

Badanie wpływu wybranych parametrów cyklicznego procesu mokrego trawienia chemicznego epitaksjalnych warstw InAs

Streszczenie. W niniejszym artykule poświęcono uwagę procesowi mokrego trawienia chemicznego warstw epitaksjalnych InAs. Do procesu wprowadzono modyfikację, polegającą na wykonaniu trawienia w sposób cykliczny, przy założonych całkowitych czasach procesu. Zbadano wpływ ilości cykli w procesie mokrego trawienia chemicznego na głębokość trawienia oraz chropowatość strawionej warstwy.

Abstract. The article focuses on the wet chemical etching process of InAs epitaxial layers. A modification to the process was introduced, consisting in carrying out the etching in a cyclical manner, with the assumed total etching times. The influence of the number of cycles in the process on the etch depth and etched layer roughness was investigated. (Investigation of the selected parameters of periodic wet chemical etching process of InAs epitaxial layers).

Słowa kluczowe: mokre trawienie chemiczne, głębokość trawienia, chropowatość, warstwa epitaksjalna InAs.

Keywords: wet chemical etching, etch depth, roughness, InAs epitaxial layer.

Wstęp

Proces trawienia struktury warstwy półprzewodnikowej stanowi jeden z najważniejszych etapów *processingu* mikro i optoelektronicznych przyrządów półprzewodnikowych takich, jak np. tranzystory, diody LED, fotoogniwa czy też fotonowe detektory promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni (IR). Aktualnie, w przypadku rynku detektorów IR, istnieje potrzeba opracowywania i wdrażania technologii przyrządów półprzewodnikowych opartych na związkach pierwiastków z grup $A^{III}B^V$. W związku z tym konieczne jest zoptymalizowanie wszystkich etapów *processingu* mających na celu otrzymanie przyrządów mikroelektronicznych charakteryzujących się co najmniej tak samo wysokimi parametrami optoelektronicznymi (czułość, wykrywalność, szybkość odpowiedzi), jak przyrządy oparte na związkach $A^{II}B^{VI}$. Fakt ten stanowi bezpośrednią motywację podjętych w niniejszej pracy badań.

Spośród stosowanych powszechnie technologii trawień wyróżnić można metodę opartą na fizycznym bombardowaniu powierzchni półprzewodnika plazmą z udziałem prostych jonów (z ang. *Inductively Coupled Plasma* - ICP), jak i reaktywnych zjonizowanych związków chemicznych (z ang. *Reactive-Ion Etching* - RIE) oraz technologię mokrych trawień chemicznych. Dwie pierwsze technologie cechują się wysoką powtarzalnością, precyzją oraz pozwalają na uzyskiwanie anizotropowych profili trawienia [1, 2]. Jednakże, wymagają stosowania kosztownej aparatury próżniowej i istnieje ryzyko wprowadzenia znaczących zmian we właściwościach elektrycznych i optycznych trawionego półprzewodnika na skutek niekontrolowanej implantacji jonów w powierzchnię materiału oraz wprowadzenia defektów do sieci krystalicznej. Te skutki mogą zostać zniwelowane poprzez zastosowanie mokrego podtrawienia chemicznego zdegradowanej części warstwy. [3-5]. Należy dodać, że technologie ICP i RIE wymagają szczególnie starannego doboru parametrów trawienia, takich jak: poziom próżni, energia atomów/cząsteczek/jonów, skład bombardującej wiązki atomowej/molekularnej/jonowej oraz rodzaj fotomaski i materiału światłoczułego już na etapie procesu fotolitografii, co w praktyce wiąże się z wykonaniem serii kosztownych eksperymentów dla danej klasy materiałów półprzewodnikowych [6-8]. Ponadto, w przypadku trawień różnych klas związków, np. $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, istnieje wymóg przygotowania komory aparatury – jej staranna

dekontaminacja z pozostałości wygenerowanych zanieczyszczeń, co znacząco wydłuża proces. Uwzględnienie w planach produkcyjnych odrębnej komory dla danej klasy związków może temu zapobiec, lecz w oczywisty sposób zwiększa to koszty technologii.

Technologia mokrych trawień chemicznych, która nie wymaga stosowania wysoko zaawansowanej aparatury próżniowej, jest znacznie szybsza i tańsza. Co więcej, zaletami procesu mokrego trawienia chemicznego są mała liczba zerwanych wiązań chemicznych, redukcja wolnych nośników i niski prąd upływu wytworzonego materiału [9]. W wyniku trawienia chemicznego InAs, a także GaSb oraz InGaAsSb uzyskuje się gładkie powierzchnie wytrawione oraz proces charakteryzuje się dobrą powtarzalnością [10]. Dodatkowo, obserwuje się selektywność na poziomie ok. 100 dla struktur takich jak InAs/GaSb, InAsSb/GaSb, wykorzystując mieszaninę kwasu cytrynowego oraz nadtlenu wodoru. Struktury oparte na InAs można wytrawiać przy użyciu wysoko selektywnego roztworu kwasu cytrynowego o maksymalnej selektywności ok. 127 [11]. Wysoka prędkość trawienia, kontrolowana przez stężenie i temperaturę roztworu trawiącego, możliwość trawienia różnych, ściśle określonych związków/materiałów, to kolejne zalety mokrego trawienia chemicznego [1].

Zakres niniejszego artykułu skupia się na technologii mokrego trawienia chemicznego związku podwójnego InAs, który stanowi obecnie przedmiot intensywnych badań zarówno podstawowych, jak i stosowanych, zwłaszcza na polu jego zastosowań w detekcji promieniowania podczerwonego [12-15]. Proces mokrego trawienia chemicznego wykonano w sposób ciągły, jak i cykliczny. W celu porównania oraz zbadania wpływu ilości cykli trawienia – płukania – suszenia na głębokość i chropowatość wytrawionej warstwy InAs. Wyniki zaprezentowane w tej pracy stanowią będą punkt odniesienia do dalszych badań i udoskonalania procesu mokrego trawienia chemicznego.

Materiał badawczy

Do przeprowadzenia eksperymentów wykorzystano warstwę epitaksjalną InAs, nieintencjonalnie domieszkowaną. Warstwa została osadzona na 2" podłożu (100) GaAs. Proces wzrostu epitaksjalnego badanej warstwy wykonany został metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE, ang. *Molecular Beam Epitaxy*), przy użyciu systemu RIBER Compact 21 - DZ. Schemat

przekroju architektury badanej warstwy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat architektury badanej warstwy, struktury epitaksjalnej InAs osadzonej za pomocą metody MBE na podłożu GaAs.

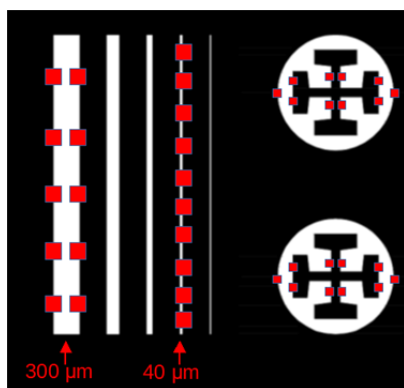
Preparatyka próbek do badań

Warstwa epitaksjalna InAs została poddana procesowi fotolitografii pozytywowej oraz cięcia. Powierzchnię warstwy oczyszczono wodą dejonizowaną oraz acetonem. W dalszej kolejności zaaplikowano na powierzchnię fotorezyst pozytywny AZ-4533. Po procesie odwirowania warstwę epitaksjalną wygrzano przez 2-3 minuty na płycie grzejnej, w celu utwardzenia fotorezystu. Następnie przeprowadzono proces naświetlania wiązką UV (ang. *Ultra Violet*), wykorzystując fotomaskę ze zdefiniowanym wzorem litograficznym.

Po procesie naświetlania, fotorezyst wywołano w 0.2 M roztworze wodorotlenku sodu (NaOH). W następnym etapie warstwa epitaksjalna została poddana procesowi cięcia z użyciem automatycznej piły diamentowej, w celu uzyskania kilkudziesięciu próbek o powtarzalnych wymiarach.

Wzór litograficzny pojedynczej próbki zawiera następujące struktury litograficzne (rys. 2):

- ✓ 2 kółka z wpisanymi krzyżami greckimi o średnicy 1,2 mm,
- ✓ 5 pasków o długości 4 mm i różnych szerokościach: 25, 40, 75, 150, 300 μm.



Rys. 2. Wzór litograficzny pojedynczej struktury wraz z ideowym rozmieszczeniem obszarów pomiarowych do skanowania dla pasków o szerokości 300 i 40 μm oraz losowo wybranego kółka z krzyżem greckim.

Mokre trawienie chemiczne

Do eksperymentów mokrych trawień chemicznych wykonano roztwór trawiący (trawiciel) w wyniku zmieszania roztworu „podstawowego” z perhydrolem (35% H_2O_2)

w stosunku objętościowym 3:1. Roztwór podstawowy to wodny roztwór 85% kwasu ortofosforowego (H_3PO_4) oraz kwasu cytrynowego ($C_6H_8O_7$). Sporządzony w ten sposób trawiciel charakteryzuje się przewidywaną szybkością trawienia na poziomie ok. 0.7 μm/min [16].

Próbki poddano procesowi trawienia wykonywanego w sposób manualny zarówno w sposób ciągły (1 cykl), jak i cykliczny - w 2, 3, 4 i 6 cyklach. Pojedynczy cykl składa się z trzech etapów: i) trawienia, ii) płukania i iii) suszenia. Do eksperymentów założono całkowite czasy trawienia t_c wynoszące: 60, 120 oraz 180 s. Dla danej kombinacji parametrów procesu trawienia wykorzystano 3 próbki, w celu oszacowania błędów statystycznych. Czas trawienia był mierzony od momentu zanurzenia próbki, do momentu jej wyciągnięcia z roztworu trawiącego. Trawiciel był wymieniany każdorazowo przed rozpoczęciem danego procesu trawienia próbki.

Wszystkie próbki zanurzano w roztworze trawiącym w ten sposób, aby ich powierzchnie były równoległe do lustra cieczy oraz by wzór litograficzny, zdefiniowany na próbce, był skierowany w tę samą stronę. W trakcie etapu trawienia wykonywano ruchy okrężne, w kierunku zgodnym z kierunkiem ruchu wskazówek zegara, aby zapewnić jednorodność składu roztworu trawiącego przy powierzchni próbki.

Metodyka pomiarowa

W celu weryfikacji wpływu ilości cykli trawienia na głębokość trawienia oraz chropowatość powierzchni wykorzystano profilometrię optyczną. Jest to nieniszcząca metoda pomiarowa pozwalająca na badanie morfologii powierzchni, wykorzystując w tym celu światło, zamiast fizycznej sondy [17]. Średnią głębokość trawienia wyznaczono na podstawie 15 pomiarów z wykorzystaniem profilometru marki WYKO NT1100 w trybie pionowej interferometrii skanującej – VSI (ang. *Vertical Scanning Interferometry*) [18]. W pomiarach zastosowano obiektyw o powiększeniu 50x i 10x oraz soczewkę pola widzenia – FOV (z ang. *Field of View Lens*) o powiększeniu 0,5x i 1x.

Do pomiarów wykorzystano skrajne paski o szerokości 40 i 300 μm oraz jedno losowo wybrane kółko z krzyżem greckim, w celu zobrazowania zagadnienia dla struktur nisko- i wysokowymiarowych. Dla paska o grubości 300 μm wykonano 5 skanów dla krawędzi lewej i prawej z całej jego długości, dla paska o grubości 40 μm wykonano 10 skanów z całej jego długości i szerokości (ze względu na wielkość skanowanego obszaru, ok. 100x120 μm), dla kółka z krzyżem greckim wykonano 10 skanów z uprzednio ustalonych obszarów, tak by sumarycznie otrzymać 5 skanów dla krawędzi lewych i prawych (rys. 2). Przy analizie danych założono, że powierzchnią odniesienia jest płaszczyzna powierzchni niewytrawionej warstwy epitaksjalnej. Skanowane obszary dla pasków o szerokości 300 μm i kółek z krzyżami greckimi zajmowały zatem w połowie powierzchnię wytrawioną i w połowie powierzchnię odniesienia.

Wartości głębokości warstwy wytrawionej oraz chropowatości R_q odczytywano z histogramu [19]. Założono, że dystans pomiędzy maksymalnymi wartościami pików odpowiada wartości głębokości warstwy wytrawionej dla danego zeskanowanego obszaru.

Na podstawie wyników pomiarów głębokości trawienia, dla danej struktury litograficznej i skanowanego obszaru w odniesieniu do krawędzi lewych i prawych, przy danej kombinacji parametrów trawienia: ilości cykli trawienia – płukania – suszenia i czasów całkowitych, wyliczono:

- średnią głębokość trawienia:

$$(1) \quad d_{sr} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k d_i$$

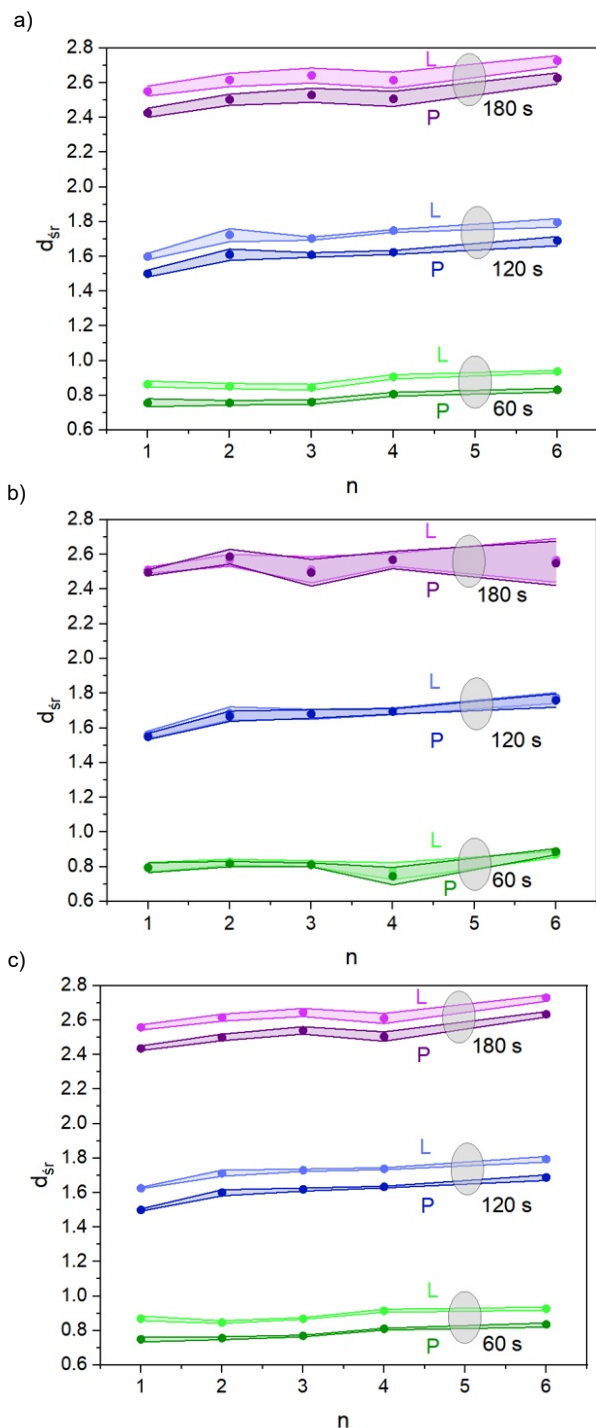
• średnią chropowatość warstwy wytrawionej:

$$(2) \quad Rq_{sr} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k Rq_i$$

gdzie: k - liczba pomiarów, d_i / Rq_i - wartość i -tego pomiaru głębokości trawienia / chropowatości.

Wyniki badań

Na rysunku 3 zamieszczono wykresy zależności średniej głębokości trawienia, w celu weryfikacji wpływu ilości cykli trawienia na głębokość trawienia d_{sr} . Z przedstawionych zależności wynika, że d_{sr} rośnie wraz z ilością cykli n .

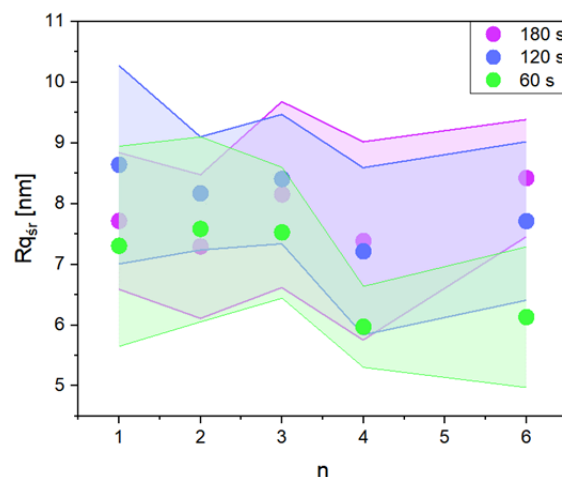


Rys. 3. Wykresy zależności d_{sr} od n dla $t_c = 60, 120, 180$ s, wraz z odchyleniami standardowymi: a) pasek o szerokości 300 μm , b) pasek o szerokości 40 μm , c) kołko z krzyżem greckim; L - krawędź lewa, P - krawędź prawa.

Przyczynę tego zjawiska próbuje się wyjaśnić dwoma hipotezami. Pierwsza mówi, że zwiększanie się średniej głębokości trawienia spowodowane jest lepszym odprowadzaniem produktów reakcji chemicznych między warstwą epitakcjonalną a składnikami roztworu trawiącego, w wyniku zastosowanego cyklicznego przepłukiwania powierzchni próbki wodą dejonizowaną. Na początku każdego cyklu do roztworu trawiącego trafia próbka z oczyszczoną na etapie płukania powierzchnią, dzięki czemu roztwór może już od początku efektywnie trawić warstwę półprzewodnika. Druga hipoteza mówi, że wspomniany wzrost d_{sr} może być spowodowany tym, że podczas przenoszenia próbki z roztworu trawiącego do kąpielii wodnej pozostaje warstwa roztworu trawiącego na powierzchni próbki, która może ją dalej trawić. Tym samym ze wzrostem ilości cykli w procesie trawienia, rośnie sumaryczny czas przenoszenia próbki między tymi dwoma etapami. Widoczna największa różnica między średnimi głębokościami trawienia dla $n = 1$ i 6, $t_c = 180$ s, wynosi ok. 0,2 μm (pasek o szerokości 300 μm). Zakładając, że szybkość trawienia wynosi ok. 0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$, okazuje się, że czas przenoszenia próbki z roztworu trawiącego do wody dejonizowanej powinien wynosić ok. 3 s. W rzeczywistości ruch ten jest bardzo szybki, a jego czas wynosi mniej niż 1 s. Zdaje się to potwierdzać tezę, iż podział trawienia na poszczególne cykle przyczynia się do sprawniejszego usuwania produktów trawienia.

Dodatkowo zaobserwować można zależność d_{sr} od geometrii trawionych struktur litograficznych. W większości przypadków wartości d_{sr} są mniejsze dla krawędzi prawej niż lewej i charakteryzują się stałą różnicą na poziomie ok. 0,15 μm . Oznacza to, że wymuszanie przepływu roztworu trawiącego równoległe do powierzchni próbki jest nieefektywne i przyczynia się do wystąpienia niejednorodności profili wgłębnych. To natomiast może być spowodowane tym, że ruch ręki w jednym kierunku mógł być szybszy niż w drugim. Należy zwrócić uwagę na to, że ruchy okrężne wykonywano zawsze w ten sam sposób. Tendencja ta jednak zanika dla najwyższej struktury – paska o szerokości 40 μm . Prawdopodobnie zadane warunki procesu trawienia nie miały istotnego wpływu w tym przypadku. Można przypuszczać, że ta struktura litograficzna została wytrawiona w sposób jednorodny.

Wyniki chropowatości dla przykładowego paska o szerokości 300 μm zostały zebrane na rysunku 4. Wykres pokazuje, że zastosowanie cyklicznego trawienia nie wpływa znacząco na Rq_{sr} wytrawionej warstwy i zawiera się w granicach błędów statystycznych.



Rys. 4. Wykres ilustrujący zależności Rq_{sr} od n dla $t_c = 60, 120$ i 180 s, wraz z odchyleniami standardowymi, dla przykładowego paska o szerokości $300 \mu\text{m}$.

Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych mokrego trawienia chemicznego struktury epitaksjalnej InAs można wyciągnąć następujące wnioski:

- cykliczne trawienie chemiczne powoduje skuteczniejsze odprowadzanie produktów reakcji chemicznych, skutkując zwiększoną głębokością trawienia;
- wymuszanie przepływu roztworu trawiącego równoległe do powierzchni próbki jest nieefektywne dla większych struktur litograficznych, powodując występowanie różnic w wartościach d_{sr} w zależności od krawędzi pomiarowej, wynoszącej nawet ok. $0,2 \mu\text{m}$;
- chropowatość powierzchni trawionej warstwy nie zmienia się znacząco przy zastosowaniu trawienia cyklicznego.

W dalszych badaniach, w celu wyeliminowania wpływu tzw. czynnika ludzkiego w procesie mokrego trawienia chemicznego związków pierwiastków z grupy $A^{III}B^V$, tym samym zwiększenia powtarzalności tego procesu, przewiduje się zastosowanie zautomatyzowanego układu, natomiast zaprezentowane wyniki stanowią punkt odniesienia do kontynuacji wątku.

Badania zostały przeprowadzone w ramach realizacji projektu finansowanego z programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Regionalna Inicjatywa Doskonałości” w latach 2019–2022, nr projektu 014/RID/2018/19, kwota finansowania 4 589 200,00 zł. (www.rid.wtc.wat.edu.pl).

Autorzy: dr inż. Jacek Boguski, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa 46, E-mail: jacek.boguski@wat.edu.pl; inż. Jakub Józwowicz, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa 46, E-mail: jakub.jozwowicz@student.wat.edu.pl; dr Małgorzata Nyga, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa 46, E-mail: malgorzata.nyga@wat.edu.pl; dr Sebastian Złotnik, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa 46, E-mail: sebastian.zlotnik@wat.edu.pl; dr inż. Jarosław Wróbel, Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa 46, E-mail: jaroslaw.wrobel@wat.edu.pl.

LITERATURA

- [1] Xiao H., Introduction to semiconductor manufacturing technology, 2nd ed., *SPIE*, (2012)
- [2] Srivastav V., Pal R., Vyas H.P., Overview of etching technologies used for HgCdTe, *Opto-Electronics Review*, 13 (2005), nr.3, 197–211
- [3] Abe H., Yoneda M., Fujiwara N., Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (2008), nr.3, 1435–1455

- [4] Liu L., Chen Y., Ye Z., Ding R., A review of plasma-etch-process induced damage of HgCdTe, *Infrared Physics & Technology*, 90 (2018), 175–185
- [5] Pal A.N., Müller S., Ihn T., Ensslin K., Tschirky T., Charpentier C., Wegscheider W., Influence of etching processes on electronic transport in mesoscopic InAs/GaSb quantum well devices, *AIP Advances*, 5 (2015), 077106
- [6] Joint F., Abadie C., Vigneron P.B., Bouley L., Bayle F., Isaac N., Cavanna A., Cambril E., Herth E., GaAs manufacturing processes conditions for micro- and nanoscale devices, *Journal of Manufacturing Processes*, 60 (2020), 666–672
- [7] Zhou S., Cao B., Liu S., Dry etching characteristics of GaN using Cl_2/BCl_3 inductively coupled plasmas, *Applied Surface Science*, 257 (2010), nr.3, 905–910
- [8] Liu X., Sun C., Xiong B., Niu L., Hao Z., Han Y., Luo Y., Smooth etching of epitaxially grown AlN film by $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ -based inductively coupled plasma, *Vacuum*, 116 (2015), 158–162
- [9] Smoczyński D., Czuba K., Papis-Polakowska E., Kozłowski P., Ratajczak J., Sankowska I., Jasik A., The impact of mesa etching method on IR photodetector current-voltage characteristics, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 118 (2020), 105219
- [10] Arafat S., McFadden A.P., Paul B., Hasan S.M.N., Gupta J.A., Palmström C.J., Coldren L.A., Study of wet and dry etching processes for antimonide-based photonic ICs, *Optical Materials EXPRESS*, 9 (2019), nr.4, 1786–1794
- [11] Dier O., Lin C., Grau M., Amann M.-K., Selective and non-selective wet-chemical etchants for GaSb-based materials, *Semicond. Sci. Technol.*, 19 (2004), 1250–1253
- [12] Guo N., Hu W., Liao L., Yip S.P., Ho J.C., Miao J., Zhang Z., Zou J., Jiang T., Wu S., Chen X., Lu W., Anomalous and Highly Efficient InAs Nanowire Phototransistors Based on Majority Carrier Transport at Room Temperature, *Adv. Mater.*, 26 (2014), nr.48, 8203–8209
- [13] Ting D.Z., Soibel A., Khoshakhlagh A., Sir Rafol B., Keo S.A., Höglund L., Fisher A.M., Luong E.M., Gunapala S.D., Mid-wavelength high operating temperature barrier infrared detector and focal plane array, *Appl. Phys. Lett.*, 113 (2018), 021101
- [14] Lee S.C., Krishna S., Jiang Y.-B., Brueck R.J., Plasmonic-coupled quantum dot photodetectors for mid-infrared photonics, *Optics EXPRESS*, 29 (2021), nr.5, 7145–7157
- [15] Manyk T., Murawski K., Michalczewski K., Grodecki K., Rutkowski J., Martyniuk P., Method of electron affinity evaluation for the type-2 InAs/InAs_{1-x}Sb_x superlattice, *J. Mater. Sci.*, 55 (2020), nr.12, 5135–5144
- [16] Kowalewski A., Martyniuk P., Markowska O., Benyahia D., Gawron W., New wet etching solution molar ratio for processing T2SLs InAs/GaSb nBn MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41 (2016), 261–264
- [17] Ekici Ö., Aslantas K., Özgür K., Keles A., Evaluation of surface roughness after root resection: An optical profilometer study, *Microscopy Research and Technique*, 84 (2021), nr.4, 828–836
- [18] de Groot P., Principles of interference microscopy for the measurement of surface topography, *Advances in Optics and Photonics*, 7 (2015), nr.1, 1–65
- [19] Technical reference manual, 2nd ed., *Wyko Corporation*, (1995)