

文章编号: 1001-5078 (2006) 09-0871-03

AlGaAs 湿法氧化的热稳定性研究

董立闯, 郭霞, 渠红伟, 邹德恕, 廉鹏, 邓军, 沈光地

(北京工业大学电子信息与控制工程学院, 北京市光电子技术实验室, 北京 100022)

摘要:文中针对 AlGaAs 湿法氧化后器件热稳定性变差, 导致性能下降的问题进行了研究。对不同氧化条件下样品的热稳定性进行了比较, 证明采用降低炉温、延长氧化时间以及经过预加热处理等方法可以有效提高器件的热稳定性。利用拉曼谱分析了 AlGaAs 湿法氧化技术中影响热稳定性的因素, 认为器件的热稳定性在一定程度上取决于湿法氧化生成物中挥发性产物含量的多少。

关键词:垂直腔面发射激光器; AlGaAs; 湿法氧化; 热稳定性

中图分类号: TN305.5; TN248.4 **文献标识码:** A

The Study on Thermal Stability of AlGaAs Wet Oxidation

DONG Li-m in, GUO Xia, QU Hong-wei, ZOU De-shu, LIAN Peng, DENG Jun, SHEN Guang-di

(Institute of Electronic Information and Engineering, Beijing University of Technology
& Beijing Optoelectronic Technology Lab, Beijing 100022, China)

Abstract: The effect of wet oxidization of the $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ layer on the thermal stability of devices has been studied in different oxidation conditions. A significant improvement in thermal stability of the oxidized $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ layer has been achieved by lowering the oxidation temperature, prolong the oxidation time and preheating the samples before the oxidation, which can be used to fabricate reliable devices. The thermal stability is strongly related to the removal of volatile products as evidenced by the Raman spectroscopy.

Key words: VCSEL; AlGaAs; wet oxidation; thermal stability

1 引言

近年来, AlAs/AlGaAs 湿氮氧化技术的应用日益普遍。尤其在垂直腔面发射激光器 (VCSELs) 的研制中, 广泛利用此技术形成氧化孔, 实现横向的光、电限制, 达到极低阈值电流/电压和较高的功率转换效率。此外, AlAs/AlGaAs 湿氮氧化技术还可用于形成金属氧化物-半导体场效应管中的绝缘隔离层、异质结双极管中的电流波导层、金属-半导体场效应管中的隔离缓冲层等, 目前, 对此项技术的研究越来越受到国内、外专家的重视^[1]。

但是, 在研究中发现由于湿氮氧化引入了应力, 氧化后器件再经过高温处理时, 器件的表面会出现崩裂现象, 导致器件在特性、可靠性及寿命等方面会有所下降, 这在某种程度上阻碍了 AlAs/AlGaAs 湿氮氧化技术的进一步发展。为解决这一热稳定性问题, 现在一般采用 AlGaAs 层作为氧化层, 它在可靠

性、热稳定性及寿命等方面均明显优于采用 AlAs 作氧化层的器件^[2]。我们在实验中也采用了 $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ 层作为氧化层, 但发现这一问题仍然存在。为进一步改善器件性能, 本文通过一系列相关实验, 指出了如何通过调整工艺条件来改进器件的热稳定性, 分析了氧化后热稳定性变差的可能原因, 并通过拉曼谱测试对影响热稳定性的因素进行了分析, 最终得到了使器件具有较好热稳定性的氧化条件, 器件的性能及可靠性也得以改善。

2 实验方法

我们的实验样品均由低压金属有机化学气相沉积 (LP-MOCVD) 系统生长制备。样品生长结构如

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 69889601); 国家“863”高技术计划资助项目 (No. 2002AA312070)。

作者简介: 董立闯 (1975 -), 女, 讲师, 从事垂直腔面发射激光器的研究。

收稿日期: 2006-03-01

图 1 所示。在 n -(100) GaAs 衬底上生长 60nm 的 p -Al_{0.98}Ga_{0.02}As, 然后再覆盖 50nm 的 p -GaAs 层。氧化前先通过光刻及化学腐蚀暴露要氧化的 Al_{0.98}Ga_{0.02}As 层的侧面, 清洗后放入氧化炉内氧化。湿氮氧化实验装置如图 2 所示, 它主要由氧化炉、鼓泡器及氮气瓶三部分构成。氧化时, 流量为 1L/min 的 N₂ 经过鼓泡器携带 95% 水汽后, 通入 400~500 高温的氧化炉中对样品进行侧向氧化^[3]。

我们首先在不同条件下作氧化实验, 然后对样品进行 450℃ 下 3min 的热处理, 再在显微镜下观察样品表面的破损程度, 以判断不同的实验条件对样品热稳定性的影响。结果不同实验条件下样品的热稳定性有明显差别, 有的样品表面出现了较严重的崩裂现象, 有的结构则相当完整。针对不同实验条件对样品热稳定性影响的不同进行了分析。

GaAs 层	50nm
Al _{0.98} Ga _{0.02} As	60nm
GaAs 衬底 (100)	

图 1 样品生长结构

Fig 1 growth structure of the sample

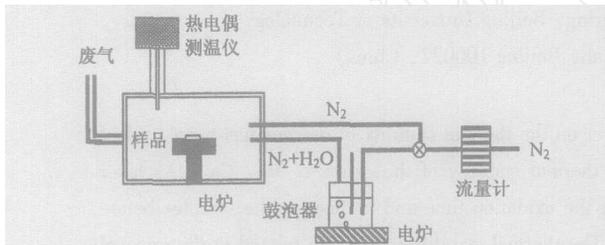


图 2 氧化实验装置示意图

Fig 2 the system of the oxidation

3 实验结果及分析

我们分别采用了四种不同的氧化条件对样品进行湿法氧化, 其中样品 a 的氧化条件为炉温 435℃ 下氧化 20min, 样品 b 为炉温为 425℃ 下氧化 20min, 样品 c 为炉温 425℃ 下氧化 50min, 样品 d 为炉温 425℃ 下, 先对样品进行原位加热 20min, 再通入水汽 20min 以进行氧化。然后将四个样品放入 450℃ 的合金炉中进行 3min 的热处理, 结果如图 3 所示, 由图中可以看到: 1) 在氧化时间均为 20min 的情况下, 氧化温度为 435℃ 的样品 a 经过高温热处理后样品表面的氧化与未氧化交界面处出现较大块崩裂现象, 而氧化温度为 425℃ 的样品 b 则只在交界面处出现了一些小鼓泡的现象, 可见氧化温度较低时样品的热稳定性较好; 2) 在氧化温度均为 425℃ 的情况下, 氧化时间为 50min 的样品 c 经过高温热处理后结构上保持完整, 没有出现表面破损或鼓泡等现象, 对比样品 b 和 c 的结果可知, 氧化时间长的样品热稳定性更好; 3) 对于经过预加热处理的样品

d, 其氧化温度和氧化时间和样品 b 相同, 经过高温热处理后表面结构也相当完整, 没有出现样品 b 的交界处的小鼓泡现象, 如图 3 (d) 所示, 表明氧化前先进行预加热处理也能在一定程度上改善器件的热稳定性。

注意样品 d 是先放入样品预加热 20min, 再通入水汽 20min, 与相同氧化条件下未经过预加热而直接氧化 20min 的样品 b 相比, 有一个水汽充满于氧化炉内的时间过程, 故其氧化长度略小。

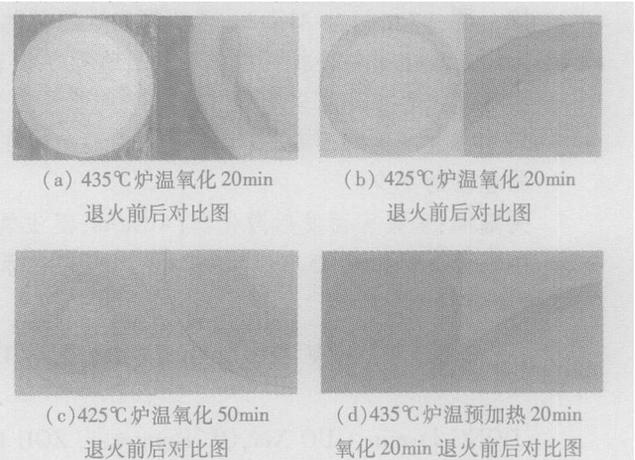


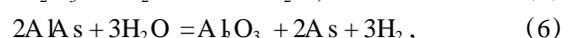
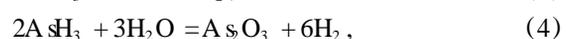
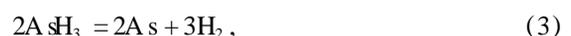
图 3 氧化及热处理后的样品表面对比图

Fig 3 top view of mesas before and after rapid thermal annealing to 450℃ for 3min which contain Al_{0.98}Ga_{0.02}As oxide apertures

上述实验结果表明其它氧化条件相同时, 氧化炉温度低, 氧化时间长或经过预加热的样品热稳定性较好。因此, 在实际的氧化工艺中, 当氧化台面较大时, 我们选择 425℃ 的较低氧化炉温度, 使得形成大小合适的氧化孔所需的氧化时间不少于 45min, 确保了器件具有良好的热稳定性; 当氧化台面较小时, 在氧化前先作预加热的处理, 同样可以形成大小合适的氧化孔, 所需的氧化时间较长, 最终也能得到具有较好热稳定性的器件。

4 讨论

在氧化实验中发现, 氧化时间较长时, 氧化前沿处的颜色与台面边缘处的颜色有明显区别, 因此我们相信它们中所含有的氧化生成物是有所不同的, 认为 AlAs 湿法氧化过程中发生的反应应是较为复杂的, 分析其可能存在的反应有^[4]:



等等, 这些可能包含着多种反应, 给热稳定性的研究带来了一定的难度。

由图 3 也可以看到,热处理后的样品破损或鼓泡全是在氧化前沿处,表明氧化前沿处的应力要远大于后端。有人用 TEM 测试过其应力场,发现在氧化前沿处的应力场最强。分析认为:氧化前沿处应力强的原因在于已氧化区域的体积较原体积收缩 6.7%左右,这就在氧化-未氧化交界处产生了一定的应力^[5]。但对于为何不同氧化条件下样品的热稳定性会有所区别的具体原因仍未能明确,为此我们在随后又进行了拉曼谱的测试分析。

为找出不同氧化条件下热稳定性差别较大的原因,利用波长为 514.5nm、光功率为 500mW 的 JOBIN YVON - T64000 氦离子激光拉曼光谱系统对各个样品的氧化前沿处进行了测试,采用的入射光偏振方向为 Z(X, X+Y)Z 方向(X, Y 平行于 110 晶面),因为由于 GaAs 的拉曼选择性规律,此时测得的 GaAs 拉曼信息较弱,可以突出氧化层的相关信息。

测试结果如图 4 所示,其中与结晶 As 相关的特征峰位于 198cm^{-1} 和 257cm^{-1} 处,与非结晶 As 相关的特征包位于 $200\sim 250\text{cm}^{-1}$ 之间,以 227cm^{-1} 为中心。GaAs 的 LO 模的尖峰位于 270cm^{-1} 附近, TO 模尖峰位于 290cm^{-1} 处。而以 475cm^{-1} 为中心的宽特征包则与氧化中间产物 As_2O_3 相关^[4,6-7]。由于 GaAs 表面吸收和瑞利散射,所测得的 As 信息结果难以分析,故我们主要对挥发性中间产物 As_2O_3 的相关信息进行了分析。

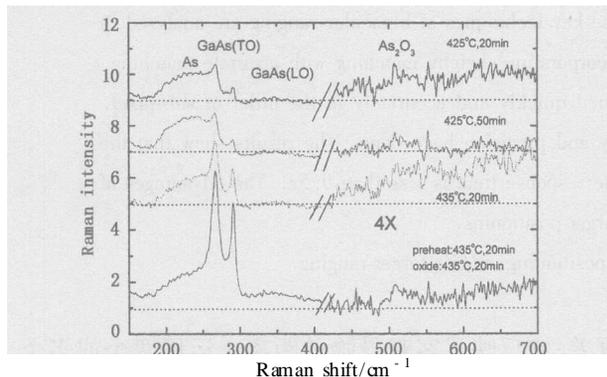


图 4 不同氧化条件下样品的拉曼谱

Fig 4 Raman spectra of the samples with different oxidation conditions

图 4 中的四个曲线分别为我们对 425 下氧化 20min, 50min, 及 435 下氧化 20min, 预加热处理后氧化 20min 的四个样品测试的拉曼谱结果。对四个曲线进行比较发现,相同氧化温度时,相对于样品 b 而言,氧化时间长的样品 c 和经过预加热的样品 d 中的挥发性产物 As_2O_3 的特征要弱;相同氧化时间时,相对于样品 a 而言,氧化温度低的样品 b 中的挥发性产物 As_2O_3 的特征要弱。四个样品中,前面实验中氧化前沿处破损最为严重的氧化温度高的样品 a,在拉曼测试中所含挥发性产物 As_2O_3 也是明显最

高,故而我们认为氧化后进行热处理时,样品表面损坏的程度与 As_2O_3 的含量有密切关系,高温处理时样品内的这一挥发性产物可能会溢出,或发生 $2\text{As}_2\text{O}_3 = 4\text{As} + 3\text{O}_2$ 反应,这带来了较大的压力,若不能有效去除这一压力,样品就可能因无法承受而出现表面崩裂或鼓泡的现象。另外,对于其它的产物,因条件所限未能进行分析,仍有待于以后进一步研究证实,以得出有关影响湿法氧化热稳定性的更全面的分析结果。

5 总结

我们通过分析比较不同氧化条件下的样品的热稳定性,总结出了一定的规律,提高了我们器件的热稳定性。并通过测试分析,认为样品的热稳定性是由氧化前沿处的体积收缩和氧化生成物中残留的挥发性产物共同作用的,在不同氧化条件下样品氧化生成物中残留的挥发性产物的含量会有所不同,这影响了不同氧化条件下的样品热处理后表面的破损程度。而我们可以通过改善氧化工艺条件以减少残留的挥发性产物,提高器件的热稳定性,进而提高器件的性能及可靠性。

致谢:感谢国家自然科学基金资助项目、国家“863 高技术计划资助项目的资助,感谢北京工业大学光电子实验室的韩金茹、王冬凤、王学忠等老师、MOCVD 组及实验技术人员在研究中的大力支持,感谢中科院半导体所李国华、丁坤老师在拉曼测试中的帮助。

参考文献:

- [1] H Q Jia, H Chen, et al Improved thermal stability of wet-oxidized AlAs[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 974.
- [2] Kent D Choquette, KM Geib, H C Chui, et al selective oxidation of buried AlGaAs versus AlAs layers[J]. Appl Phys Lett, 1996, 69(10): 1385 - 1387.
- [3] Dong Linlin, Guo Xia, Qu Hongwei, et al Study on $\text{Al}_{0.98}\text{Ga}_{0.02}\text{As}$ Wet Oxidation [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(1): 197.
- [4] Garoll H Ashby, Monica M Bridges, et al Origin of the time dependence of wet oxidation of AlGaAs[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(1): 73 - 75.
- [5] Kent D Choquette, KM Geib, C H Ashby, et al Advances in Selective Wet Oxidation of AlGaAs Alloys[J]. J. Special Topics Quantum Electron, 1997, 3(3): 916 - 925.
- [6] H Q Jia, H Chen, W C Wang, et al The study of the thermal stability during wet oxidation of AlAs[J]. J. Crystal Growth, 2001, 223: 484.
- [7] H Q Jia, H Chen, W C Wang, et al Improved thermal stability of wet-oxidized AlAs[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(6): 974 - 976.