

半导体激光器阵列隔离槽的湿法腐蚀*

辛国锋^{1,2} 陈国鹰¹ 冯荣珠² 花吉珍² 安振峰² 牛 健¹ 赵卫青¹

(1 河北工业大学信息工程学院微电子所, 天津 300130)

(2 中国电子科技集团公司第十三研究所, 石家庄 050051)

摘要: 研究了几种腐蚀液对半导体激光器阵列外延材料的腐蚀过程, 其中 HF(40%)/CrO₃(33wt%) 腐蚀液比较适合, 用扫描电子显微镜(SEM)对其腐蚀情况进行了分析, 并给出了利用这种腐蚀液进行腐蚀的半导体激光器阵列隔离槽的图像. 通过调节 HF/CrO₃ 腐蚀液的体积比(从 0.02 到 0.2), 确定了 Al_xGa_{1-x}As 组分渐变材料的腐蚀条件(室温 23℃, 腐蚀时间 4min)以及最佳配比(体积比为 0.1). 利用这种腐蚀液得到的腐蚀图形可以满足激光器阵列的要求.

关键词: 化学湿法腐蚀; 半导体激光器阵列; 扫描电子显微镜

PACC: 8160C; 8200; 2852F

中图分类号: TN248 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)10-1089-04

1 引言

采用半导体激光器阵列作为泵浦源具有体积小、重量轻、效率高、电压低、寿命比闪光灯长几个数量级等优点^[1]. 无论什么样的半导体激光器阵列其结构大致相同, 如光电隔离槽的形状. 由于工艺的需求, 有时需要在隔离槽中生长一层介质膜, 但是如果隔离槽侧面太陡峭, 对后面生长介质膜会产生很大的影响, 使槽中的介质膜变得不均匀, 而且使介质膜的生长变得困难. 所以要求隔离槽侧面坡度平缓一些(根据具体的阵列填充密度以及隔离槽宽度决定, 一般小于 45°为佳). 根据激光器外延材料的结构, 我们利用湿法腐蚀对外延材料腐蚀过程进行了研究.

腐蚀液的种类很多, 根据不同的材料以及腐蚀形状不同, 可以选择不同的配方种类和比例. 柠檬酸/H₂O₂、NH₄OH/H₂O₂、NH₄F/HF 等腐蚀液对 AlGaAs 材料的腐蚀具有选择性, 其中柠檬酸/H₂O₂ 腐蚀液在一定的比例下对 AlGaAs/GaAs 的选择比最高, 当柠檬酸达到一定浓度时才 AlGaAs 进行腐蚀, 而且随着柠檬酸浓度的进一步增加, 对 AlGaAs 的腐蚀速率急剧上升; NH₄OH/H₂O₂ 腐蚀液的腐蚀速率对溶

液的 pH 值非常灵敏, 而溶液的 pH 值不易控制, 所以对这两种腐蚀液的腐蚀速率的控制比较困难^[2,3].

本文通过对比柠檬酸系列、磷酸系列以及 HF/CrO₃ 腐蚀液对半导体激光器阵列外延材料的腐蚀, 得出 HF/CrO₃ 腐蚀液比较适合对 Al_xGa_{1-x}As 铝组分渐变材料的腐蚀, 利用扫描电子显微镜(SEM)对腐蚀形貌进行了分析, 并给出了 SEM 图像.

有文献报道了 HF/CrO₃ 对 GaAs 材料的腐蚀速率、腐蚀表面形貌等的研究, 作为选择性腐蚀液, 有作者利用动态掩模腐蚀技术对 Al_xGa_{1-x}As(x=0.3, 0.5, 0.65)的腐蚀进行了研究^[4], 但还未报道过利用这种腐蚀液对 Al_xGa_{1-x}AsAl 组分渐变材料的腐蚀速率、腐蚀表面形貌和腐蚀特性等进行研究.

2 实验

实验用的外延片是采用德国 AIXTRON MOCVD 设备外延生长的 AlGaAs/GaAs 折射率渐变分别限制单量子阱(GRIN-SCH-SQW)外延片, 在(100)晶向偏<110>方向约 2°的 n⁺-GaAs 衬底(Si: 10¹⁸cm⁻³)上依次生长: 0.5μm n⁺-GaAs 缓冲层, 1.3μm n-Al_{0.65}Ga_{0.35}

* 河北省科技攻关(编号: 03213540D)和河北省自然科学基金(编号: 603080)资助项目

辛国锋 男, 1975 年出生, 博士研究生, 主要研究方向为大功率半导体激光器的设计与研制.

2002-11-23 收到, 2003-02-09 定稿

As(Si: 10^{18} cm^{-3}) 限制层, $0.2 \mu\text{m Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (x 从 0.65 到 0.33 线性渐变下波导层, 接着是 10 nm 的 AlGaInAs 量子阱层, $0.2 \mu\text{m Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ (y 从 0.33 到 0.65 线性渐变) 上波导层, $1.2 \mu\text{m p-Al}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{As}$ (Zn: 10^{18} cm^{-3}) 限制层, $0.3 \mu\text{m p}^+\text{-GaAs}$ (Zn: $> 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 接触层. 如图 1 所示.

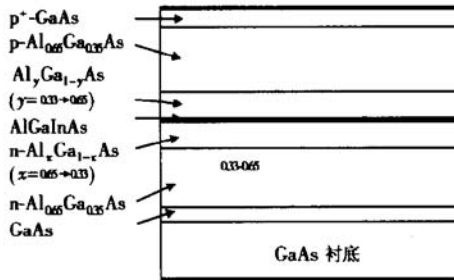


图 1 半导体激光器外延片结构

Fig. 1 Schematic diagram of semiconductor laser epitaxial structures

外延片用去离子水清洗, 并用氮气吹干后, 用 1:4 的 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液去除外延层表面的 GaAs 层, 经过旋涂光刻胶、烘烤、曝光、坚膜, 然后放入预先配制好的腐蚀液中进行腐蚀, 环境温度为 23°C , 无光照. 腐蚀后的外延片, 用丙酮液浸泡, 再通过丙酮棉擦除表面的光刻胶, 然后用去离子水把外延片清洗干净, 烘干后用激光器解理机将外延片解理成基片. 利用 SEM 对腐蚀的侧面和表面进行分析.

3 结果与讨论

用柠檬酸(1.5wt%)/氨水(30%)对半导体激光器外延材料进行腐蚀. 当腐蚀液的 pH 值为 8~10 时, 腐蚀的表面极其粗糙(SEM 图见图 2). 当 pH 值小于 4 时, 腐蚀液对半导体激光器材料几乎不腐蚀. 另外还研究了磷酸、柠檬酸和 H_2O_2 配制的腐蚀液对这种材料的腐蚀过程, 对多个腐蚀液配比及腐蚀时间进行了实验, 当体积比为 1:2:1, 腐蚀时间为 90s 时, 腐蚀的隔离槽较好, 其腐蚀的隔离槽侧面倾角约为 60° , 比较陡峭. 本文着重研究了 HF(40%)/ CrO_3 (33wt%) 腐蚀液对半导体激光器阵列外延材料的腐蚀, 当腐蚀液温度在 $0\sim 10^\circ\text{C}$ 时, 腐蚀速度很慢, 无法满足实际的应用. 在室温下腐蚀出的表面粗糙程度及侧壁的倾角较好, 可以满足制作半导体激光器阵列的要求. 当腐蚀液温度超过 45°C 时腐蚀速度很快, 腐蚀得到的表面较粗糙. 当 HF(40%)/ CrO_3

(33wt%) 的体积比从 0.02 (SEM 图见图 3) 变化到 0.2 时腐蚀出的倾角从 60° 减小到 40° 左右. 体积比继续增加, 倾角无明显变化.

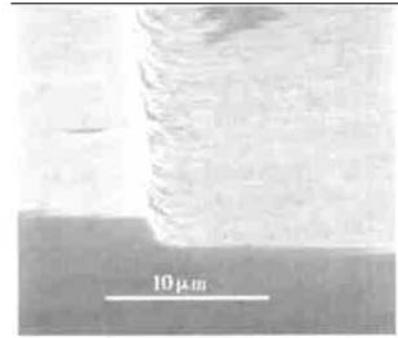


图 2 半导体激光器外延材料的 SEM 图 腐蚀液为柠檬酸(1.5wt%)/氨水(30%), 体积比为 50:1, pH 值为 8~10.

Fig. 2 SEM image of epitaxial material for LD The volume ratio of etching solution $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{NH}_3\text{HO}_2$ is 50:1 and pH value is 8~10.

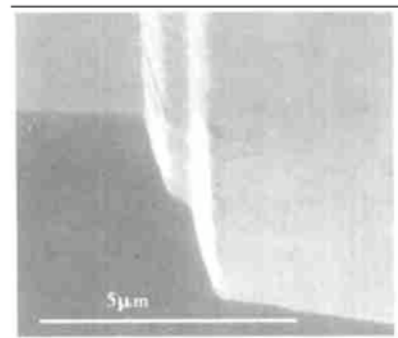


图 3 半导体激光器阵列材料的 SEM 图 腐蚀液为 HF/ CrO_3 , 体积比为 0.02.

Fig. 3 SEM image of epitaxial material for LD array The volume of etching solution HF/ CrO_3 is 0.02.

实验证明, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的腐蚀速率与 Al 组分以及腐蚀液中 HF/ CrO_3 的体积比有很大关系. 随着 Al 组分增大, 在同种比例的腐蚀溶液中, 随着对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 腐蚀速率的加快, 腐蚀表面的粗糙度增加. 随着 HF/ CrO_3 的体积比的增大, 腐蚀速率也变快, 而且腐蚀速率与腐蚀时间没有明显的关系. 图 4 给出了 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($x = 0.9, 0.85$) 的腐蚀速率与 HF/ CrO_3 的体积比的关系曲线^[4].

为了满足半导体激光器阵列隔离槽形状的需要, 必须选择合适的 HF(40%)/ CrO_3 (33wt%) 体积比. 因此, 对制作半导体激光器外延片进行了腐蚀, 图 5 给出了外延片上所腐蚀表面的 SEM 图像.

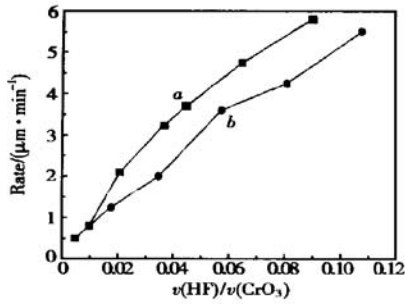


图 4 腐蚀速率与 HF/CrO₃ 的体积比的关系

Fig. 4 Etching rates of Al_{0.9}Ga_{0.1}As (a) and Al_{0.85}Ga_{0.15}As (b) as a function of HF/CrO₃ volume ratio

可以看出,用这种腐蚀液的隔离槽的底面比较光滑,可以满足制作半导体激光器阵列的要求.

图 6 给出了从激光器阵列材料侧面即从解理面看上去的 SEM 图像,从图中隔离槽的侧壁可以看出在激光器的有源区出现一个台阶,这是由于有源区材料的 Al 组分很小(相对于波导层和限制层),而且其中还含有少量 In 组分的缘故(腐蚀液中 HF/CrO₃ 的体积比为 0.1,腐蚀时间为 4min).从所有侧面 SEM 图像可以看到在有源区以上腐蚀隔离槽的

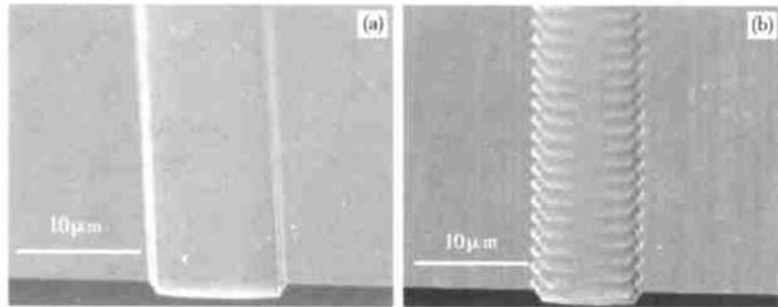


图 5 在激光器外延材料上腐蚀的直线槽(a)和折线槽(b)

Fig. 5 SEM images of the etched linear grooves (a) and curved grooves (b) in the semiconductor materials

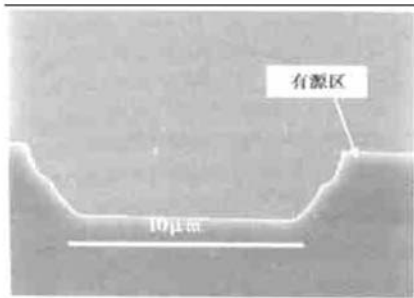


图 6 从外延片材料的解理面看到的图像 HF/CrO₃ 腐蚀液体积比为 0.1.

Fig. 6 SEM image of the etched grooves from the profile (HF/CrO₃ etching solution)

侧面比较陡峭,而在有源区以下,腐蚀的隔离槽侧面变的比较平缓,有源区最平缓.这表示了 HF/CrO₃ 腐蚀液对 Al_xGa_{1-x}As 材料的腐蚀显示了各向异性的特性,对组分 x = 0.65 和 x = 0.65~ 0.35 的材料(半导体激光器阵列材料),侧向腐蚀的速率小于纵向(垂直于外延层表面)腐蚀的速率,而对于 x = 0.35 ~ 0.65 和 x = 0.65 的材料,侧向腐蚀的速率大于纵向腐蚀的速率,对于 Al 组分更小而且含有少量 In

组分材料,这种特性更为明显.图 7 给出了利用 H₃PO₄/H₂O₂ 腐蚀液对同种材料进行腐蚀得到的侧

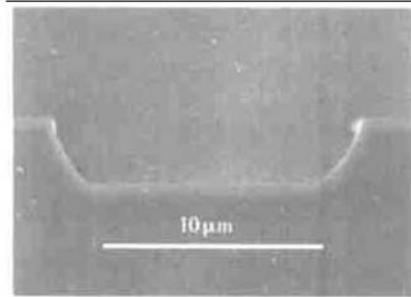


图 7 从外延片材料的解理面看到的图像(H₃PO₄/H₂O₂ 腐蚀液)

Fig. 7 SEM image of the etched grooves from the profile (H₃PO₄/H₂O₂ etching solution)

面图.虽然这种腐蚀没有在有源区形成台阶,但是腐蚀隔离槽的侧面比较陡峭,给后面的介质膜生长工艺带来了一定的困难,而利用 HF/CrO₃ 腐蚀液得到的隔离槽侧面坡度比较平缓(约为 45°),有利于后面的介质膜生长.

4 结论

本文研究了几种腐蚀液对半导体激光器阵列外延材料的腐蚀过程, 特别研究了 HF (40%) / CrO₃ (33wt%) 腐蚀液对 Al 组分渐变的 Al_xGa_{1-x}As 材料的腐蚀速率、腐蚀形貌以及各向腐蚀特性, 并得到了最佳的腐蚀条件(室温 23℃, 腐蚀时间 4min) 以及最佳配比(体积比为 0.1)。利用这种腐蚀液得到的腐蚀隔离槽侧面坡度(约为 45°) 比用其它腐蚀液得到的平缓, 更有利于制作半导体激光器阵列后续介质膜生长工艺。

致谢 感谢信息产业部电子第十三研究所光电专业部光刻组徐会武、王霏、张世祖、杨素娟等同志在光刻、腐蚀工艺过程中的帮助, 感谢光电专业部材料

组、测试组同志的支持与帮助。

参考文献

- [1] Endriz J G, Vakili M, Browder G S, et al. High power diode laser arrays. IEEE J Quantum Electron, 1992, 28(4): 952
- [2] Kim J H, Lim D H, Yang G M. Selective etching of AlGaAs/ GaAs structures using the solutions of citric acid/H₂O₂ and de-ionized H₂O/ buffered oxide etch. J Vac Sci Technol B, 1998, 16(2): 558
- [3] DeSalvo G C, Tseng W T, Comas J. Etch rates and selectivities of citric acid/ hydrogen peroxide on GaAs, Al_{0.3}Ga_{0.7}As, In_{0.2}Ga_{0.8}As, In_{0.53}Ga_{0.47}As, In_{0.52}Al_{0.48}As, and InP. J Electrochem Soc, 1992, 139(3): 831
- [4] Huang Hui, Huang Yongqing, Ren Xiaomin, et al. Selective wet etching of HF/ CrO₃ solution on AlGaAs: application to vertical taper structures. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(2): 208 (in Chinese) [黄辉, 黄永清, 任晓敏, 等. HF/ CrO₃ 溶液对 AlGaAs 的选择性湿法刻蚀应用于楔形结构的制备. 半导体学报, 2002, 23(2): 208]

Wet Etching Study of Semiconductor Array Grooves*

Xin Guofeng^{1,2}, Chen Guoying¹, Feng Rongzhu², Hua Jizhen², An Zhenfeng²,
Niu Jian and Zhao Weiqing¹

(1 Microelectronics Institute, College of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 The 13th Research Institute of CETC, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The etching process of the semiconductor laser array materials using several etching solutions is studied. In the solution, the HF (40%) / CrO₃ (33wt%) is suitable to the semiconductor materials. The etching instance is analyzed using SEM, and the images of the semiconductor array grooves are provided. By modifying the volume ratios (from 0.02 to 0.2) of the HF/ CrO₃ solution, the good etching condition (room temperature 23℃ and 4 minutes) and the optimum volume ratios (0.1) for etching Al_xGa_{1-x}As are found. Using this etching solution, the etching groove images can satisfy the requirement of the semiconductor laser array.

Key words: wet chemical etching; semiconductor lasers array; scanning electron microscope

PACC: 8160C; 8200; 2852F

Article ID: 0253-4177(2003)10-1089-04

* Project supported by Hebei Science and Technology Program (No. 03213540D), Natural Science Foundation of Hebei Province (No. 603080)

Xin Guofeng male, was born in 1975. He is currently pursuing the PhD in microelectronics, majoring in the design and study in high output power semiconductor lasers.

Received 23 November 2002, revised manuscript received 9 February 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics