

文章编号: 0258-7025(2009)12-3138-05

GaN 基半导体材料的 157 nm 激光微刻蚀

戴玉堂 徐 刚 崔健磊 白 帆

(武汉理工大学光纤传感技术国家工程实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要 采用 157 nm 波长准分子激光,对 LED-GaN 半导体薄膜进行了刻蚀试验研究。探讨了 GaN 基半导体材料的基本刻蚀特性和刻蚀机理。结果表明,157 nm 激光在能量密度高于 2.5 J/cm^2 时,刻蚀速率可达 50 nm/pulse 以上。以低于 16 Hz 脉冲频率和高于 0.25 mm/min 的扫描速度进行激光直写刻蚀时,可以获得 R_a 30 nm 以下的表面粗糙度。采用扫描刻蚀方法,可以加工出 75° 左右的刻蚀壁面。实验也证明 157 nm 激光在三维微结构加工方面具有较大的潜力。单光子吸收电离引起的光化学反应是 157 nm 激光刻蚀 GaN 基材料的主要机理。

关键词 光学制造;157 nm 准分子激光;GaN 基材料;微刻蚀

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20093612.3138

Micro Etching of GaN-Based Semiconductor Materials Using 157 nm Laser

Dai Yutang Xu Gang Cui Jianlei Bai Fan

(Key Laboratory of Fiber Optic Sensing Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China)

Abstract Using excimer laser with 157 nm wavelength, experimental studies on micro-ablation of LED-GaN semiconductor films have been performed. The primary etching performance and mechanism of GaN-based semiconductor materials have been investigated and analyzed. The results show the etching rate above 50 nm/pulse can be achieved as the laser fluence is higher than 2.5 J/cm^2 . For 157 nm laser direct writing, the etched surface with roughness lower than $30 \text{ nm-}R_a$ which can be obtained when the laser repetition rate is smaller than 16 Hz and the scanning velocity is higher than 0.25 mm/min . Using laser scanning approach for GaN film etching, a sidewall with about 75° sharpness can be fabricated. The potential of the 157 nm laser for micro-machining of three-dimensional (3D) micro-structures has been proven. Photo-chemical reaction induced by single photon absorption ionization plays a dominant role in GaN-based material etching with 157 nm laser.

Key words optical fabrication; 157 nm excimer laser; GaN-based materials; micro etching

1 引 言

GaN 基半导体材料(包括 AlGaIn 等)在许多方面克服了 Si 和 GaAs 的一些缺点,被认为是第三代半导体材料。GaN 基材料具有禁带宽度大、电子饱和漂移速度高、导热性能良好等特性,特别适合于制作高频、大功率电子器件,尤其是 GaN-LEDs 技术的进步和大规模应用,必将带来全色显示技术和照明技术的革命。但高质量的 GaN 单晶材料难以获得,大部分 GaN 基光电子器件都制作在绝缘的蓝宝石衬底上,因此在 GaN-LED 制备中就必须将 LED

外延结构从表面去除部分材料至重掺杂的 n 型 GaN,形成刻蚀台面以便制作 n 型电极^[1]。

GaN 基半导体材料本质上是化学惰性的,在常温下不受化学酸和碱等溶液的腐蚀,用传统的湿法化学腐蚀技术刻蚀 GaN 基材料,无论是腐蚀速率还是腐蚀的各向异性都不能满足器件生产的需要。因此,干法刻蚀技术就成了 GaN-LED 器件制备中刻蚀工艺的首选。至今,感应耦合等离子体(ICP)刻蚀^[2]、反应离子刻蚀(RIE)^[3]、电子回旋共振等离子体(ECR)^[4]等多种干法刻蚀方法被应用于 GaN 及

收稿日期:2009-09-30;收到修改稿日期:2009-10-27

基金项目:国家自然科学基金(50775169,60537050)资助项目。

作者简介:戴玉堂(1965—),男,教授,博士,主要从事激光微加工和超精密数控加工等方面的研究。

E-mail: daiyt68@163.com

相关材料的刻蚀中。尤其是 ICP 以其廉价的等离子体和高刻蚀速率等特点在 GaN 基电子器件工艺中被广泛应用,成为主流。这些刻蚀方法都或多或少存在不尽人意之处,改进现有工艺或探索新型刻蚀技术无疑成为工艺研究者的努力方向。

激光直接刻蚀是另一种形式的干法刻蚀。激光刻蚀不仅有望用于 GaN-LED 台面刻蚀,还有可能作为精密划片工具使用,这是因为激光在刻槽及划线方面要优于离子或等离子体刻蚀方式。不少学者尝试利用不同种类的激光对 GaN 基材料进行刻蚀,如 248 nm 准分子激光^[5], 266 nm Nd:YAG 激光^[6], 飞秒激光^[7], 248 nm/157 nm 双激光混合辐照^[8]等,刻蚀效果各异,但一般都能获得 40 nm/pulse 以上的刻蚀速率。157 nm 准分子激光是最近发展起来的短波长激光加工工具,其光子能量高达 7.9 eV,可直接击断许多难加工材料的化学结合键,或激发光化学反应,造成的热影响区极小,是理想的“冷”加工工具^[9]。本文利用 157 nm 激光微加工平台,研究了 GaN 基半导体材料的基本微刻蚀特性,探讨了 157 nm 激光与 GaN 基半导体材料的相互作用机理。

2 实验设备与方法

采用英国 Exitech 公司生产的 M2000 激光微加工机,该设备配有 4 轴精密数控平台以及实时视觉监控系统。图 1 为加工系统构成及 157 nm 激光的光路系统。157 nm 激光器为德国 Tui Laser 公司 M-100 型,工作气体为 F₂ 混合气,脉冲宽度 20 ns,激光器最大输出能量 25 mJ。由于 157 nm 激光极易被氧分子或水蒸气所吸收,光路被封闭在充氮的环境中。如图 1 所示,157 nm 激光束经两个蝇眼光束均匀器(fly-eye, 6×6 氟化钙透镜阵列)整形后,通

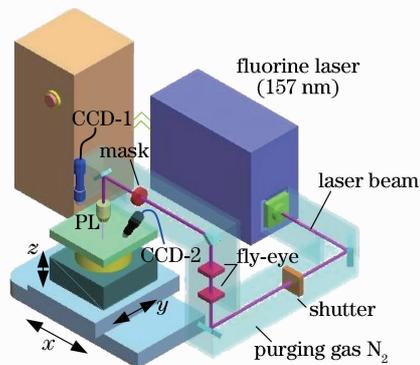


图 1 M2000 微加工系统及 157 nm 激光光路示意图
Fig. 1 Schematic of M2000 micro-ablation system and the optical path of 157 nm laser

过一个高分辨率的 Schwartzchild 型投射镜(图中 PL, 25×, 数值孔径 NA 为 0.4)聚焦在被加工工件上。

选用方大国际有限公司生产的蓝宝石衬底 GaN-LED 外延片作为刻蚀试件。利用 157 nm 激光在外延片上刻蚀微孔或扫描微槽,随后用体积分数 18% 的 HCl 溶液在超声波清洗机中清洗试件。再用扫描电镜(SEM; JSM-5610)观察图形形貌,用台阶仪(Profiler; KLA-Tencor, P-16+)测量微孔或微槽的深度与粗糙度,以探讨激光参数对 GaN 基半导体材料的刻蚀速率和表面形貌的影响。

3 实验结果

3.1 激光加工参数对刻蚀率的影响

刻蚀效率是衡量激光加工的一项重要指标。将光斑尺寸设置为 35 μm×35 μm,在试件表面刻蚀一系列微孔;通过改变能量密度和脉冲总数来调节微孔的刻蚀深度。图 2 所示为脉冲数与刻蚀深度的关系。由于 GaN 薄膜厚度仅有 6 μm,很容易就刻蚀到蓝宝石衬底层,造成数据的不准确,所以未采用过高的能量密度和过多的脉冲数。从图 2 可见,随着刻蚀深度的增加,刻蚀率略呈降低趋势,这是因为刻蚀残留物累积会部分遮挡激光束的穿透。在能量密度为 2.5 J/cm² 时,脉冲数与刻蚀深度近似成线性关系,这说明高能量密度的情况下刻蚀率降低较慢,甚至在一定脉冲数量范围内维持刻蚀效率不变,推测这是高能量密度可以减少残留物积累且增加光束穿透性导致的。

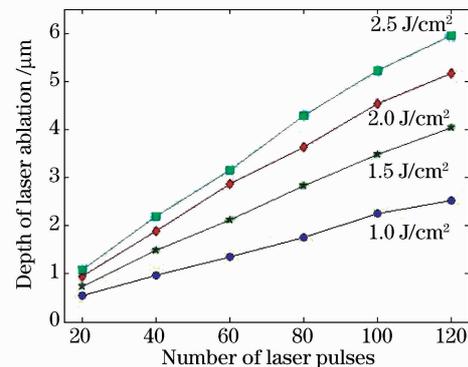


图 2 脉冲数与刻蚀深度的关系

Fig. 2 Relationship between number of laser pulses and ablation depth

一般来说,刻蚀率受材料的有效吸收系数 α 和激光能量密度 E 的影响。在 157 nm 激光刻蚀中,材料的去除主要是光化学反应过程,当激光的能量密度大于刻蚀能量阈值 E_0 时,便能实现有效刻蚀,每

个脉冲的刻蚀深度 t 可近似表示为

$$t = \alpha^{-1} \ln(E/E_0). \quad (1)$$

对于 GaN 材料的 157 nm 激光刻蚀, 根据文献[7]并结合测试结果确定为: 有效吸收系数 $\alpha \approx 3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 刻蚀能量阈值 $E_0 \approx 0.33 \text{ J/cm}^2$ 。图 2 中的刻蚀深度换算为刻蚀速率大约为 26 ~ 51 nm/pulse, 而通过(1)式计算的理论刻蚀速率为 31.67 ~ 57.85 nm/pulse, 两者基本接近。本实验设备在工作平台上的最大能量密度可达 4 J/cm^2 , 在此能量密度下也得到过 65 nm/pulse 以上的刻蚀速率。但是这样的能量密度稳定性很差, 光斑质量难以控制, 刻蚀后的表面粗糙度和形貌都较差, 不适于器件刻蚀及其应用, 在此不予讨论。

3.2 激光扫描加工对刻蚀质量的影响

被刻蚀面的平整性和微结构边缘齐整性是评价激光刻蚀质量好坏的关键内容。通常情况下, 三维微结构加工大多是通过激光扫描方式实现的。用 $20 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ 的方形光斑以不同的脉冲频率和扫描速度沿长度方向扫描刻蚀了一组细长微槽, 探讨工艺参数对刻蚀质量的影响。设定激光能量密度为 1.5 J/cm^2 , 脉冲频率为 8 ~ 20 Hz, 扫描速度 0.15 ~ 0.30 mm/min, 微槽全长 $120 \mu\text{m}$, 宽 $40 \mu\text{m}$ 。清洗后用台阶仪测量微槽的刻蚀深度和底部粗糙度。

对于直线扫描刻蚀, 微槽刻蚀深度的理论值可表示为

$$h = \frac{L \cdot f \cdot t}{v}, \quad (2)$$

式中 L 为光斑在扫描方向的宽度, f 为脉冲频率, v 为扫描速度。例如, $f = 12 \text{ Hz}$ 且 $v = 0.2 \text{ mm/min}$ 时, 实际测得的微槽刻蚀深度约 $2.0 \mu\text{m}$, 比计算值 h ($2.5 \mu\text{m}$) 略小。这可能与刻蚀残留物的影响等因素有关。

不同工艺参数组合刻蚀的微槽底部平均粗糙度 R_a 如图 3 所示。从图中可以看出, 脉冲重复频率的增加和扫描速度的降低都会导致刻蚀表面粗糙度的增加, 加工质量变差。在较高扫描速度 (0.25 mm/min 和 0.30 mm/min) 时, 刻蚀表面粗糙度随脉冲重复频率的提高略有增加, 但变化不大, 基本维持在 30 nm 以下。在扫描速度低于 0.2 mm/min 时, 刻蚀表面粗糙度超过 36 nm。影响刻蚀粗糙度的因素有很多, 如光斑能量的均匀性、加工过程中的热影响以及加工后的 HCl 清洗过程等, 其中影响最大的当属光斑能量的均匀性。因此, 在实际加工中应尽量采用 16 Hz 以下的脉冲频率和

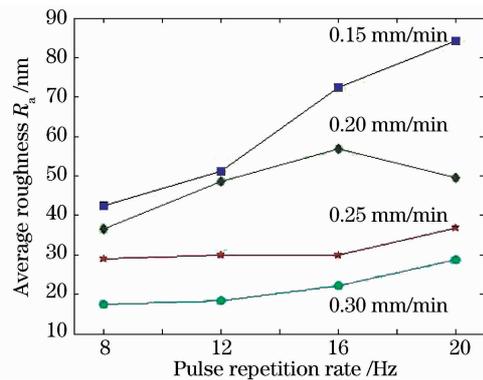


图 3 粗糙度与激光参数的关系

Fig. 3 Relationship between roughness and laser parameters

0.25 mm/min 以上的扫描速度, 并将光斑质量调整至最佳状态, 以提高刻蚀面的平滑性。

为了检验 157 nm 激光刻蚀 GaN 材料时微结构边缘的齐整性, 在 GaN 基片边缘附近用扫描的方法加工了数条微槽以便于观察, 微槽的宽度从 10 ~ 50 μm 不等, 槽宽的控制是通过一个活动式的矩形光阑调节光斑尺寸而实现的。图 4 为一宽度 30 μm 的微槽, 该结构采用的激光工艺参数为能量密度 2 J/cm^2 , 脉冲频率 15 Hz, 扫描速度 0.25 mm/min。从中可见, 微槽的结构较为规则, 刻蚀底面与侧壁面的角度达到了 $75^\circ \sim 76^\circ$, 基本具备了制作 GaN 基光电子器件的应用标准。在 GaN 器件的实际制作中, 大多只要求一侧壁面相对垂直且底面较为平整。这种情况下, 可在加工时将 GaN 基片倾斜放置来确保得到一个相对垂直的侧壁, 而另一侧不影响使用功能, 可不予考虑。

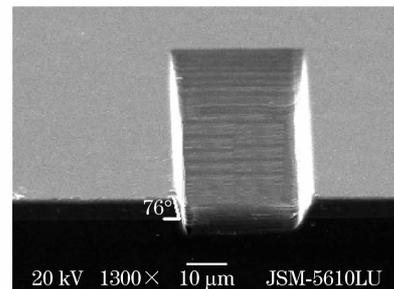


图 4 激光扫描刻蚀的微槽侧壁

Fig. 4 Sidewall of micro-trench etched by laser scanning

3.3 三维微加工

研究 GaN 的三维微刻蚀工艺, 有利于 GaN 材料刻蚀工艺技术的进步。在一个大小为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 GaN 基片上进行了多种三维微结构的加工试验, 探索微器件制作的可行性。图 5, 图 6 为两个三维加工实例。

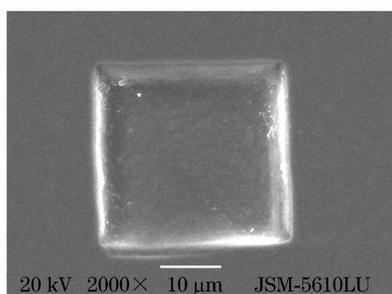
图 5 微型方槽扫描电镜照片(35 μm \times 35 μm)

Fig. 5 Scanning electron microscopy image of micro notch with size of 35 μm \times 35 μm

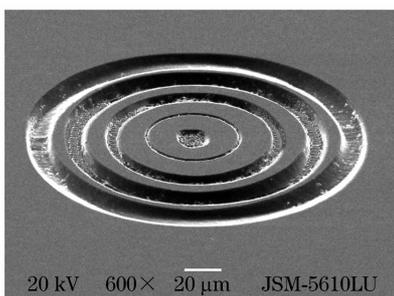


图 6 GaN 薄膜上刻蚀的三维微结构

Fig. 6 3D micro-structure etched on GaN film

图 5 为 35 μm \times 35 μm 的光斑直接刻蚀的微型方槽,采用的激光工艺参数为能量密度约 2 J/cm^2 ,脉冲频率 1 Hz,脉冲数 70;测得的刻蚀深度为 3.492 μm 。从图中可见,刻蚀底面有少许的白色晶状粉末,推测是由于加工之后用超声波清洗不够彻底,残留有镓或铝等金属。这也证明了 LED-GaN 薄膜在 157 nm 激光刻蚀过程中有镓或铝金属生成物存在。

另外,在 GaN 基片上通过数控操作,利用方光斑刻蚀圆环形微结构。圆槽的宽度从外向内依次减小,为保持刻蚀深度基本一致,刻蚀条件也必须随之改变。在该结构的加工中,刻蚀深度控制在 4 μm 左右,能量密度选用 2 J/cm^2 ,其他刻蚀条件根据图 3 选取刻蚀质量较好的参数范围,再套用(2)式依次确定具体工艺参数。图 6 即为该圆槽结构的扫描电镜照片。由于微槽的宽度较窄,加工后槽内的碎屑不易被洗掉,所以从图中可以看到部分残留物的存在。

从图 4~6 可以看出,157 nm 激光加工出的 GaN 三维微结构的形状较规则,边缘整齐,具备了作为 GaN 基光电子器件结构要素的基本条件。其他更复杂的三维微结构也可用类似的方法制作。当然,由于光斑能量均匀性等原因,图示的微结构在侧面垂直度和底面光滑性方面还有待提高,这也是未来研究的目标。

4 激光与 GaN 基材料的相互作用机理

常用紫外激光(248 nm 准分子激光,355 nm YAG 激光)进行金属或陶瓷类材料的刻蚀加工时,主要是依靠纳秒级超短时间内的激光冲击,以高度集中的热能使材料气化形成等离子体而喷出激光作用区域,从而实现材料去除,这一点与飞秒激光有相似之处^[10]。但深紫外激光随着波长的缩短,刻蚀机理逐渐发生变化。本研究使用的 157 nm 激光脉宽为 20 ns,到达工作平台的激光能量密度通常可在 0~4 J/cm^2 范围内调节。假定在 20 ns 超短时间内给与能量密度 4 J/cm^2 的激光冲击,换算得到的功率密度约为 $2.3 \times 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2$ 。这个量级的功率密度只能熔化大部分金属材料,但尚不足以熔化或气化 GaN 半导体和蓝宝石衬底材料。因此,157 nm 深紫外激光将不可能依靠瞬时热能冲击实现 GaN 基材料的刻蚀。

鉴于此,有理由推断,光致电离或光化学机理将是 157 nm 激光刻蚀 GaN 基材料的主要机理。一种学说认为,只要辐照激光的单光子能量大于材料带隙与电子亲和力之和,单光子吸收就可导致电子由价带向导带跃迁而发生电离,引起光解离(APD)或光化学反应^[8]。GaN 的带隙为 $E_g = 3.45 \text{ eV}$,电子亲和力为 $E_a = 4.15 \text{ eV}$,两者合计为 7.6 eV。而 157 nm 激光提供的单光子能量为 7.9 eV,大于 GaN 的带隙能与电子亲和力之和,足以引起 GaN 基材料的单光子吸收电离实现光化学刻蚀。另一方面,杂质与缺陷对 GaN 基材料的激光破坏也是一个重要的辅助成因。GaN-LED 的量子阱结构以及 p-n 电极制备的需要,必须引入多种元素的掺杂(Mg, Al, In, O, Si),同时衬底与 GaN 薄膜晶格匹配的不完善等原因,不可避免地引入大量晶格缺陷。这些缺陷和杂质都能提供大量种子电子和空穴,在高能光子激励下很容易诱发电子雪崩电离^[11],导致光解离破坏。

无论是 p-GaN 层(AlGaIn),InGaIn/GaN 多量子阱有源区,还是 n-GaN 层,其材料的刻蚀机理没有本质区别,均可参照 GaN 的刻蚀予以考虑。差异主要表现在光解离后的生成物略有不同,以下是几种典型组分的 GaN 基材料的光化学反应式



这些生成物在吸收多余的激光能量后,体积急剧膨

胀,并快速喷发脱离激光作用区域。电子、离子和生成的 N_2 动能较大,以气态飞出而远离工件表面,离子发生还原反应而回落到工件表面的概率较小。但实际上激光作用区域周边依然存在不少残留颗粒,推测应是气态生成物喷发时将未完全分解的 GaN 基材料颗粒和生成物中的金属微粒一起带出的结果。其中 GaN 基材料颗粒在 10^5 W/cm^2 量级的瞬时激光冲击下不会熔化,保持固态溅出,而 Ga 等金属生成物则被熔化而以液态喷出,回落后才冷凝为固态颗粒。当然,这些残留颗粒结合力较弱,很容易手工擦除或通过酸碱溶液超声清洗去除。

当脉冲总数较多时,在刻蚀区周围也能观察到明显的颜色变化,说明刻蚀过程中存在热作用,所以 157 nm 激光刻蚀并非纯粹的冷加工。只是光致电离发生时间极短,多余的激光能量几乎都被生成物吸收后喷发带走,残留热量造成的热影响区非常有限。这就为 157 nm 激光的精密刻蚀奠定了基础。

5 结 论

进行了 157 nm 激光刻蚀 GaN 基半导体材料的试验研究和机理分析,结果表明:1) 157 nm 激光对 GaN 的刻蚀效率受激光能量密度影响很大;随刻蚀深度的增加,刻蚀率略呈下降趋势;2) 以低于 16 Hz 脉冲频率和高于 0.25 mm/min 的扫描速度进行激光直写刻蚀时,可以获得 R_a 30 nm 以下的表面粗糙度,并且实现 75° 左右的刻蚀壁面;3) GaN 薄膜材料刻蚀的主要机理在于单光子吸收电离引起的光化学反应;4) 157 nm 激光刻蚀工艺在 LED 等器件加工方面有一定的应用潜力,但在底面平滑性方面还不能与 ICP 工艺相比。

参 考 文 献

- 1 Luo Yi, Zhang Xianpeng, Wang Lin *et al.*. Non-imaging optics and its application in solid state lighting [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7):963~971
罗毅,张贤鹏,王霖等. 半导体照明中的非成像光学及其应用[J]. 中国激光, 2008, **35**(7):963~971
- 2 Song Yingping, Guo Xia, Ai Weiwei *et al.*. Damage removal in GaN-LEDs by two-step etching technology [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, **27**(9):1635~1639
宋颖婷,郭霞,艾伟伟等. 两步刻蚀法去除 GaN-LED 刻蚀中引入的损伤[J]. 半导体学报, 2006, **27**(9):1635~1639
- 3 D. Basak, M. Verd'u, M. T. Montojo *et al.*. Reactive ion etching of GaN layers using SF₆ [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1997, **12**(12):1654~1657
- 4 L. Zhang, J. Ramer, J. Brown *et al.*. Electron cyclotron resonance etching characteristics of GaN in SiCl₄/Ar [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(3):367~369
- 5 T. Akane, K. Sugioka, H. Ogino *et al.*. KrF excimer laser induced ablation-planarization of GaN surface [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **148**(1-2):133~136
- 6 J. Zhang, K. Sugioka, S. Wada *et al.*. Study on high-speed deep etching of GaN film by UV laser ablation [J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **189-190**(1-2):725~729
- 7 K. Ozono, M. Obara, A. Usui *et al.*. High-speed ablation etching of GaN semiconductor using femtosecond laser [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **189**(1-3):103~106
- 8 K. Obata, K. Sugioka, K. Midorikawa, *et al.*. Deep etching of epitaxial gallium nitride film by multiwavelength excitation process using F₂ and KrF excimer lasers [J]. *Appl. Phys. A*, 2006, **82**(3):479~483
- 9 Y. T. Dai, G. Xu, W. L. Li. Laser micromachining of wide bandgap materials [J]. *Advanced Materials Research*, 2009, **69-70**:118~122
- 10 Guo Xiaodong, Li Ruxin, Yu Bingkun *et al.*. Femtosecond laser pulses induced nanostructures on ZnO in different ablation conditions [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5):1017~1020
郭晓东,李儒新,余昺鲲等. 不同烧蚀条件下飞秒激光脉冲诱导 ZnO 纳米结构研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(5):1017~1020
- 11 Li Yuhua, Ma Fajun, Dai Nengli *et al.*. Ultra-short pulsed laser-induced damage in inorganic silicon materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7):1009~1013
李玉华,马法君,戴能利等. 超短脉冲激光对无机硅材料的损伤[J]. 中国激光, 2007, **34**(7):1009~1013