

氮化物半导体 GaN 的光辅助湿法腐蚀*

章 蓓 黄其煜 周大勇 戴 伦 张国义

(北京大学物理系和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

摘要 本工作报道了一种光辅助湿法腐蚀半导体氮化物 GaN 的新方法 这一腐蚀技术具有简单,易控制和低损伤等优点 采用 200W 汞灯辐照和 NaOH 溶液腐蚀可得到几百纳米/分的腐蚀速率 研究了影响腐蚀速率的因素并讨论了腐蚀机制

PACC: 8160C, 7340M, 7240; EEACC: 2520D, 2550E, 2530N

1 引言

III族氮化物半导体正日益受到人们的重视 因为它们和它们所组成的三元合金体系的能隙覆盖了从大部分可见光波段一直到紫外波段,在光电子器件尤其是在蓝光、紫外光等短波长的发光和探测器件,以及高温微电子器件等方面具有诱人的应用前景

器件的制备离不开图形化和刻蚀,而湿法腐蚀是广泛采用的方法之一,一般而言它具有工艺简单、低损伤、高腐蚀速率等优点 但是,由于 GaN 具有极好的化学稳定性,室温下采用普通化学腐蚀方法难以奏效,给 GaN 基半导体器件研制带来了困难 迄今为止尚未见到在室温下用普通湿法腐蚀 GaN 成功的报道^[1-5].

光辅助湿法腐蚀是利用能量大于半导体禁带宽度的光束照射浸入腐蚀液的样品,实现对材料的光电化学腐蚀,是湿法化学腐蚀方法的一个补充 Khare^[6]等人报道了利用激光辅助湿法腐蚀 GaAs 的结果 最近,不同的研究小组提出利用激光辅助或增强的 GaN 刻蚀方法^[7,8].如 Minsky^[7]等人利用 He-Cd 激光辐照进行 GaN 的湿法腐蚀,但他们得到的结果并不理想,腐蚀不均匀,与激光束的模式有关,而且光斑直径太小,难以满足 GaN 各种器件研制的需要 而 Kelly^[8]利用激光刻蚀 GaN,只能形成光栅结构 由于汞灯能发射出光子能量大于 GaN 禁带宽度的很强的紫外线,因此我们提出了采用汞灯辐照进行 GaN 湿法腐蚀的设想 本文报道了我们采用普通汞灯为光源进行室温光辅助湿法腐蚀 GaN 获得成功并进行腐蚀规律研究的初步结果

* 国家自然科学基金资助项目, 19774008, 69687007

章 蓓 女, 1939 年出生, 教授, 主要从事半导体物理、光电子和介观物理方面的研究工作

黄其煜 男, 1975 年出生, 北京大学物理系 97 年毕业生

周大勇 男, 1973 年出生, 北京大学物理系 97 年毕业生

1997-07-23 收到, 1997-11-03 定稿

2 实验和结果

实验中利用 GCQ 200 型 200W 高亮度球形汞灯光源, 经由石英透镜聚焦后成为辐照光源, 用石英烧杯盛放腐蚀液, 实验中分别采用 1:10 的 HCl 溶液和 10% 的 NaOH 溶液。用铟在 GaN 样品表面形成良好的欧姆接触, 这是得到理想腐蚀效果的关键。样品浸入腐蚀液中, 从样品上引出一根导线, 与一浸入腐蚀液的石墨电极之间串入一微安表, 用以监测光照时腐蚀反应的短路光电流。

实验所用的两种样品均为在 (0001) 蓝宝石衬底上用金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 技术生长的 n 型 GaN 外延薄膜。一种为非故意掺杂的 GaN (载流子浓度为 $10^{17}/\text{cm}^3$), 另一种为 Si 掺杂的 GaN (载流子浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$)。腐蚀时辐照在样品上的光功率密度用紫外光功率密度计 (UV INTENSITY METER MODEL 1000) 测定。样品的腐蚀深度用 DEKTA K II 表面轮廓仪测量。

实验表明, 采用 1:10 的 HCl 溶液和 10% 的 NaOH 腐蚀液, 用汞灯辐照均可成功地实现对 GaN 腐蚀, 但在相同的条件下, 采用 NaOH 可得到比 HCl 腐蚀液高达 30 倍的腐蚀速率。本文以下以 NaOH 为腐蚀液, 研究汞灯辐照 GaN 湿法腐蚀的规律, 包括腐蚀深度与时间、腐蚀速率与样品载流子浓度和辐照功率密度的关系以及腐蚀过程中的短路光电流变化等。

2.1 腐蚀深度与时间的关系

维持照射光功率密度为 $400\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 对 Si 掺杂的 GaN 样品上不同的部位选择不同的时间进行光照腐蚀, 时间间隔为 2 分钟, 作出腐蚀深度与腐蚀时间的关系曲线。如图 1 所示, 说明腐蚀深度与时间呈很好的线性关系, 腐蚀是匀速的。

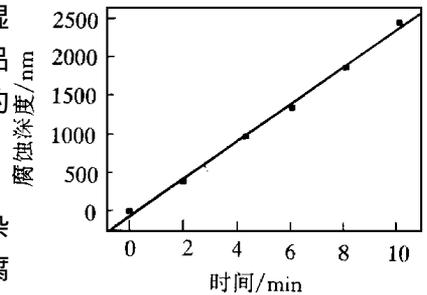


图 1 光照功率密度为 $400\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, Si-GaN 样品的腐蚀深度与腐蚀时间关系图

2.2 腐蚀速率与样品浓度的关系

相同条件下, 载流子浓度高的 GaN 样品腐蚀速率较高。

2.3 腐蚀速率与光功率密度关系

利用一对石英透镜可调节汞灯光源的照射功率密度, 随会聚光斑大小的不同, 辐照光功率密度可在很大范围如 $3.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $900\text{mW}/\text{cm}^2$ 之间调节。Si 掺杂的 GaN 样品在不同光照功率密度下的腐蚀速率如图 2 所示。由图可见, 腐蚀速率随照射光功率密度基本呈线性关系。图中实线是线性拟合直线。增大功率密度, 可得到高达 $600\text{nm}/\text{min}$ 的腐蚀速率。

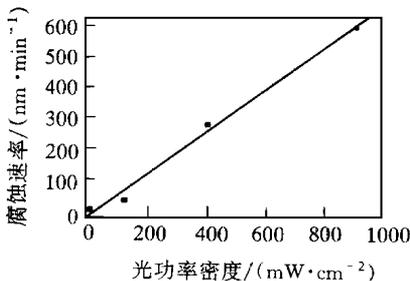


图 2 Si-GaN 样品的腐蚀速率与光功率密度关系图

实验证明, 在黑暗的环境中, 即没有光线照射到样品上的情况下, 腐蚀 8 小时后, 未观察到任何腐蚀现象; 在自然光及 He-Ne 激光照射的情况下, 腐蚀 1 小时后也未观察到任何腐蚀迹象。这说明, 在我们的实验中汞灯的紫外光照及其一定的光照功率是进行腐蚀的必要条

件和决定因素, 我们可根据需要方便地在较大范围内通过光照功率来控制 and 调整腐蚀速率

2.4 腐蚀短路光电流

在相同的光照功率密度下, 光电流与光照面积呈正比。另外, 对于两种样品我们都发现, 当样品薄到一定程度后短路光电流随腐蚀时间出现规律性的变化, 如图 3 所示。图中的实心

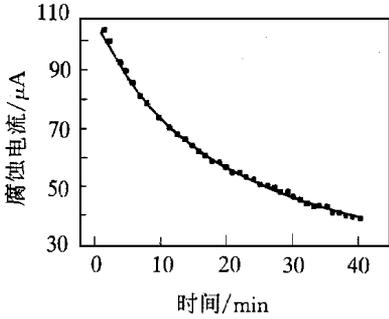


图 3 典型的 n 型 GaN 样品的腐蚀过程中出现的短路光电流与时间关系图

点代表实验数据, 实线为拟合曲线。结果表明, 腐蚀过程中光电流随时间呈指数下降的趋势。当 GaN 外延层腐蚀反应完成时, 电流趋于一稳定值。由此可见, 光电流是监测腐蚀进程的一个直观的依据。

3 讨论

光辅助湿法腐蚀过程实质上是光照下的电化学反应。n 型半导体 GaN 浸入腐蚀液后, 在表面处形成肖特基势垒, 当能量大于禁带宽度的光子照射在半导体表面时, 会激发产生光生电子-空穴对。由于空间电荷区的自建电场方向由 GaN 表面指向溶液, 阻碍光生电子与溶液的反应。光生空穴向 GaN 表面聚集, 在氧化 GaN 表面并使之溶解的过程中消耗掉。因此, 如果光照时用导线通过欧姆接触将样品与溶液的石墨电极相连, 就会形成短路光电流, 把积聚的电子导至石墨电极表面与溶液不断地进行还原反应, 推动腐蚀反应持续进行。

光生电子-空穴对是由大于半导体禁带宽度的入射光所激发的, 所以只有大于半导体禁带宽度的光照才可能发生腐蚀现象。同时, 光生电子-空穴对的产生数目依赖于入射光的光功率密度, 对于一定的光功率密度, GaN 表面处电子-空穴对的产生率是一样的, 这就决定了腐蚀速率是均匀的。而光功率密度增加, 电子-空穴对的产生率也增加, 必然加快腐蚀的速率。这些都已得到了实验的证实。

我们对腐蚀过程中出现短路光电流随时间呈指数下降的变化规律的分析如下: 设入射光为单色光, 单位时间内在半导体表面处的光子流密度为 J_0 , 对光吸收系数为 α 的半导体, 进入半导体内部 x 处的光子流密度为

$$J(x) = J_0 e^{-\alpha x}$$

$-dJ/dx$ 应代表单位时间单位体积内吸收的光子数。若设每个光子产生一对电子空穴, 则产生率

$$G = \int_0^d \alpha J_0 e^{-\alpha x} dx = J_0 (1 - e^{-\alpha d})$$

其中 d 为 GaN 的膜厚。如果假设光的透入深度 $(1/\alpha)$ 大于样品厚度 d , 随着腐蚀时间 t 增加, 样品厚度 d 不断减小。设 d_0 为 GaN 外延膜初始厚度, v 为腐蚀速率, 则有 $d = d_0 - vt$

$$G = J_0 [1 - e^{-\alpha(d_0 - vt)}]$$

上式表明, 随腐蚀深度的增加, G 随 t 呈指数减小。而光电流直接与产生的电子空穴有关, 其大小应正比于产生率 G ^[8], 则光电流必然随腐蚀时间呈指数衰减, 与实验结果一致。

综上所述, 我们成功地发展了一种 GaN 的光辅助湿法腐蚀技术, 可得到很高的腐蚀速率。与激光辐照相比, 它更具有装置简单、价格便宜、操作方便、腐蚀面积大、高效可控等优点。

点; 与干法腐蚀相比, 避免了离子损伤, 可得到光滑的腐蚀表面, 因此这是一种具有实用价值、值得推广的一种 GaN 湿法腐蚀方法。我们已把这一方法应用于制备 GaN 器件包括光学微腔器件, 并取得很好效果, 将在另文中详述。值得一提的是, 本工作完成之后, 发现有人采用类似的方法^[9]也得到成效。

参 考 文 献

- [1] T. Y. Sheng, Z Q. Yu and G J. Collins, *App1 Phys Lett* , 1988, **52**: 576
- [2] T. Pauleau, *J. Electrochem. Soc* , 1982, **129**: 1045
- [3] Q. X. Guo, O. Kato and A. Yoshida, *J. Electrochem. Soc* , 1992, **139**: 2008
- [4] S. T. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren *et al* , *J. Vac. Sci. Technol* , 1993, **A11**: 1772
- [5] J. R. Mileham, S. J. Pearton, C. R. Abernathy *et al* , *J. Vac. Sci. Technol* , 1996, **A14**(3): 836
- [6] R. Khare and E. L. Hu, *J. Electrochem. Soc* , 1991, **138**(5): 1516
- [7] M. S. Minsky, M. White and E. L. Hu, *App1 Phys Lett* , 1996, **68**: 1531
- [8] M. K. Kelly, O. Ambacher, B. Dahlheimer *et al* , *App1 Phys Lett* , 1996, **69**(12): 1749
- [9] C. Youtsey, I. A. Desida and G. Bulman, *Electron Lett* , 1997, **33**(3): 245

L ight-A ssisted W et Etching of Sem iconductor Nitride GaN

Zhang Bei, Huang Qiyu, Zhou Dayong, Dai Lun, Zhang Guoyi

(Department of Physics, Peking University, & State Key Laboratory of Mesoscopic Physics, Beijing 100871)

Received 23 July 1997, revised manuscript received 3 November 1997

Abstract A new method of light-assisted wet etching of semiconductor nitride GaN has been successfully demonstrated. This etching technique has advantages of simplicity, easy to be controlled as well as small damage. The etching rate of GaN as high as 200~ 600nm/m in is achieved by illuminating of a 200W mercury lamp in combination with the solution of NaOH. The factor dependence of etch rate is investigated. The mechanism of the etching is discussed.

PACC: 8160C, 7340M, 7240; **EEACC:** 2520D, 2550E, 2530N