

文章编号: 0258-7025(2009)04-0790-04

垂直腔面发射激光器的湿法氧化速率规律

侯立峰^{1,2} 钟景昌¹ 赵英杰¹ 郝永芹¹ 冯 源¹ 谢浩锐¹ 姜晓光¹

(¹长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

(²中国人民解放军装甲兵技术学院, 吉林 长春 130117)

摘要 为实现垂直腔面发射激光器(VCSEL)氧化孔径的精确控制,对垂直腔面发射激光器湿法氧化工艺的氧化速率规律进行了实验研究。在不同的温度下对垂直腔面发射激光器样品进行湿法氧化,氧化后采用扫描电镜(SEM)对氧化层不同氧化深度处生成物组成进行了微区分析。结果表明在不同氧化深度处氧化生成物各元素的组分含量不同,尤其氧元素的组分含量差别较大。分析和讨论了氧化不同阶段的反应类型和反应生成物,并建立了氧化速率随时间变化的数学模型,推导出在湿法氧化过程中,氧化速率随时间按指数规律变化,指出在一定的温度下,氧化时间越长,氧化速率越趋于稳定;适当降低氧化温度,延长氧化时间可提高氧化工艺的可控性与准确性。

关键词 激光技术;垂直腔面发射激光器;湿法氧化;扫描电镜微区分析;氧化速率

中图分类号 TN248.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093604.0790

Law of Wet Oxidation Rate in Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers

Hou Lifeng^{1, 2} Zhong Jingchang¹ Zhao Yingjie¹

Hao Yongqin¹ Feng Yuan¹ Xie Haorui¹ Jiang Xiaoguang¹

(¹National Key Laboratory on High Power Semiconductor Lasers,
Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

(²Armor Technique Institute of PLA, Changchun, Jilin 130117, China)

Abstract The law of wet oxidation rate is studied with experiments in vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSEL) in order to accurately control the oxidation aperture. Wet oxidation experiments are carried out upon the samples of VCSELs at different temperatures, and micro-probe analyses are made at different oxidation depth by scanning electron microscope (SEM). It shows that the element content in oxidation products is different at different oxidation depth especially that of the oxygen element. The reaction style and the oxidation products are analyzed and discussed, and a mathematical model on oxidation rate vs time is built up. The oxidation rate is derived, which is in an exponential growth law during the wet oxidation. At constant temperature, the oxidation rate becomes more and more steady with increase the oxidation time. The oxidation process quality can be improved by lowering the oxidation temperature and prolonging the oxidation time appropriately.

Key words laser technique; vertical-cavity surface-emitting lasers; wet oxidation; scanning electron microscope micro-analysis; oxidation rate

1 引 言

近年来,随着湿法氧化工艺在垂直腔面发射半

导体激光器(VCSEL)研制中的应用,VCSEL 的性能得到极大改善,其应用领域日益扩大^[1, 2],湿法氧

收稿日期: 2008-04-09; 收到修改稿日期: 2008-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(60306004)资助项目。

作者简介: 侯立峰(1971—),男,博士研究生,主要从事半导体激光与电子技术等方面的研究。

E-mail: houlifeng5988@sina.com

导师简介: 钟景昌(1938—),男,教授,博士生导师,主要从事半导体光电子学理论与技术等方面的研究。

E-mail: zhongjingchang666@yahoo.com.cn

化工艺已经成为制备高性能 VCSEL 的关键技术^[3]。分布布拉格反射镜(DBR)中的高铝层氧化后形成的氧化层,可实现良好的电限制和折射率导引,采用此技术制备的 VCSEL 可实现极低的阈值电流和较高的电光转换效率^[4]。采用氧化工艺制备 VCSEL 器件时,首先要确定氧化速率,然后通过氧化时间来控制氧化孔径的大小,实现对注入电流的良好限制。但由于 AlGaAs 氧化是一个复杂的过程,氧化速率的大小不仅与 DBR 中高铝氧化层的厚度与铝组分等内部因素有关,还受氧化温度与刻蚀的台面形状等外部因素制约^[5, 6]。通常的做法是通过多次实验,采用统计的方法取平均值,来确定在某一条件下的氧化速率,然后通过控制氧化时间来控制氧化孔径的大小,这显然是有误差的。采用这样的方法控制的氧化孔径最高只能精确到 $0.5 \mu\text{m}$ ^[7]。本文对 VCSEL $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 高铝氧化层的湿法氧化进行实验研究,采用扫描电镜(SEM)的微区分析功能对氧化过程各阶段的生成物中各元素含量进行了检测,通过实验数据分析与反应过程的讨论,建立了氧化速率随时间变化的数学模型,推导出氧化过程中氧化速率随时间按指数的变化规律,为进一步提高湿法氧化工艺的稳定性与准确性提供了重要的理论依据。

2 实验过程

实验采用的 VCSEL 外延片由分子束外延(MBE)系统在沿着(100)方向 n^+ -GaAs 衬底上生长,其生长结构如图 1 所示。

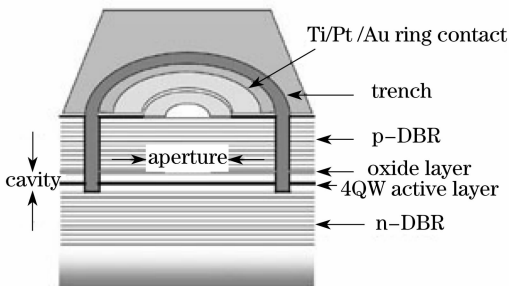


图 1 VCSEL 外延片结构示意图

Fig. 1 Scheme of VCSEL wafer structure

在衬底上先生长 34 对 Si 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ / GaAs 构成的 n 型 DBR,每层的光学厚度为 $\lambda/4$,在 n 型 DBR 上部,生长包含 4 个 GaAs-AlGaAs 量子阱的有源区,腔长为 1λ 。有源区上面生长含 24 对 C 掺杂的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ / GaAs 构成的 p-DBR,在有源区与上 DBR 之间生长一层由 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 构成的

厚度为 35 nm 的高铝氧化层。实验前,先采用光刻、腐蚀等工艺,将要氧化的样片刻蚀出环形氧化窗口,暴露出要氧化的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层侧面,清洗后将样品放入图 2 所示的实验装置中进行氧化。

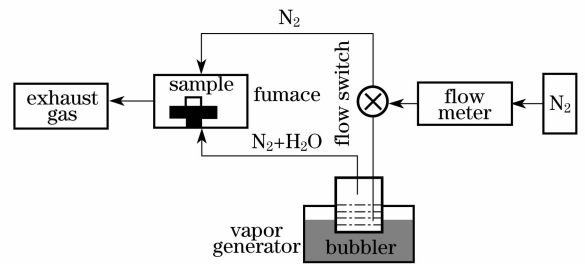


图 2 湿法氧化实验装置图

Fig. 2 Experimental setup for wet oxidation

实验时恒温水浴 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2 流量 1 L/min , 结构完全相同的样品 A, B 分别在炉温 $420 \text{ }^\circ\text{C}$, $440 \text{ }^\circ\text{C}$ 情况下,氧化 40 min,图 3 为氧化后样品截面的扫描电镜照片,可以测出样品 A 氧化深度为 $20 \mu\text{m}$,样品 B 的氧化深度为 $28.5 \mu\text{m}$ 。

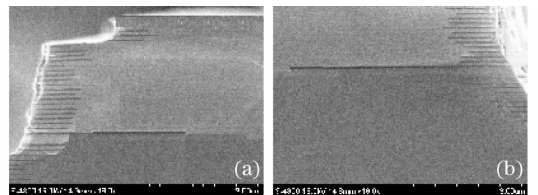


图 3 样品氧化后截面的 SEM 图。(a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 3 SEM photographs of cross section of the samples

after oxidation. (a) Sample A; (b) Sample B

3 实验结果与分析

3.1 氧化生成物的 SEM 微区分析

为了确定 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 高铝氧化层氧化过程中各个阶段的生成物,采用 SEM 对经过氧化的样品 A, B 的氧化层按氧化深度每隔 $1 \mu\text{m}$ 进行一次微区分析,得到该处元素的 X 射线能谱图和组分分析表,选择样品 A, B 氧化深度初始、中间、结束三个典型区域的微区分析结果如图 4,图 5 所示。

在 SEM 微区分析中,元素 X 射线能谱图可定性描述该氧化深度处生成物中各元素含量的高低;元素组分分析表定量给出了各元素在生成物中所占的质量分数和原子数分数,依此可推测该处氧化层生成物组成。从图 3 中可以看出 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 氧化层的颜色由台面边缘向里面逐渐加深;在图 4,图 5 中可以看出氧化初始阶段与氧化中间及结束阶段的生成物中各元素的含量不同,尤其氧含量差别较大。将样品 A, B 氧化深度每隔 $1 \mu\text{m}$ 进行微区分析

中的氧元素的原子数分数数据按氧化深度进行拟合,可得到图6所示的氧组分与氧化深度关系的拟

合曲线。以上结果均表明不同的氧化阶段发生了不同类型的反应,有不同的物质生成。

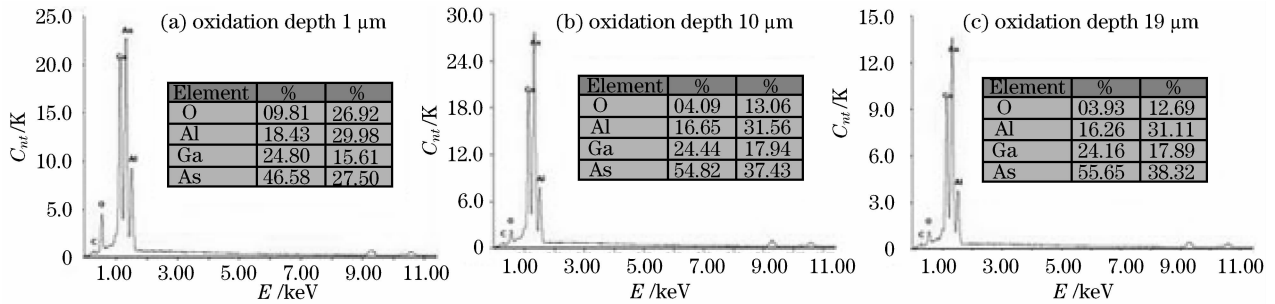


图4 样品A的SEM微区分析

Fig. 4 SEM micro-analyses of the sample A

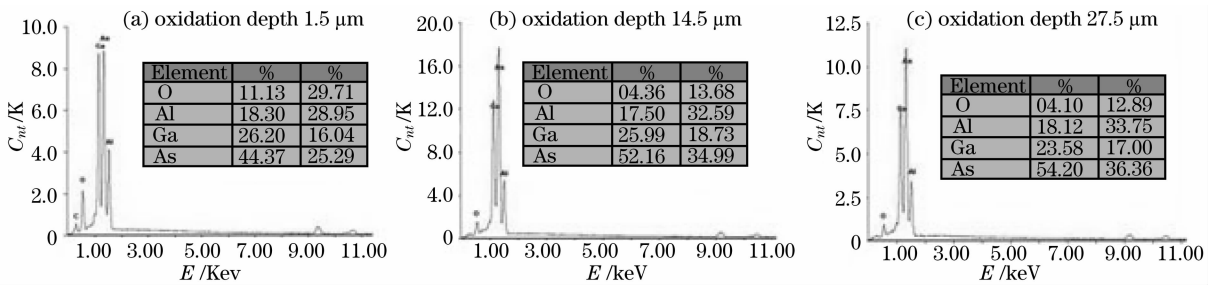


图5 样品B的SEM微区分析

Fig. 5 SEM micro-analyses of the sample B

3.2 实验结果分析

从两个样品的SEM微区分析数据中,可以看出氧化后构成氧化层的Al, Ga, As及氧四种元素中,只有氧元素来自原 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 氧化层以外,因此氧化生成物中氧含量的高低可大体反应氧化速率的快慢。从图6中可看出氧化初始阶段氧的含量较高,随着氧化的进行,氧的含量逐渐下降,大约降到氧化初期的1/2,以后直至氧化结束,氧含量变化不大,保持稳定。这说明在氧化初始阶段,氧化速率较高,随着氧化的深入进行,氧化速率下降并趋于稳定。

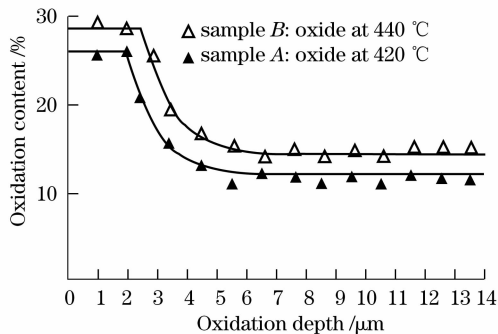


图6 氧元素组分与氧化深度的关系曲线

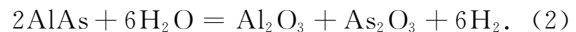
Fig. 6 Oxygen element content vs oxidation depth

高铝氧化层的氧化实质是氧化剂 H_2O 蒸气与 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 中Al反应,这主要是因为Al的含量和活性都比Ga高。整个氧化过程包含两个过程: H_2O

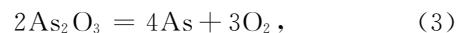
蒸气分子与Al反应的过程和 H_2O 蒸气分子沿氧化层向里扩散的过程^[8]。在氧化刚开始阶段, H_2O 蒸气氧化剂经氧化窗口直接与暴露在外面的 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层中Al反应,反应速度较快,发生的反应为



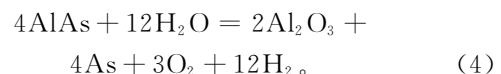
此时,氧的含量较高,随着反应的进行Al被进一步氧化,其反应方程式为



生成的 Al_2O_3 由于体积收缩形成多孔结构^[9], H_2O 蒸气分子经多孔沿氧化层向内扩散继续与Al反应,气态的反应生成物也可经多孔向外扩散,氧化初期向内扩散的 H_2O 蒸气要多于向外扩散的气态生成物。(2)式中 As_2O_3 不稳定,受热易分解



此时总的氧化反应可表示为



随着反应的进行向内扩散的 H_2O 蒸气与向外扩散的气态生成物的量相当,达到动态平衡,此时氧化趋于稳定,氧化速率保持恒定。这时由于反应中有氧气排出氧化层,使氧含量与氧化初期相比下降,有As单质产生,所以此时As的含量增加。

由以上氧化过程的分析可知,氧化速率随时间

t 的变化包含 H_2O 分子与 Al 反应速率的变化和 H_2O 分子扩散速率的变化,用数学式可表示为

$$V_{\text{oxidation}}(t) = V_{\text{reaction}}(t) - V_{\text{diffusion}}(t), \quad (5)$$

$V_{\text{reaction}}(t)$, $V_{\text{diffusion}}(t)$ 分别表示 H_2O 分子与 Al 反应速率和在氧化层中扩散速率的变化,扩散是阻碍氧化速率变化的过程,故 $V_{\text{diffusion}}(t)$ 前应加负号。假设 H_2O 蒸气分子只沿氧化层向内扩散,由分子扩散速率方程, $V_{\text{diffusion}}(t)$ 应该满足

$$dv/dt = a(T) - v/\tau, \quad (6)$$

其中 $a(T)$ 表示 H_2O 分子在氧化层 Al_2O_3 多孔结构中的定向漂移速率,是由 H_2O 分子本身热运动引起的,根据气体分子热运动理论其大小的平均值为

$$a(T) = C(k_B T/2\pi m)^{1/2}, \quad (7)$$

其中 C 为常数; m 为 H_2O 分子质量; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为氧化温度。氧化温度增加, H_2O 分子的漂移速度加快。

利用 $v(0) = 0$, 对(6)式求解得

$$V_{\text{diffusion}}(t) = a(T)\tau(1 - e^{-t/\tau}). \quad (8)$$

由(7)式 $a(T)$ 与氧化时的温度有关, τ 与 H_2O 分子在氧化层中 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 界面的扩散系数与扩散长度有关,当氧化温度与氧化层厚度一定时均为常量,令 $A = a(T)\tau$, 则(8)式可变为

$$V_{\text{diffusion}}(t) = A(1 - e^{-t/\tau}), \quad (9)$$

由(5)式和(9)式得

$$V_{\text{oxidation}}(t) = V_{\text{reaction}}(t) - A(1 - e^{-t/\tau}), \quad (10)$$

$V_{\text{reaction}}(t)$ 是 H_2O 和 Al 的反应速率,由化学反应动力学可知反应速率是温度 T 的函数,从图 6 的反应数据可以看出温度升高,反应速率增大。在研究温度一定情况下,氧化速率随时间的变化规律时,可以令 $V_{\text{reaction}}(t) = V_0$, 则(10)式可变为

$$V_{\text{oxidation}}(t) = V_0 - A(1 - e^{-t/\tau}). \quad (11)$$

由(11)式可以看出在一定的温度下 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层氧化速率随时间按指数规律变化,这与图 6 给出的实验数据曲线基本吻合。在氧化开始时刻 $A(1 - e^{-t/\tau})$ 接近于 0, H_2O 蒸气分子无需扩散直接与 Al 反应,此时氧化速率较大,接近于反应速率 V_0 ; 氧化开始后, H_2O 分子需扩散才能与 Al 反应,此时 $t > 0$, $A(1 - e^{-t/\tau})$ 增大,氧化速率下降;随着氧化的深入与时间的延长,气态反应物与生成物在氧化层中的扩散达到动态平衡,即 $t \gg \tau$, $e^{-t/\tau}$ 趋于 0, 则氧化速率趋于 $V_0 - A$, 保持定值,可见氧化时间越长,氧化速率越稳定。

由于氧化速率随温度的升高而增大^[10], 因此利用湿法氧化制备 VCSEL 器件时,在氧化层需要氧化的深

度一定的情况下,应尽量降低氧化温度,减小氧化速率,从而延长氧化时间,使氧化速率更趋近于该温度下的 $V_0 - A$, 以实现氧化深度的精确控制。

4 结 论

在不同温度条件下,对 VCSEL 外延片进行湿法氧化实验,通过对氧化后样品氧化层 SEM 微区分析,推测出在氧化的不同阶段发生了不同类型的反应并产生不同的生成物;依照反应过程的分析与讨论,推导出在一定的氧化温度下氧化速率随时间按指数变化的规律,即 $V_{\text{oxidation}}(t) = V_0 - A(1 - e^{-t/\tau})$; 得出采用湿法氧化工艺制备 VCSEL 器件时,应适当降低氧化温度,从而延长氧化时间,实现氧化速率的稳定,提高氧化工艺的质量。

参 考 文 献

- 1 Te Li, Yongqiang Ning, Yanfang Sun *et al.*. Temperature dependent characteristics of 980 nm two-dimensional bottom emitting VCSEL arrays[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, 5(s1): 156~158
- 2 Jinjiang Cui, Yongqiang Ning, Yanfang Sun *et al.*. Vertical cavity surface emitting laser fabricated with pulsed anodic oxidation[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, 5(s1): 145~147
- 3 Hao Yongqin, Liu Wenli, Zhong Jingchang *et al.*. A new process in fabrication of verticalcavity surfaceemitting laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, 33(4): 443~446
郝永芹,刘文莉,钟景昌等.垂直腔面发射激光制作新工艺[J]. *中国激光*, 2006, 33(4): 443~446
- 4 Ma Jianli, Hao Yongqin, Zhong Jingchang *et al.*. Study on stability of selective oxidation in verticalcavity surfaceemitting laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, 34(8): 1055~1058
马建立,郝永芹,钟景昌等.垂直腔面发射激光器中选择性氧化工艺稳定性研究[J]. *中国激光*, 2007, 34(8): 1055~1058
- 5 Marek Osinski, Tengiz Svimonishvili, Gennady A. Smolyakov *et al.*. Temperature and thickness dependence of steam oxidation of AlAs in cylindrical mesa structures [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2001, 13(7): 687~689
- 6 A. C. Alonzo, X. C. Cheng, T. C. McGill *et al.*. Effect of cylindrical geometry on the wet thermal oxidation of AlAs[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 84(12): 6901~6905
- 7 Dong Limin, Guo Xia, Qu Hongwei *et al.*. Study on $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ wet oxidation[J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, 26(1): 197~201
董立闽,郭霞,渠红伟等. $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 的湿法氧化规律[J]. *半导体学报*, 2005, 26(1): 197~201
- 8 M. Ochiai, G. E. Giudice, H. Temkin *et al.*. Kinetics of thermal oxidation of AlAs in water vapor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(14): 1898~1900
- 9 Li Ruoyuan, Wang Zhanguo, Xu Bo *et al.*. Wet oxidation of AlGaAs / GaAs distributed Bragg reflectors [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, 26(8): 1519~1523
- 10 Zhang Yi, Pan Zhong, Du Yun *et al.*. Influence of process condition of AlAs selective wet oxidation on oxidizing rate[J]. *Chinese J. Semiconductors*, 1999, 20(3): 260~264
张益,潘钟,杜云等. AlAs 选择性湿氮氧化的工艺条件对氧化速率的影响[J]. *半导体学报*, 1999, 20(3): 260~264