

用准分子激光诱导湿刻实现对 GaAs 的图形转换

张玉书 丁 涛 任临福
(吉林大学电子科学系, 长春, 130023)

摘要: 本文报告的是利用准分子激光诱导湿刻和光刻技术相结合的方法, 实现了对 GaAs 的图形转换。发现由 GaAs 表面的金膜、水溶液和 GaAs 构成的系统中, 金膜不仅起了光掩蔽的作用, 而且还起了促进刻蚀作用。结果说明这是一个电化学光电池结构。

关键词: 电化学光电池, 诱导湿刻

Transferring image to GaAs in excimer laser induced aqueous etching

Zhang Yushu, Ding Tuo, Ren Linfu

(Department of Electronic Science, Jilin University, Changchun)

Abstract: This paper reports a technique combining the excimer laser induced aqueous etching and the photolithography to realize image transfer. In the system consisting of gold film, aqua and GaAs, the gold film not only acts as photomask, but also gives an impulse to etching. Our results suggest that the system is an electro-chemical photocell.

Key words: electro-chemical photocell, induced aqueous etching

一、引 言

刻蚀 GaAs 材料的技术对于制造微波集成电路和高速集成电路都是极其重要的^[1,2]。但是通常的化学和电化学方法刻出的结构有严重的侧向腐蚀。利用准分子激光控制的湿刻技术较好地解决了这一问题。在湿刻中实现图形转换是十分困难的工作,为此,我们研究了普通光刻技术与准分子激光控制的湿刻技术相结合的方法。在 GaAs 表面蒸一层金膜作为光掩蔽层,然后通过光刻的方法使 GaAs 表面的金膜形成图形掩蔽。这时认为金膜很薄,侧向腐蚀的质量问题可以忽略不计。这种技术可保证 $1.5\mu\text{m}$ 的图形尺寸。然后用准分子激光湿刻 GaAs,最后去掉金保护层。这种方法的特点是:(1)由金膜、腐蚀水溶液和半导体 GaAs 构成了电化学光电池结构。利用这种结构在准分子激光照射下,可在极低的激光功率下实现刻蚀,并具有

一定的刻蚀速率; (2)能很好地实现选择性刻蚀。并且刻蚀的图形结构具有边界陡直、底部和边缘光滑平整的优点; (3)无侧向腐蚀; (4)方法简单。

本文着重介绍准分子激光控制湿刻 GaAs 实现图形转换过程, 以及刻蚀结果和电化学光电池结构。

二、实 验

实验采用准分子激光(XeCl $\lambda=308\text{ nm}$)照射。激光的平均功率密度为 $30\sim 400\text{ mW/cm}^2$ 。选择最佳激光功率密度的条件是: (1)激光照射时无热效应。检验的标准是样品在激光照射下温度升高小于 1°C 。具体办法是用激光照射热电偶, 其温度升高小于 0.5°C 时, 则可认为样品温度升高小于 1°C ; (2)激光照射时, GaAs 表面的金膜不被破坏; (3)刻蚀过程为纯光化学反应过程。

实现选择腐蚀液为稀 HNO_3 水溶液, 其比例(按体积)为 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:20$ 。实验证明, 在这个浓度下无光照时对 GaAs 无腐蚀, 大于这个浓度时, 刻蚀结构表面边缘处有轻微的斜坡, 小于这个浓度时, 刻蚀速率变慢。实验样品为 n 型 GaAs, 掺杂浓度是 $n=10^{18}\text{ cm}^{-3}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$ 。

首先将 n 型 GaAs 样品表面蒸金, 再用普通光刻方法刻掉金露出 $2.5\ \mu\text{m}$ 条宽的 GaAs 表面。将样品固定在样品架上, 放入充满稀 HNO_3 水溶液且具有石英窗的容器中(见图 1)。石英窗到样品的距离为 $500\ \mu\text{m}$ 。在这个距离范围内, 水溶液对紫外光的吸收可忽略不计。利用石英透镜将激光光束聚焦到样品上。照射样品上的光能量可通过改变反应室到透镜的距离, 即改变光斑面积, 或改变激光器功率输出来调整。

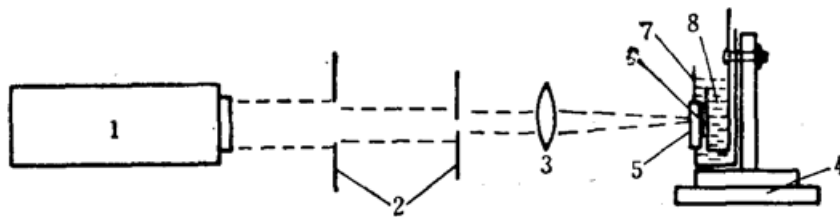


Fig. 1 Schematic of the experimental system

1-excimer laser; 2-stop; 3-quartz lens; 4-x, y stage; 5-quartz window; 6-sample; 7-Case; 8-solution

三、结果分析和讨论

1. 刻蚀结果

准分子激光控制湿刻 GaAs 得到的图形结构如图 2 所示(其中照片上的图形结构已是去掉金膜)。从 a 和 b 的比较看出, 准分子激光控制湿刻 GaAs 图形边界光滑陡直, 底部光滑平整。而纯化学反应刻的边界粗糙, 并伴有严重的侧向腐蚀。各种条件下得到的刻蚀结果见表 1。

2. 刻蚀机理模型

本实验在 50 mW/cm^2 功率下得到 150 nm/min 的刻蚀速率。而在此功率下, 准分子激光对由光刻胶构成的在 GaAs 表面的光掩膜样品, 结果是几乎不刻蚀。同样, 在此功率下, 对

Table 1 Etching results

Laser intensity (mW/min)	Solution concentration (HNO ₃ :H ₂ O)	Gold film thickness (nm)	Etching rate (nm/min)	Etching quality
50	1:15	300	170	Sloping edge
50	1:30	300	90	Inhomogeneous
50	1:20	300	150	Smooth and vertical edge
50	1:20	800	150	Smooth and vertical edge
50	1:20	1000	150	Smooth and vertical edge
150	1:20	300	180	Small damage on gold film
250	1:20	300		Dropout of gold film
30	1:20	300	70	Rough

由 SiO₂ 在 GaAs 表面构成的光掩膜样品也未出现刻蚀现象。因此我们认为金膜在刻蚀过程中起了一定的作用。之后,又对不同厚度的金膜样品在同一光功率下刻蚀,结果说明金膜厚度对刻蚀速率无影响。以上结果说明 GaAs 表面的金膜不仅起了掩蔽光的作用,而且与露出的半导体 GaAs 和稀 HNO₃ 水溶液构成了电化学光电池系统^[3],见图 3(a)。而这个系统实际上可以看作一个准肖特基势垒^[3]。正是由于准肖特基势垒中金属与半导体之间在光照后电场作用使得在低激光功率下产生较快的刻蚀速率。从图 3(a) 中看出,由于半导体和金属与溶液接

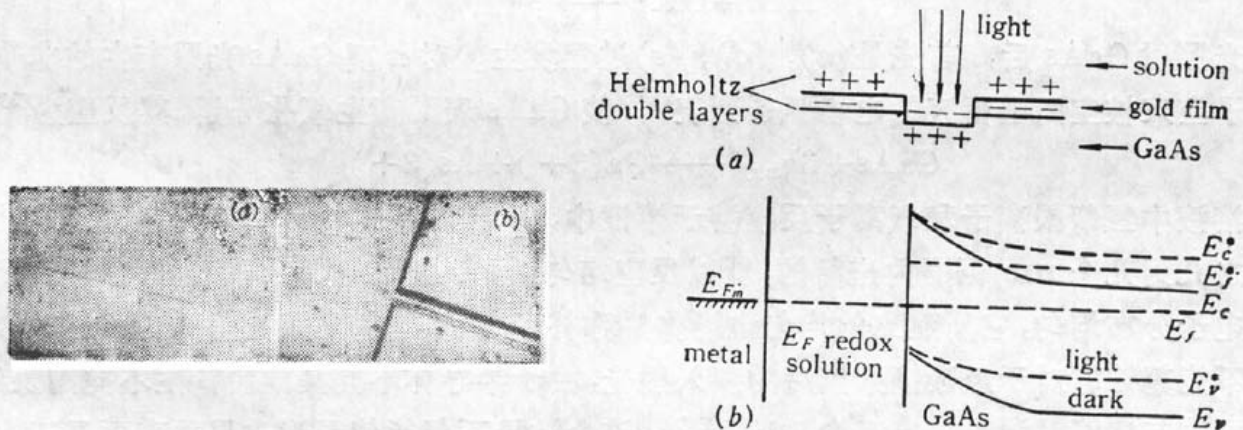


Fig. 3

- (a) Electro-chemical photocell system of gold film, semiconductor and solution.
 (b) Schematic of energy band of Schottky barrier of the system. E is the energy in equilibrium, E^* is the energy at illumination

Fig. 2 Comparison of the etching results

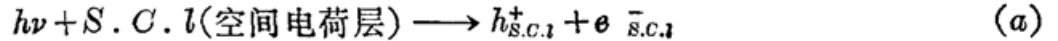
- (a) Excimer laser controlled wet etching;
 (b) Etching of chemical reaction

触后,金属表面吸附正离子,半导体表面吸附负离子。这样在固体表面和溶液之间形成了亥姆霍兹双电层^[4]。而这个双电层的两个带电层之间的距离为 0.1 nm, 电场可达到 10^{10} V/m。如此之大的电场可使电荷在溶液中形成局部分布,并使整个系统达到一个平衡态。当光照半导体后,在表面产生非平衡少数载流子。对于 n 型 GaAs, 由于能带在表面的弯曲作用,空穴被驱赶到表面。一部分空穴氧化 GaAs, 一部分进入溶液中使溶液活化。这样半导体表面附近的溶液和半导体表面本身电学平衡被打破。而此时金属吸附造成平衡仍然存在。这样由金属吸附正离子引起溶液中带电离子分布将会产生一个电场作用在半导体和溶液上,这个作用使半导体表面反应物脱离以及重新吸附加快,使反应速率加快。

3. 光化学反应过程

边界与底部光滑平整的主要原因为刻蚀过程是光化学反应过程。在准分子激光控制湿刻半导体过程中,在低激光功率照射下,无热效应,过程是光化学反应过程。但一般情况下此时刻蚀速率太慢。而在电化学光电池结构中就加快了反应速率,从而得到了一定的刻蚀速率。激光照射 n 型 GaAs 后有如下过程发生^[8]:

光吸收:



复合:



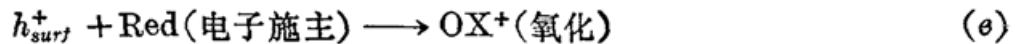
电荷:



分离:



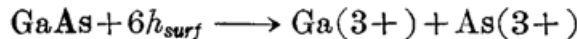
氧化:



反应:



激光照射 GaAs 后,首先是(a), (d), (e)过程发生。对 n 型 GaAs 光照产生的非平衡少数载流子空穴被空间电荷区的电场驱赶到表面,使 GaAs 表面产生氧化分解,其反应为^[5]



然后与溶液中氢氧根离子和氧离子反应溶于溶液中,从而实现了对 GaAs 的刻蚀。上述过程是在十分之几到几个 nm 范围内进行的,所以反应均匀,使刻蚀结构光滑平整。此外,由于金膜带电板电子分布均匀,它所建立的均匀电场作用弥补了光斑不匀。由于金膜的掩蔽作用,非光照区域不能刻蚀。对于经透镜聚焦后的斜入射光,由于半导体不同晶面会产生不同的反射,而刻蚀半导体与溶液对激光构成了介质波导^[6]。这个波导不仅能使图形边界垂直而且还能引导激光使刻蚀深度加大,这是一般刻蚀技术所达不到的。

4. 刻蚀速率

从理论和实验上都说明刻蚀速率不仅与光强度有关,而且还与溶液浓度和半导体的载流子浓度有关。光强度决定了单位时间内产生非平衡少数载流子空穴的多少。半导体载流子浓度决定了空间电荷区内能带弯曲的大小,它又决定了半导体表面对空穴收集造成氧化速率^[7]。而溶液浓度决定着反应速率。

在电化学光电池结构中,半导体和金膜可看作两个电极。光照前,系统建立了一个平衡态,光照后平衡态被打破,半导体被刻蚀。在建立和打破平衡态的过程中,将有离子流流过两个电极。反应刻蚀速率应与离子流大小成正比。

从经典理论出发,流过阴极的离子流为^[4]

$$J_c = qk_c n_s C_{ox} \exp(-u_{cat}/KT)$$

流过阳极的离子流为

$$J_a = qK_a P_s C_{red} \exp(-u_{an}/KT)$$

其中: K_a , K_c 是速率常数, n_s 是电极表面电子浓度, P_s 是电极表面正电荷浓度, C_{ox} 是溶液中氧化剂浓度, C_{red} 是溶液中还原剂浓度, u_{cat} 是阴极反应激活能, u_{an} 是阳极反应激活能。

流过两个电极的净离子流为

$$J = J_a - J_c$$

电子和空穴具有的激活能是光能量提供的。光强度增加, 刻蚀速率随之增加。在本实验中, 光强增加首先受到两个因素的制约: 一是光密度过大, 金膜容易被激光打落。二是光强度过大, 反应速率加快, 会产生大量沉淀。这些沉淀物会阻碍光的照射, 它不仅会减慢刻蚀速率, 还会造成半导体表面的刻蚀不均匀。

参 考 文 献

- 1 L. A. D'asaro, J. V. Dilorenzo *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-25**, 1218 (1978)
- 2 A. Yariv, M. Nakamura, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-13**, 233 (1977).
- 3 H. Gerischer, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **58**, 263 (1975)
- 4 S. Koy. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, **84**, 60 (1980)
- 5 Gary C. Tison, A. Wayne Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 530 (1983)
- 6 D. V. Podlesnik, H. H. Gilgen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 563 (1984)
- 7 D. V. Podlesnik, H. H. Gilgen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 496 (1986)