行处理, 输出

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60277008), 教育部(批准号:03147), 国防科技重点实验室(批准号:514910501005DZ0201), 电科院及四川省科技厅(批准号:04GG021-020-01) 资助项目

[†] 通信作者, Email: juanxiul@uestc.edu.cn

2006-08-15 收到, 2006-09-25 定稿

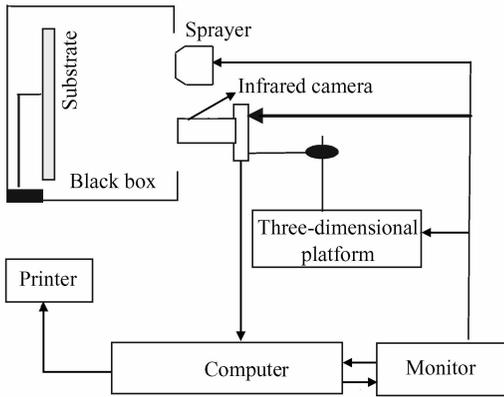


图 1 红外热像实时监测实验装置

Fig.1 Real-time monitoring setup of infrared thermal image

热像图、红外辐射灰度均值和三维灰度分布等信息，并可将该信息进行反馈，对喷雾器、三维平台以及红外热像仪等进行实时调整。

利用红外热像来判断 GaAs 与 $H_2SO_4-H_2O_2$ 的反应启动时长，其本质是利用 GaAs 与 $H_2SO_4-H_2O_2$ 在反应过程中，一旦反应启动，必然伴随着化学热的吸收或释放，从而引起液膜温度变化，而红外热像以灰度形式表征温度变化的情况。

3 结果与讨论

3.1 固体表面不同温线形液膜的三维红外灰度分布特征

研究的最大难点在于选择合适的监测对象，一般的液膜、浅液层等的红外热像图中，只包含了温度变化信息，如图 2 所示。且因为每一点的灰度值均不相等，无论将哪一个位置的灰度值作为特征点都

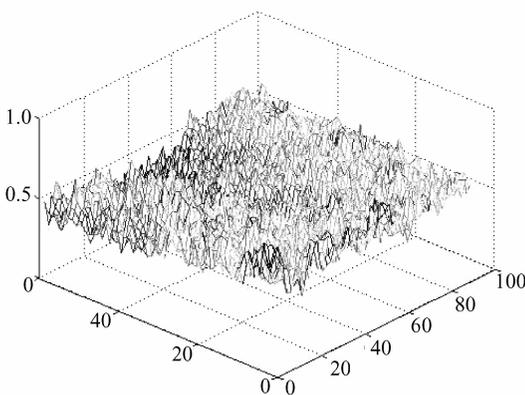


图 2 $LaAlO_3$ 表面水膜的三维红外灰度分布

Fig.2 Three-dimensional grey distribution of water film on the surface of $LaAlO_3$

缺乏足够的依据，也就不利于从热像中提取包含腐蚀启动时长的有效参数。要想由红外热像中顺利获得反应启动时长，必须首先确定一个有效的特征点，也就是说，监测对象必须具备一定的空间分布信息。在大量的实验甄别中，我们发现，2mm 左右的线性液膜的红外灰度不仅能够提供温度分布与变化信息，还因为固-液表面张力的影响，使红外灰度分布具备一定的空间信息，线性液膜的中心易于作为特征点研究。2mm 左右的线性液膜是指 GaAs 表面的酸性腐蚀液膜形状为直线形，其宽度约为 2mm。

图 3 是当室温为 $16^\circ C$ 时， $LaAlO_3$ 衬底表面温度分别为 5 和 $25^\circ C$ 时线性水膜的三维红外灰度分

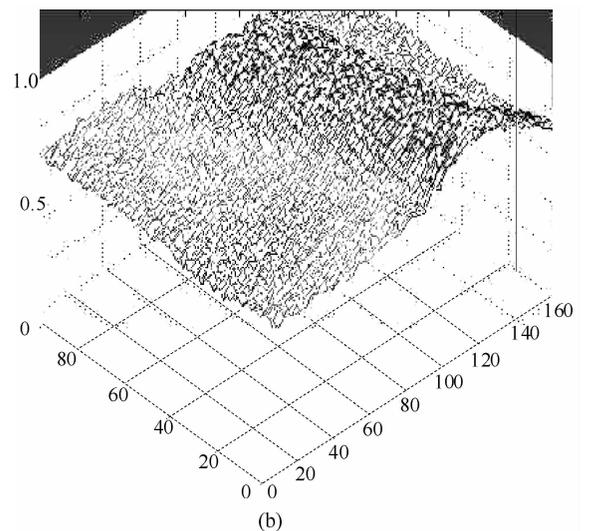
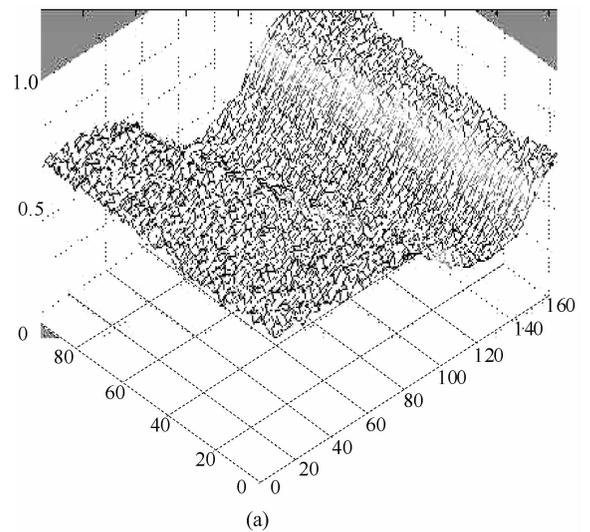


图 3 $LaAlO_3$ 衬底表面不同温度线形水膜的三维红外灰度分布特征 (a) $T = 5^\circ C$; (b) $T = 25^\circ C$

Fig.3 Three-dimensional grey distributions of the different temperature line shapes water film on the surface of $LaAlO_3$ (a) $T = 5^\circ C$; (b) $T = 25^\circ C$

布特征.从红外三维灰度分布图可以看出,2mm 线性液膜内、外侧红外灰度并非陡然变化,而是从轨迹边缘直到轨迹中心点表现出沿半椭圆面的平缓过渡特性,直到轨迹中心的灰度峰(谷)值,灰度峰(谷)值是观测的理想特征点(温度低于室温,表现为谷值点;温度高于室温,表现为峰值点).这一现象可能主要与固-液表面张力影响有关.

3.2 GaAs 表面 $H_2SO_4-H_2O_2$ 运动液滴残留线形液膜的红外热像

在确定以 2mm 线形液膜为研究对象,以线形液膜中点为观测特征点后,如何选择合适的实验观测方式以及线形液膜的形成技术便成为另一个难点.要想获得尽可能准确的测定效果,必须尽可能减小液膜的厚度(提高热响应灵敏度)和液层自身压力的影响(压力对固-液吸附和反应时长有重要影响).

经过反复的实验论证,最终确定了以竖直 GaAs 基片表面 $H_2SO_4-H_2O_2$ 液滴滑过形成线形浅液膜为对象的监测方案.因液滴残留液膜厚度相对远小于现有的喷雾技术,反应热传导至液层内引起液层温度的快速变化,且液层很薄,几乎不存在向下运动,而采用竖直放置 GaAs,将避免液层重力对固-液表面吸附的影响.可以说,以竖直 GaAs 基片表面 $H_2SO_4-H_2O_2$ 液滴滑过形成线形浅液膜为对象是一种较为理想的监测方案,可以尽量避免各种外在因素的影响,获得尽可能准确的 GaAs 湿法腐蚀反应启动时长.

图 4 是 $H_2SO_4-H_2O_2$ 液滴滑过 GaAs 表面后残留线形液膜的红外图像,液膜线宽约 2mm,监测区域内的滑行轨迹长度约 7cm,液滴滑行速度约 0.5m/s.热像采集时间间隔为 0.1s,监测时长 200s,共采热图 2000 幅,限于篇幅,图 4(a)~(f)提供了 0.1、0.2、3.8、8.9、35 和 60s 时的红外热像,可以较好地表现出 $H_2SO_4-H_2O_2-H_2O$ 液滴快速滑过 GaAs 基片表面后残留液膜痕迹的温度变化特性.

可以看出,对于整个变化过程而言,线形液膜的温度变化分为快速下降(图 4(a),(b)),逐渐上升(图 4(c),(d)),缓慢下降(图 4(e),(f))三个阶段.每个阶段均有其不同的变化特征,但对于获得反应启动时长,我们关注的重点在于快速下降与逐渐上升阶段的交叉过程,一旦低于室温液膜灰度由下降突然转变为上升,便说明其反应启动,反应热引起液膜温度变化,进而引起红外灰度变化.因热扩散等因素影响,红外观测其液膜边界线会出现模糊现象,需要进一步的提取其归一化灰度分布数值.

3.3 GaAs 与 $H_2SO_4-H_2O_2$ 反应启动时长的测定

线形液膜中心点为灰度的峰(谷)值点,从线形

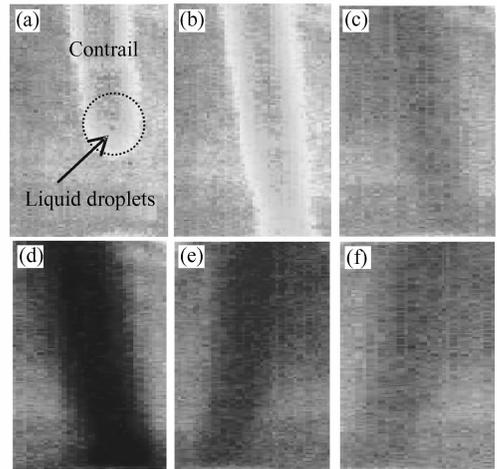


图 4 $H_2SO_4-H_2O_2$ 液滴滑过 GaAs 表面后残留线形液膜的红外图像 (a)0.1s;(b)0.2s;(c)3.8s;(d)8.9s;(e)35s;(f)60s

Fig. 4 Thermal images of line shape liquid-film after $H_2SO_4-H_2O_2$ droplets slip the surface of GaAs (a) 0.1s;(b)0.2s;(c)3.8s;(d)8.9s;(e)35s;(f)60s

液膜灰度的横向剖面可以形象地观察到峰(谷)值点的灰度变化.我们在线形液膜上任意选取一横截面,将该横截面上的红外原始数据通过计算机处理,得到该横截面的归一化灰度分布曲线及其随时间变化的特性,如图 5 所示.图 5 提供了 0、0.1、0.2、2.3、2.7、3.8、6.5 和 8.9s 时的某轨迹横截面的灰度分布以及变化特性.由灰度下降转变为升高的时间点表明,从该时间点开始释放化学热,引起液膜温度上升.该时间点便为腐蚀反应的启动时长.可以看出,本实验条件下的 $H_2SO_4-H_2O_2$ 与 GaAs 基片的反应启动时长约为 0.2s,在 0.2s 时,灰度谷值达到最小值,随着反应的进行,化学热的释放,液膜温度逐步升高.

另外,由于 GaAs 基片热传导影响,液滴轨迹的温度变化也会引起轨迹外侧的温度变化,红外灰度观测不仅能够展现轨迹内的温度变化情况,也可以研究 GaAs 平面上不同时刻的基片热扩散情况.如图 5(c)所示,液膜的实际宽度约为 2mm,位于横坐标 2~4mm 处,但因基片热扩散等因素,将影响到基片表面相邻区域的温度分布,从图 4 便清晰可见.

4 结论

因监测环境相对复杂,材料在湿法刻蚀中反应启动时长的测定具有相当的难度,在现有的湿法刻蚀工艺中往往不予考虑,但随着刻蚀速率的不断加快,刻蚀时间已经逐步趋于秒级,为进一步提高时间控制精度,反应启动时长已经不容忽视.本文提出了一种测定材料湿法刻蚀启动时长的红外热像新方

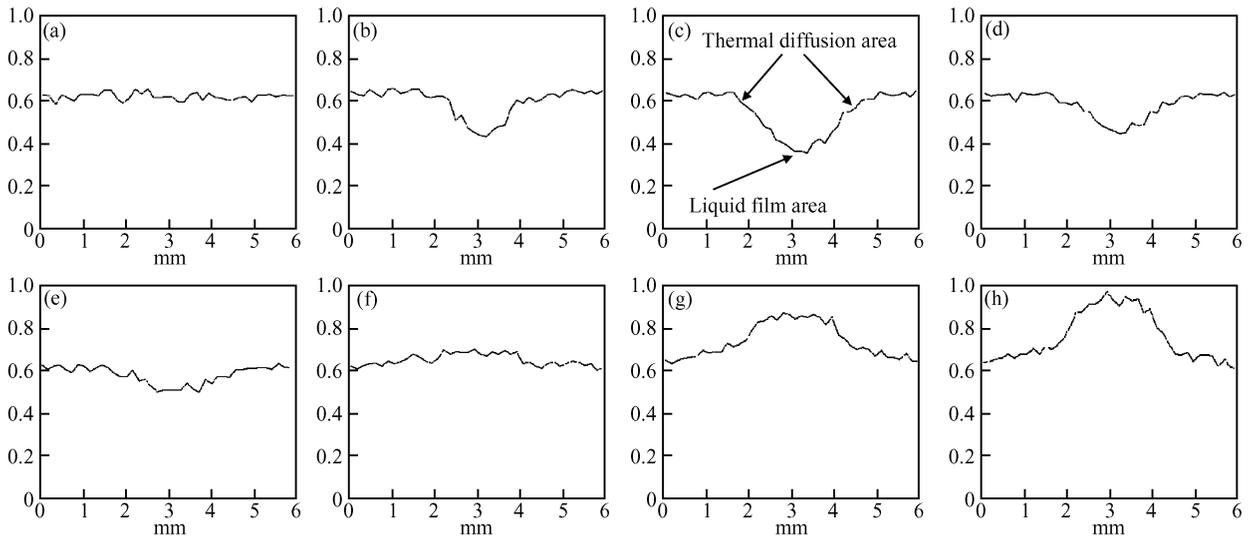


图5 残留液膜痕迹某一横截面的归一化灰度分布及其变化特性 (a)0s;(b)0.1s;(c)0.2s;(d)2.3s;(e)2.7s;(f)3.8s;(g)6.5s;(h)8.9s

Fig.5 Grey-scale distribution and changeable characteristic of a certain cross section on move liquid film contrail (a)0s;(b)0.1s;(c)0.2s;(d)2.3s;(e)2.7s;(f)3.8s;(g)6.5s;(h)8.9s

法. 该方法的实质是利用反应启动时必然有化学热释放, 从而引起材料表面液层温度升高这一特点, 通过红外热像实时监测系统, 采集液层温度变化过程的红外热像, 从而判断反应启动时长, 并由垂直 GaAs 表面的液滴残留线形液膜的横向剖面灰度变化得到本实验条件下, GaAs 材料与 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (= 5 : 1 : 50)$ 腐蚀液的反应启动时长约为 0.2s. 这一方法, 除了判断 GaAs 材料与各种腐蚀液的反应启动时长外, 也可以方便地应用于其他材料, 该方法的测量数据与基片放置方式、液膜厚度、腐蚀液浓度等有较大关系. 在实验初期, 本文采用的是竖直放置基片和液滴形成液膜方式. 在以后的工作中, 我们将进一步研究提高测量精度的方法, 并对溶液浓度、温度、材料表面特性等对反应启动时长的影响进行深入研究, 争取建立其内部联系.

参考文献

- [1] Andrews G T, Clouter M J. Influence of HF etching on the velocity of surface acoustic phonons in air-aged porous silicon layers. *Semicond Sci Technol*, 2001, 16(8): 679
- [2] Yi E H, Parker M A. Fabricating vertical sidewalls in GaAs/AlGaAs heterostructure using light-induced wet etching. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(7): C496
- [3] Sun Zhigang, Mizuguchi M, Akinaga H. Au/GaAs magnetoresistive-switch-effect devices fabricated by wet etching. *Jpn J Appl Phys, Part 1*, 2004, 43(4): 2101
- [4] Adachi S. Chemical etching of InP (100) wafer based on a volcanic mineral water. *Mater Sci Eng B*, 2006, 126(1): 49
- [5] Liao C I, Houg M P, Wang Y H. Highly selective etching of GaAs on $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7(11): C129
- [6] Walczak R, Dziuban J. Fast wet anisotropic etching of silicon utilizing microwave treatment of KOH etchant. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(1): 38
- [7] Tanaka H, Yamashita S, Abe Y, et al. Fast etching of silicon with a smooth surface in high temperature ranges near the boiling point of KOH solution. *Sensors and Actuators A*, 2004, 114(2/3): 516
- [8] Liu Lin, Wu Yunfeng, Wang Yulin, et al. New order-selective etching method in laser induced wet-chemical etching. *Chinese Journal of Lasers*, 2006, 33(1): 49
- [9] Kimura S, Okajima A, Kiwata T, et al. Solidification in a water-saturated porous medium when convection is present (response of solid-liquid interface due to time-varying cooling temperature). *Heat Transfer-Asian Research*, 2006, 35(4): 294
- [10] Zhuang D, Edgar J H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: a review. *Mater Sci Eng R*, 2005, 48(1): 1

Duration of Startup of GaAs Wet Etching Measured by Infrared-Image of Linear Liquid Film^{*}

Liu Lin[†], Ye Yutang, Wu Yunfeng, Fang Liang, Lu Jiajia, and Chen Zhenlong

(School of Opto-Electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: A new infrared measurement method for determining the duration of the startup of GaAs wet etching is proposed. The basis of this method is that the temperature variation of an etchant film is induced by the absorption or release of chemical heat during the startup of the reaction. The startup time can be determined by the real-time collection of infrared thermal images over the course of the temperature variation. Theoretical analysis and experimental results show that 2mm-wide linear liquid film is suitable for monitoring because it contains the information of temperature and space change. Thus the center of the liquid film can be set as a characteristic observation point. More accurate experimental data can be obtained because of the high sensitivity of temperature change of the extremely thin linear film made by sliding droplets as well as the avoidance of the influence of film weight on the startup time by using upright GaAs substrate. The startup time of the reaction between GaAs substrate and $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ($= 5 : 1 : 50$) is about 0.2s, as obtained from the grey-scale variation of a certain cross section of the linear liquid film. The proposed method will stimulate the research of quick etching technology and absorption capability between solids and liquids.

Key words: GaAs; etching; infrared radiation; real-time monitoring; liquid droplets

PACC: 7850G; 7280E; 8170G

Article ID: 0253-4177(2007)02-0222-05

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.60277008), the Key Program of the Ministry of Education of China (No. 03147), the Key Laboratory Foundation of the Science and Technology of National Defense (No. 514910501005DZ0201), and the Foundation of the China Electric Power Research Institute, and the Science and Technology Bureau of Sichuan Province (No.04GG021-020-01)

[†] Corresponding author. Email: juanxiul@uestc.edu.cn

Received 15 August 2006, revised manuscript received 25 September 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics