

УДК 546.86.681:538.973

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2007 В.В. Арбенина, А.А. Мармалюк¹, Д.Е. Арбенин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова,

¹ООО “Сигм Плюс”

Поступила в редакцию 10.02.07

Проведено исследование процесса травления слоев металлизации, сформированных на гетероструктуре GaAs/AlGaAs/GaAs, в жидких травильных композициях с применением метода симплекс-решеточного планирования. Разработан программный комплекс для обработки результатов эксперимента, проведена оптимизация соотношения компонентов в трехкомпонентной травильной композиции состава $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})$ и подобраны условия, позволяющие с приемлемой для технологического процесса скоростью удалять однослойную металлизацию при создании мезоструктур.

Доказана возможность эффективного использования метода жидкостного химического травления в технологии лазерных диодов.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые гетероструктуры (ГС) GaAs/AlGaAs/GaAs с квантовыми ямами, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии, применяются для создания лазерных диодов, работающих в ИК-области спектра. При формировании контактов металлические слои Au, Pt, Ti, Ni, входящие в систему многослойной металлизации, наносят на подконтактный слой GaAs методами термовакuumного напыления и/или магнетронного распыления. Металлизация создается после завершения процесса формирования полупроводниковой ГС, поэтому при создании лазерных диодов полосковой конструкции требуется контролируемое удаление слоев металлизации при создании мез. В этом случае метод жидкостного химического травления (ЖТ) может служить хорошей альтернативой применяемому в настоящее время методу ионно-химического травления, благодаря более мягкому воздействию на ГС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основная задача, которую требуется решить для эффективного использования метода ЖТ в технологии создания лазерных диодов – контролируемое удаление тонких металлических слоев толщиной 500-4000 Å с поверхности подконтактного слоя ГС. В связи с этим к процессу травления предъявляются следующие требования: 1) достаточно

высокая скорость для сокращения длительности процесса травления; 2) высокая воспроизводимость для обеспечения контролируемого снятия слоев заданной толщины; 3) отсутствие селективного воздействия на полупроводниковую пластину, чтобы ее поверхность после травления была пригодной для дальнейших операций планарной технологии; 4) минимизация вредного воздействия на оператора, возможность утилизации травильных отходов; доступность компонентов травителя, что важно при больших объемах производства.

В работе исследовались травильные композиции, в состав которых входят неорганические кислоты (HNO_3 , HCl , HF), органические спирты (глицерин, этиленгликоль) или силиконовое масло. Ход процесса травления контролировался с помощью оптического микроскопа МИМ-7 и сканирующего электронного микроскопа JSM-840A в режиме вторичной электронной эмиссии, позволяющем при исследовании поверхности образцов регистрировать как композиционный, так и топографический контрасты. Анализ состава поверхности образцов после травления осуществляли методом Оже-электронной спектроскопии.

Была выявлена зависимость кинетики химического травления от состава, соотношения компонентов и способа приготовления травильной композиции, а также от характеристик границы раздела металл/полупроводник [1,2]. Установлено,

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs ...

что роль органического компонента заключается не только в замедлении скорости диффузии реакционноактивных компонентов в травильном растворе, но и в участии в химической реакции на поверхности твердотельного образца, что приводит к образованию хелатных комплексов с атомами металла и облегчает перевод трудно растворимых металлов в растворимые комплексные соединения. Влияние способа приготовления травильного раствора на скорость травления вероятнее всего вызвано различием в химизме реакций, протекающих в растворе при различных условиях приготовления и времени выдержки травильной композиции перед началом травления.

Подбор соотношения компонентов в травильной композиции. При использовании 3-компонентной травильной композиции подбор оптимального соотношения компонентов методом однофакторного эксперимента процесс очень трудоемкий. При изменении концентрации одного из компонентов меняются не только концентрации других компонентов, но и вязкость раствора, и как следствие, скорости химических реакций и диффузионных процессов. Поэтому оптимизацию состава травителя проводили ме-

тодом симплекс-решеточного планирования (СРП) [3]. Для получения удовлетворительного приближения использовали симплекс-решеточные планы не ниже 4-го порядка, которые позволяют выявить взаимное влияние компонентов травителя на процесс травления. Расположение экспериментальных точек в этом случае представляет {3,4}-решетку на симплексе, число коэффициентов в уравнении функции отклика равно 15. Количественными характеристиками служили скорость травления металлического слоя ($V_{тр.}$) и качество поверхности ГС после травления, для оценки которого использовали ранжирование.

Программный комплекс (ПК) для обработки результатов эксперимента. Для обработки экспериментальных данных по методу СРП была разработана компьютерная программа (язык программирования Pascal, среда программирования Borland Delphi). На рис. 1 представлен расчетный модуль ПК с введенными экспериментальными данными, полученными при исследовании процесса травления межфазной границы Au/GaAs.

Программный комплекс позволяет: проводить расчеты коэффициентов функции отклика, пересчитывать значения квазикомпонентов в значения ис-

Реперные точки

Точка	Скорость	X1	X2	X3
1	5	0.9	0	0.1
2	2	0.1	0.8	0.1
3	46	0.1	0	0.9
12	15	0.5	0.4	0.1
13	13	0.5	0	0.5
23	18	0.1	0.4	0.5
1112	8	0.7	0.2	0.1
1222	4	0.3	0.6	0.1
1113	10	0.7	0	0.3
1333	50	0.3	0	0.7
2223	8	0.1	0.6	0.3
2333	62	0.1	0.2	0.7
1123	33	0.5	0.2	0.3
1223	33	0.3	0.4	0.3
1233	56	0.3	0.2	0.5

Коэффициенты уравнения

	B1	B23
5	-170.666666666667	
B2	D12	
2	-130.666666666667	
B3	D13	
46	296	
B12	D23	
46	330.666666666667	
B13	C1123	
-50	581.333333333333	
B23	C1223	
-24	808	
G12	C1233	
13.3333333333333	850.666666666667	
G13		
-104		

Названия веществ
Расчет V по X1, X2, X3
Поиск X1, X2 по Xk и V

Введите значение скорости (V) 12
Погрешность расчета (в миллион процентах) 2

Поиск X1, X2, X3

X1	X2	X3
0.15	0.77	0.08
0.2	0.74	0.06
0.65	0.03	0.32
0.66	0.03	0.31
0.77	0.01	0.22

Поиск точек

Выполнено:	100 %
Времени прошло:	0:00:11 с
Времени осталось:	0:00:00 с
Точек найдено:	5

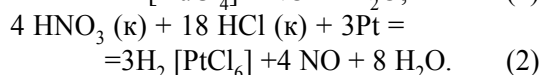
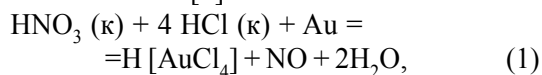
Поиск окончен

Рис. 1. Расчетный модуль программного комплекса для обработки результатов эксперимента по травлению, проводимому по планам СРП.

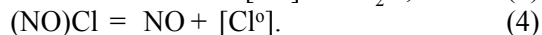
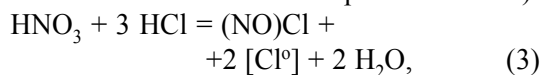
ходных компонентов при работе на локальном симплексе, проводить проверку адекватности полученного уравнения, рассчитывать значения функции отклика для любой точки симплекса с заданной точностью, осуществлять поиск точек на симплексе по заданному значению функции отклика, проводить графические построения проекций линий равных значений функции отклика на плоскости концентрационного треугольника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для травления слоев Au и Pt, нанесенных на ГС GaAs/AlGaAs/GaAs, была выбрана травильная композиция, содержащая HNO_3 , HCl и глицерин $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})$. При взаимодействии смеси азотной и соляной кислот с Au и Pt в результате окисления атомов металла образуются устойчивые ионы $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ и $[\text{PtCl}_6]^{-2}$, что приводит к растворению металлических слоев [1]:



Выбранный способ подготовки травильной композиции: азотная и соляная кислоты смешивались в заданном соотношении, полученная смесь выдерживалась 2 часа, затем добавляли глицерин и проводили травление. При взаимодействии неорганических кислот идут реакции с образованием хлорида нитрозила и выделением атомарного хлора (реакции сопровождаются появлением у раствора желтой окраски различной интенсивности в зависимости от соотношения кислот и резкого запаха):



Растворение золота и образование тетрахлораурата (III) водорода происходит в результате воздействия на металлический слой атомарного хлора в момент выделения:



В случае, когда до смешивания с глицерином устанавливается равновесие в реакции взаимодействия азотной и соляной кислот, процесс травления протекает наиболее устойчиво и характеризуется хорошо воспроизводимыми значениями скорости травления. При высокой концентрации атомарного хлора и хлорида нитрозила активно идет растворение золота, хотя частично $(\text{NO})\text{Cl}$ и $[\text{Cl}^\circ]$ расходуется на взаимодействие с глицерином.

При исследовании кинетики травления Au в выбранной травильной композиции область факторного пространства была ограничена составами: $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 90 : 10 (x_1)$ и $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 10 : 90 (x_3)$, лежащими на стороне $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$; и точкой с составом $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH}) = 10 : 10 : 80 (x_2)$, лежащей внутри треугольника, что обусловлено необходимостью исключить области «пассивации», когда продукты травления осаждаются на поверхности образца и препятствуют его дальнейшему взаимодействию с травителем. Для получения математической модели было проведено экспериментальное определение скоростей травления в 10 точках (составы, лежащие в области треугольника $X_1(\text{HNO}_3) - X_2(\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})) - X_3(\text{HCl})$). Для оценки скорости травления Au в смеси кислот (без глицерина) использованы данные из справочника [4]. Получить воспроизводимые значения скорости травления в смеси кислот на образцах тонкослойных контактов Au/GaAs невозможно из-за очень бурно протекающей реакции. Результаты определения скоростей травления в травильных композициях, выбранных по плану СРП, а также рассчитанные коэффициенты полинома показаны в расчетном модуле (рис. 1).

Полученное методом СРП уравнение для скорости травления межфазной границы Au/GaAs в травильной композиции состава $\text{HNO}_3 : \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH}) : \text{HCl}$ имеет вид:

$$Y (\text{А/сек}) = 5 x_1 + 2 x_2 + 46 x_3 + 46 x_1 x_2 - 50 x_1 x_3 - 24 x_2 x_3 + 13,3 x_1 x_2 (x_1 - x_2) - 104 x_1 x_3 (x_1 - x_3) - 170,7 \{ x_2 x_3 (x_2 - x_3) - 130,7 (x_1 - x_2)^2 x_1 x_2 + 296 (x_1 - x_3) x_1 x_3 + 330,7 (x_2 - x_3) x_2 x_3 + 581,33 x_1^2 x_2 x_3 + 808 x_1 x_2^2 x_3 + 850,7 x_1 x_2 x_3^2 \},$$

где x_1, x_2, x_3 – концентрации соответствующих квазикомпонентов в м.д.

В полученном уравнении регрессии наибольшие значения имеют коэффициенты членов с тройными взаимодействиями, что указывает на преобладающее влияние на процесс травления металлических слоев соотношения компонентов в данной травильной композиции. Так как коэффициенты значимы и в уравнении присутствуют все члены с двойными и тройными взаимодействиями на поверхности отклика наблюдаются несколько экстремумов (1 максимум и 2 минимума). Описание поверхности отклика в виде математического уравнения наиболее удобно для технологических целей, поскольку позволяет с заданной точностью определять скорость травления в любой точке фактор-

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ЖИДКОСТНОГО ТРАВЛЕНИЯ СЛОЕВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaAs/AlGaAs/GaAs ...

ного пространства. Переход от значений квазикомпонентов к значениям исходных компонентов в области исследованного локального симплекса проводился аналитически с помощью ПК.

Проверка адекватности математической модели. С целью сокращения объема экспериментов в работе для проверки адекватности уравнения зависимости скорости травления контактов Au/GaAs от состава травильной композиции использовали данные предварительных экспериментов, которые не вошли в матрицу планирования. При проверке адекватности представления исследуемых свойств функцией Y в проверочных точках симплекса вычисляется расчетный критерий Стьюдента [3]:

$$t = (Gy \cdot r) / (s \cdot (1 + \{)) ,$$

где Gy - разница между расчетным и экспериментальным значениями функции, r - число параллельных опытов в проверочной точке, s^2 - оценка дисперсии (СКО), $\{$ - параметр, определяемый комбинацией значений x и рассчитываемый по определенным формулам для моделей соответствующих порядков, величина $\{$ зависит только от состава смеси. Для трехкомпонентных смесей и полинома 4-го порядка значения параметра $\{$ представлены графически проекциями линий уровня на симплексе [3], для выбранных проверочных точек $\{ = 1$.

Экспериментальные и расчетные значения скоростей травления в проверочных точках и расчетные и табличные значения t -критерия приведены в табл. 1.

Так как расчетное значение t -критерия меньше табличного, полученная модель является адекватной. Доверительный интервал для предсказанного значения функции (при $\{^{1/2} = 1$) составляет $\pm 1,3$.

Таким образом в результате изучения процесса травления, поставленного по плану СРП 4-го порядка, проведена оптимизация состава травильной композиции и подобраны условия, позволяю-

щие с приемлемой для технологического процесса скоростью удалять однослойную металлизацию на полупроводниковой гетероструктуре. Используемый подход позволил также решить вторую проблему – подобрать состав травителя, который не только обеспечивает контролируемое травление с нужной скоростью, но и удовлетворяет условию сохранения гладкой (безрельефной) поверхности полупроводниковой пластины, чтобы после воздействия травителя она была пригодна для выполнения последующих операций технологического маршрута. Созданный для этих целей программный комплекс позволяет проводить обработку результатов эксперимента и оперативные расчеты с максимальной эффективностью.

По результатам анализа Оже-спектров было сделано заключение, что на поверхности образцов после удаления слоев Au жидкостным травлением возможно образование оксидных пленок, присутствие атомов углерода, а также Cl, поступающего из травильной композиции, содержащей HCl.

На основе изучения кинетики процесса травления и микроструктуры слоев металлизации разработаны предложения по режимам формирования контактов на гетероструктуре GaAs/AlGaAs/GaAs для использования метода химического травления при создании приборных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.В. Арбенина, Р.Х. Акчурун, Е.Б. Демиденко, А.А. Мармалюк, В.А. Маслов. Особенности формирования микроструктуры и анализ диффузионных процессов в системах металлизации, используемых в технологии лазерных диодов на основе гетероструктур GaAs/AlGaAs. // Конденсированные среды и межфазные гра-

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения скоростей травления и коэффициента Стьюдента в проверочных точках.

Соотношение компонентов в ТК	Содержание компонентов в травильной композиции, об. %			Скорость травления, А/сек.			Коэффициент Стьюдента	
	HNO ₃ (X1)	HCl (X3)	C ₃ H ₄ (OH) (X2)	у _{эсп.}	у _{расч.}	G у	t _{расч.}	t _{табл.}
1 : 4 : 2	14,3	57,1	28,6	45	42,9	2,1	2,2	2,23
1 : 4 : 4	11,1	44,45	44,45	20	21,5	1,5	1,67	2,23
2 : 3 : 4	22,2	33,3	44,5	33	31	2	2,15	2,23

ницы. 2002. Т. 4. № 4. С. 293-297

2. *Е.А. Волкова, В.В. Арбенина, Е.Е. Якимова.* Исследование процесса химического травления тонких слоев золота, используемых в качестве контактных в полупроводниковых приборах на основе арсенида галлия. / Ученые записки МИТХТ (информационно-аналитический бюллетень). Вып. 5. // М. МИТХТ. 2002. С. 69-72

3. *Чемлева Т.А., Микешина Н.Г.* Применение симплекс-решеточного планирования при исследовании диаграмм состав - свойство. / Сб. «Новые идеи в планировании эксперимента». П/ред. Налимова В.В. // М.: Наука. 1969. С. 192-208

4. *Л.В. Баранова, Э.Л. Демина.* Металлографическое травление металлов и сплавов. / Справочник. // М.: Металлургия. 1986. С.256.