

# 砷化镓晶体在氯化硫溶液中 腐蚀速率的研究\*

曹先安 陈溪滢 李喆深 丁训民 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

**摘要** 本文研究了不同条件下  $S_2Cl_2$  对 GaAs 晶体的腐蚀行为, 特别是溶液浓度、温度以及摇动程度等几个重要因素对腐蚀作用的影响。在此基础上提出了  $S_2Cl_2$  处理的较佳条件: 对于  $S_2Cl_2$  钝化, 应选择低浓度的钝化液(<20%)在较低的室温下进行, 而  $S_2Cl_2$  作为 GaAs 外延预处理手段则选用较高浓度的溶液在较短时间内完成可以得到较好的效果; 对于以上两种情形, 溶液温度一般控制在 20℃ 以下。

PACC: 8220, 6820, 6845

## 1 引言

砷化镓(GaAs)具有高的电子、空穴迁移率和高饱和漂移率的特性使其在制造高速率半导体器件方面比硅更具优势。但由于缺乏象  $SiO_2/Si$  那样理想的钝化表面, 它在半导体器件方面的应用优势一直未得充分发挥。事实证明, GaAs 与其氧化物界面具有很高的界面态密度, 从而引起费米能级的钉扎和高的表面复合速率, 并导致它在器件应用上的进展缓慢。1987 年 Sandroff 等<sup>[1]</sup>发现硫钝化方法可以显著地改善 GaAs 双异质结晶体管的性能。从此, 作为一种简便的 GaAs 表面处理方法, 硫钝化成为半导体研究中的一个新热点<sup>[2~5]</sup>。

然而传统的钝化溶液如  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ,  $(NH_4)_2S_x$ <sup>[6]</sup> 等都存在着诸多缺点, 特别是溶液中含有不利于钝化或对器件工艺有害的氧和钠元素。经过大量实验, 我们找到了一种有效的新的钝化溶液:  $S_2Cl_2$  溶液。它的特点是不含氧, 易操作, 反应速度快, 而且可以有效地除去表面氧化层。实验表明, 经过适当控制钝化条件, 用常规的 X 光电子能谱(XPS)和 Auger 电子能谱(AES)在钝化膜中几乎探测不到氧的存在<sup>[7]</sup>。 $S_2Cl_2$  处理的 GaAs 表面上容易生成较为稳定的 S-Ga 键, 因而降低了 GaAs 表面的复合速率, PL 强度大大增强, 并显著地改善了其电学特性。可以预见,  $S_2Cl_2$  处理在作为 GaAs 分子束外延的预处理手段和在 GaAs 器件性能改善方面都有着不可低估的前途。

与常规的如  $(NH_4)_2S_x$  等含 S 的水溶液相比,  $S_2Cl_2$  对 GaAs 表面上的氧化层以及衬底的腐蚀速率极快。通常腐蚀速率的控制主要是通过  $CCl_4$  稀释  $S_2Cl_2$  溶液来实现, 因此对腐

\* 国家教委跨世纪人才基金和国家杰出青年基金资助项目

曹先安 男, 1972 年生, 硕士生, 现从事凝聚态表面物理研究

1995 年 12 月 16 日收到初稿, 1996 年 8 月 28 日收到修改稿

蚀速率有一个量的认识显得相当重要。实际的钝化实验中，钝化液浓度选取和反应时间的控制是影响获得好的钝化效果的两个重要因素。本文中通过大量实验研究了几个主要因素对钝化作用的影响，得到了  $S_2Cl_2$  溶液对 GaAs(100)面的腐蚀速率与溶液浓度、温度的关系曲线，并在超声条件下研究了不同浓度溶液的腐蚀行为，在此基础上定性地提出了  $S_2Cl_2$  钝化和作为外延预处理的较佳条件。

## 2 实验方法

实验选用非掺杂的 GaAs(100)单面抛光片。样品依次用三氯乙烯、丙酮、酒精和去离子水各超声清洗五分钟，充分吹干。实验时样品在  $S_2Cl_2$  溶液中浸泡适当时间，腐蚀速率的测定是通过用电子天平秤称量腐蚀前后样品质量的变化而转化为样品厚度的变化而得到。电子天平秤的称量精度为 0.1mg，实验中给出的  $S_2Cl_2$  浓度值为  $S_2Cl_2$  与  $CCl_4$  的体积比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 腐蚀速率与浓度的关系

在同一温度下测得不同的  $S_2Cl_2$  与  $CCl_4$  比例的溶液对 GaAs 晶体的腐蚀速率。图 1 给出了腐蚀速率与溶液浓度的关系曲线。由图可以看出，腐蚀速率对浓度的依赖很明显，在室温为 15.7℃ 和溶液浓度为  $S_2Cl_2 : CCl_4 = 1 : 4$  到  $1 : 0$  的条件下，腐蚀速率有从零点几 nm/s 到几十 nm/s 的变化。

将速率和浓度分别取对数，我们得到一些近似呈线性分布的数据点，图 2 是拟合成的直线。考虑到反应时溶液浓度的变化和反应生成物对速率的影响，我们可以认为腐蚀速率与反应溶液浓度有着幂函数的关系，腐蚀是具有简单反应级数的反应过程。这无疑给反应机理的确定提供了一些线索。在溶液与 GaAs 界面， $S_2Cl_2$  分解为 S-Cl 与 GaAs 作用生成 Ga、As 的硫化物和氯化物，而生成物又容易溶解于  $S_2Cl_2$  中，相对来说氯化物更不稳定。因此钝化与腐蚀的共同作用结果是样品上生成了几个原子层的钝化物，其中主要是 Ga 和 As 的硫化物，这一点也为 XPS 测量结果所证实<sup>[7]</sup>。

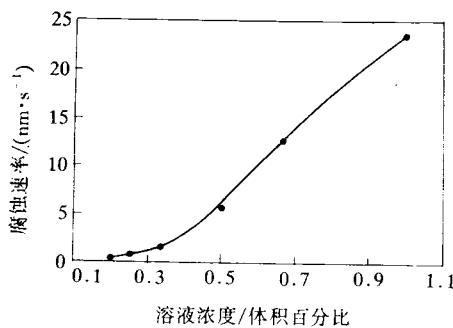


图 1 室温 15.7 ℃ 时腐蚀速率与  
腐蚀溶液浓度的关系曲线

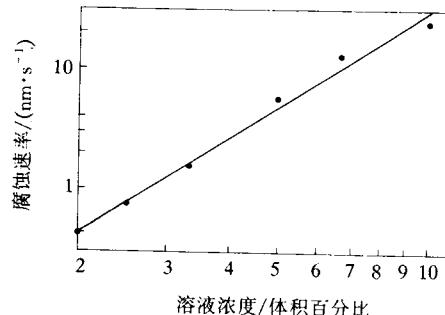


图 2 室温 15.7 ℃ 时腐蚀速率与  
溶液浓度取对数后的拟合结果

### 3.2 温度对腐蚀速率的影响

腐蚀速率对温度的变化相当敏感, 表明化学反应对反应速率的控制有很重要的作用。图3是在室温0~40℃的条件下测得的纯的 $S_2Cl_2$ 对GaAs晶体腐蚀速率的温度曲线。在室温三十几度, 腐蚀速率高达 $10^2\text{nm/s}$ , 如此快的反应使实验变得很方便。

图4是对浓度为1:0与1:1两种溶液腐蚀速率取对数后拟合的结果。可以看出, 反应速率满足Arrhenius公式: $k=A\exp(-E_a/k_B T)$ , 其中 $E_a$ 是反应的活化能;  $A$ 是反应的频率因子;  $k_B$ 为玻耳兹曼常数;  $T$ 为绝对温度, 由此可以算出反应的活化能为 $E_a=0.57\text{eV}$ 。并且对于两种不同浓度的溶液活化能近似相等, 这说明溶剂只作为空间填充者而存在, 对表面腐蚀反应不起化学效应。

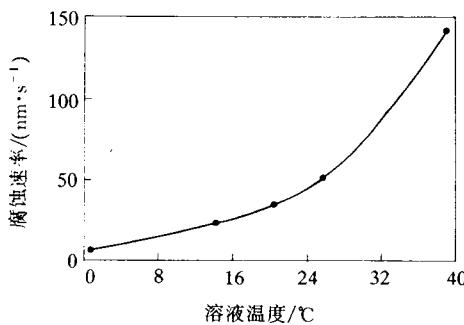


图3 纯的 $S_2Cl_2$ 溶液对GaAs腐蚀速率与溶液温度的关系曲线

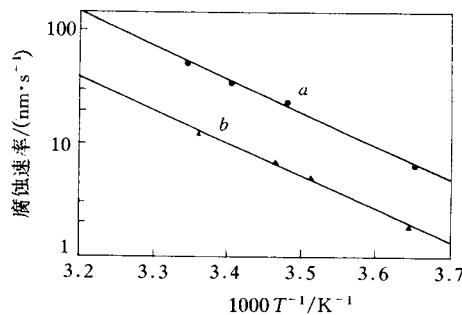


图4 不同浓度的 $S_2Cl_2$ 溶液对腐蚀速率与溶液温度的关系曲线  
a 对应于纯的 $S_2Cl_2$ 溶液;  
b 是 $S_2Cl_2 : CCl_4 = 1 : 1$ 的情形。

### 3.3 摆动时的腐蚀行为

对于湿法非电解腐蚀这种多相反应, 其速率要么由扩散过程制约, 要么由化学反应控制。前者反应在扩散区进行, 速率对温度不灵敏, 而对起始状态的变化和摇动程度极为敏感。后者则相反, 反应在动力学区进行, 速率对温度很灵敏。对于给定的腐蚀反应, 其速率控制为何种类型, 取决于扩散速率和表面反应速率的相对大小, 常常表现为依赖溶液的相对比例, 当溶液粘滞度提高时, 扩散作用的重要性增强。

我们在超声和非超声条件下分别测定不同浓度溶液的腐蚀行为。结果发现, 对于纯的 $S_2Cl_2$ 溶液其腐蚀速率在摇动时并无明显变化, 表明对于 $S_2Cl_2$ 浓度高的溶液主要是由化学反应控制腐蚀速率, 这种腐蚀对于某些晶向会趋向各相异性。实验中也发现, 在腐蚀掉相同厚度的情况下, 高浓度腐蚀更易形成凹凸不平的橘皮状表面。图5反映了浓度为1:1溶液的情形, 摆动可以较显著地增大腐蚀速率。这意味着随着 $CCl_4$ 的增加, 溶液的粘滞度提高, 扩散过程—包括反应试剂向表面的质量运输和反应生成物离开表面的质量运输, 对反应速率的控制作用增强。这种特性的腐蚀趋于各向同性, 对形成平整的钝化膜较为有利。

另外, 实验还证实了腐蚀速率与衬底的载流子浓度, 衬底的晶向, 以及大气的湿度有关。

### 3.4 有关钝化条件的讨论

以上我们得到了稀的钝化液能形成较平整的钝化膜的结论。高浓度快腐蚀不是理想的

钝化条件,也为我们实验所初步证明。事实证明低浓度钝化能形成很好的 S/GaAs 界面,能形成较厚的硫化物钝化膜。实验中一般采用 1:4 或者更稀的溶液。我们将  $S_2Cl_2$  应用于 GaAs/AlGaAs 异质结双极型晶体管的钝化,取得了很好的效果<sup>[8]</sup>。在稀的溶液中进行钝化的实时观测,到最佳作用时,直流增益  $h_{FE}$  得到了数倍的提高,管子的其它性能也得到一定的改善,如基极最小注入电流减小,饱和压降降低等,而且钝化效果有一定的稳定性。

而 GaAs 表面预处理对浓度则有不同的要求。处理的目的是为了除去样品表面的沾污,形成一个清洁平整的外延表面,而且钝化层不至于引起晶格失配而影响外延质量,最好是单层的 S 覆盖。

由于在表面生成的硫化物易溶于  $S_2Cl_2$  中,因而在高浓度的  $S_2Cl_2$  溶液中表面上不易生成较厚的硫化层。 $S_2Cl_2$  在作为 GaAs 表面外延预处理方法时应选取较高的浓度,常常是不低于 1:1 甚至纯的溶液在较低温度条件下( $<20^{\circ}C$ )进行。为了防止高浓度条件下会在 GaAs 表面上形成凹凸腐蚀坑,腐蚀一般控制在较短的时间内完成。实验证明, $S_2Cl_2$  用于 GaAs 样品上外延生长 ZnSe 的预处理,比  $(NH_4)S_x$  和常规方法有着更好的效果<sup>[9]</sup>,表现为操作方便,生长的 ZnSe 外延层质量更高,且 GaAs/ZnSe 界面态密度得到了有效地控制。

同样对于较高的温度,腐蚀速率太快而易在衬底上造成明显的腐蚀坑,这显然不利于  $S_2Cl_2$  处理的进行。所以较低的室温是有利而方便的实验条件。对于钝化,一般室温十几度为适宜。另外,由于  $S_2Cl_2$  遇水分解,高的大气湿度会造成钝化活性降低,且析出的 S 易黏附于样品之上,这都不是所期望的结果。

## 4 实验结论

$S_2Cl_2$  溶液对 GaAs 晶体的腐蚀是具有简单反应级数的反应过程,其速率与溶液温度成指数关系。纯的  $S_2Cl_2$  腐蚀是化学反应控制过程,而低浓度腐蚀则趋于扩散速率控制过程。并且我们得到结论,在较低的室温和较低的大气湿度条件下采取低浓度  $S_2Cl_2$  的钝化溶液有利于形成好的钝化膜,而  $S_2Cl_2$  对 GaAs 表面预处理则应选取较高浓度的溶液。

**致谢** 本文与王迅教授和董树忠教授进行了有益的讨论,在此表示谢意。

## 参 考 文 献

- [1] C. J. Sandroff, R. N. Notenberg, J. C. Bishoff et al., Appl. Phys. Lett., 1987, **51**: 33.
- [2] A. N. Maclnnes, M. B. Power, A. R. Barron et al., Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 711.
- [3] M. Tabib-Azar, S. Kang, A. N. Maclnnes et al., Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 625.

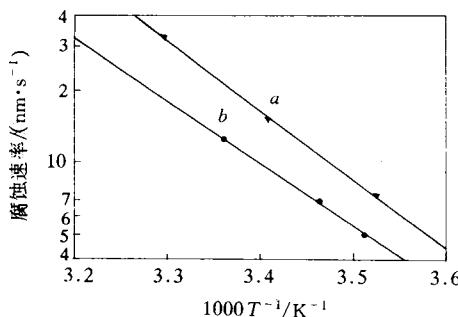


图 5 摆动对腐蚀速率的影响

溶液浓度  $S_2Cl_2 : CCl_4 = 1 : 1$ ,  
a 对应于超声条件下的腐蚀速率  
与溶液温度的关系曲线;  
b 是不加超声的情形。

- [4] Naoki Yokoi, Hiroya Andoh and Mikio Takai, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 2578.
- [5] C. H. Ashby, K. R. Zavadil, A. J. Howard *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 2388.
- [6] B. A. Cowans, Z. Dardas, W. N. Delgass *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**: 365.
- [7] Z. S. Li, W. Z. Cai, R. Z. Su *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 3425.
- [8] 曹先安等, 待发表.
- [9] J. Wang, X. H. Liu, Z. S. Li *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**: 2043.

## Determination of Etching Rate of GaAs in $S_2Cl_2$ Solution

Cao Xian'an, Chen Xiying, Li Zheshen, Ding Xunming and Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 16 December 1995, revised manuscript received 28 August 1996

**Abstract** The etching rates of GaAs in  $S_2Cl_2$  solution have been measured as a function of etchant composition and temperature. The influence of agitation on the etching rate of GaAs in  $S_2Cl_2$  solution has also been discussed. As a pretreatment for GaAs MBE, the  $S_2Cl_2$  solution with high composition should be adopted, while for passivating GaAs, the  $S_2Cl_2$  concentration should be chosen lower than 20%. For both cases, it is better to keep the etching temperature lower than 20°C.

**PACC:** 8220, 6820, 6845