بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

سونش تر ویفر گالیم آرسناید در محلول فسفریک اسید، هیدروژن پراکساید و متانول

علی پرنیاباران، سید پیمان عباسی و بهرنگ صبرلوی

مرکز ملی علوم و فنون لیزر ایران

چکیده- سونش شیمیایی تر یکی از پرکاربردترین روشهای سونش در صنعت ساخت ادوات اپتوالکترونیکی مانند لیزر نیمه‌هادی است که توسط محلولهای شیمیایی انجام می‌شود. در این پژوهش ویفر گالیم آرسناید جهت ساخت لیزر نیمه‌هادی توسط محلول سونشی متشکل از اسید فسفریک، پراکساید هیدروژن و متانول به روش غوطه‌وری و در دمای ۰ تا ۴ درجه سلسیوس مورد سونش قرار گرفت که نتیجه آن پس از بررسی با دستگاه پروفایلر سطح یک سونش غیر همسانگرد با مقطع عرضی U شکل و عمق ۴۶۰۰ آنگستروم بود. همچنین صافی سطح برابر ۱۷/۴ آنگستروم را ایجاد نمود که مناسب و قابل قبول بوده است. همچنین کنترل فرآیند سونش بعلت استفاده از متانول در دمای پایین بسیار آسان وکنترل پذیر است.

کلید واژه- سونش تر، ویفرگالیم آرسناید ، پراکساید هیدروژن، لیزر نیمه‌هادی.

Wet etching of GaAs wafers by phosphoric acid, hydrogen peroxide and methanol solution

Ali Parniabaran, S. Peyman Abbasi, Behrang Sabrlouy

Iranian National Center for laser science and technology

Abstract- Wet chemical etching is one of the extensively process in the fabrication of optoelectronic devices such as semiconductor lasers. In this paper the GaAs wafer etched in phosphoric acid/ hydrogen peroxide/ methanol solution at 0-4°C by dipping. The results of this experiment were studied by Dek Tak surface profile meter that shows U anisotropic etching, depth 4600 A°, roughness about 17.4 A°. Presence of methanol in the etchant results in easy and controllable etching process.

Keywords: Wet etching, GaAs wafer, Hydrogen peroxide, Semiconductor laser.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

۱- مقدمه

لیزرهای نیمه هادی از مواد و ترکیبات نیمه‌هادی مانند GaAs تشکیل شده است. نیمه‌هادی GaAs ترکیب مهمی است که می‌تواند با خواص منحصر به فرد خود، در تکنولوژیهایی مانند تکنولوژی مایکروویو و اپتوالکترونیک که کاربرد سیلیکان در آنها مفید نیست بکار رود. واکنش شیمیایی بین گالیم و آرسنیک در فاز گازی و مطابق معادله واکنش شیمیایی ۱ ایجاد شده و به علت داشتن مقدار گاف انرژی مستقیم خاصیت تولید نور در برابر القا را دارد[۱].

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs + 3CH_4 \qquad (۱)$$

برای ساخت این لیزرها ابتدا باید الگوی مناطق گوناگونی نظیر مناطق کاشت یونی، پنجره‌های اتصال و سطوح نواحی اتصال طبق یک الگوی مشخص روی ویفر ایجاد شوند. همچنین لایه‌های زیرین ویفر برای ایجاد اتصالهای فلزی جهت انتقال الکترون مشخص شوند. از طرف دیگر مرز بین یک لیزر با لیزر دیگر در یک ویفر، مشخص و جدا باشد. جهت انجام کلیه این موارد که یکی از مهمترین بخشهای ساخت لیزر نیمه‌هادی است، از روش سونش تر استفاده می‌شود[۲]. توسط این روش یک شیار روی سطح ویفر ایجاد می‌شود که شکل، عمق، مقطع عرضی و زبری سطح آن در کیفیت لیزر تولیدی بسیار مهم است. روش سونش تر بعلت سادگی کاربرد، کارایی بالا و تأثیر مستقیمی که بر روی بازده دارد، کاربرد وسیعی در صنعت ساخت ادوات نیمه‌هادی، اپتوالکترونیک، لیزر، مدولاتورها و آشکارسازهای نوری دارد[۴ ،۳ ،۱]. در این مقاله از محلول اسید فسفریک، هیدروژن پراکساید و متانول در دمای ۰ تا ۴ درجه سانتیگراد بجای محلولهای سونشی که استفاده از آب در آنها مرسوم است استفاده شد.

۲- تئوری

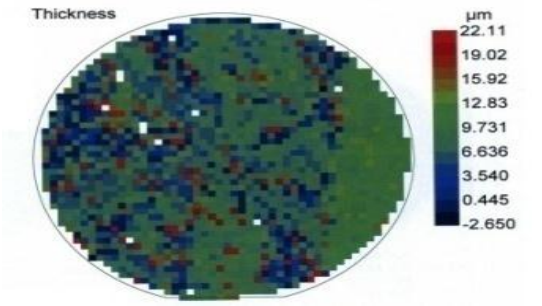
محلولهای شیمیایی به‌کار رفته جهت سونش شیمیایی نیمه‌هادی GaAs می‌توانند دارای خصلت‌های شیمیایی مختلف اسیدی، بازی یا خنثی باشند. اما محلولهای اسیدی بیشتر کاربرد دارند[۵]. فرآیند سونش تر از مکانیسم واکنشهای اکسایش- کاهش یا اتواکسیداسیون سطح GaAs تبعیت می‌کند و بعلت مایع بودن فاز بکاررفته در این روش به آن روش تر گفته می‌شود[۲]. محلولهای بسیاری برای سونش شیمیایی تر GaAs بکار رفته است[۶،۷]. اما هر کدام دارای معایبی هستند، بعنوان مثال سونش با اسید سولفوریک یک مقطع عرضی به شدت وابسته به صفحات کریستالی ایجاد می‌کند که امکان کنترل سونش در یک یا دو راستا را از بین می‌برد، همچنین باعث خرابی ماسک از جنس طلا در فرآیند فوتولیتوگرافی می‌شود[۲]. استفاده از اسیدهای آلی نیز سبب بهبود برگزینندگی محلول سونش از GaAs به سمت AlGaAs می شود[۲]. بهترین محلول جهت سونش تر GaAs استفاده از اسید فسفریک است چراکه سطحی به مراتب صاف ایجاد کرده و از طرفی کنترل عمق سونش را تا یک دهم آنگسترم بهبود می‌بخشد[۲]. اگر سنتز محلول سونش طوری باشد که سطح GaAs را سریع اکسید کند، سرعت سونش بوسیله هیدرودینامیک محلول تعیین شده و به جهتگیری کریستالی حساس نخواهد بود که نتیجه آن سونش نامطلوب همسانگرد در همه جهت‌ها است و حذف محصولات واکنش عامل کنترل کننده آن خواهد بود[۴]. برای سونش مناسب باید محلول سونشی را بکاربرد که سرعت اکسیداسیون مناسب، قابل کنترل و همچنین نسبت به جهتگیری صفحات مختلف GaAs، حساس باشد تا بتواند یک سونش مناسب غیر همسانگرد را در راستای دلخواه و مقطع عرضی مناسب ایجادکند[۴و۳]. یکی از راههای کاهش و کنترل سرعت سونش حذف آب بعنوان رقیق کننده و انتقال دهنده یونهای فعال و جایگزین کردن آن با محلول دیگری است که عمل انتقال یونها را به کندی انجام دهد. در این فرآیند به تأثیرات دما، نوع فاز، واکنشهای شیمیایی انجام شده بین سطح GaAs و محلولهای سونش، سرعت و نرخ سونش شیمیایی سطح برگزینندگی یا انتخابگری محلولهای سونش و جهت‌گیری کریستالی سطح GaAs دقت شد و بر همین اساس محلول سونشی متشکل از فسفریک اسید/ هیدروژن پراکساید/ متانول ساخته شد.

۳- شرح آزمایش

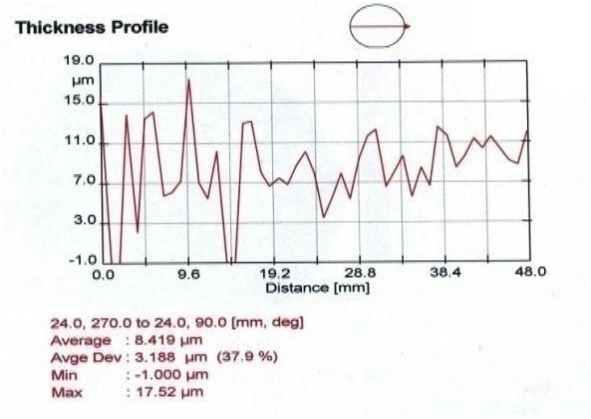
محلول سونش جهت انجام این فرآیند از ($H_3PO_4$85%) ($H_2O_2$30%، CH_3OH100%) با درجه کیفی معمولی (Gr) و از شرکت Merck و با ترکیب درصد مشخص سنتز شد. جهت جلوگیری از کاهش کیفیت شیمیایی، محلول بصورت تازه مورد استفاده قرار گرفت. جهت کنترل و

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

انجام بهتر فرآیند سونش غیر همسانگرد این محلول در داخل حمام یخ و در دمای بین ۰ تا ۴ درجه سیلیسیوس قرار گرفت. در این پژوهش سطح P ویفر GaAs که به اندازه ۲ اینچ بود طوری مورد استفاده قرار گرفت که صفحه کریستالی (۱۰۰) آن رو به بالا باشد. یکنواختی ضخامت ویفر مورد استفاده در شکلهای ۱ و ۲ آمده است. مدت زمان لازم برای رسیدن به عمق و شکل مورد نظر ۳۰ ثانیه بوده است و از روش غوطه‌وری در محلول جهت سونش صفحه (۱۰۰) استفاده شد. برای اندازه گیری عمق و همچنین بررسی مقطع عرضی از دستگاه پروفایلر سطح استفاده شد. جهت تمیزکاریهای عمومی و از بین بردن اثرات محلول پس از انجام سونش، از آب بدون یون با مقاومت ۱۸ مگااهم استفاده شد.



شکل۱- تصویر و یکنواختی ضخامت ویفر GaAs



شکل۲- نمودارهای ضخامت سطحی ویفر GaAs

۴- نتایج و بحث

شکل ۳ نشان دهنده پروفایل سطح P ویفر گالیم آرسناید سونش شده توسط محلول سونش ساخته شده است. علت استفاده از این محلول بخاطر وجود چند مزیت مهم و اساسی در فرمولاسیون آن و تأثیری است که بر روی صفحه (۱۰۰) GaAs دارد. GaAs دارای ساختار روی‌گونه است و صفحه‌های (۱۱۱) آن بعلت بهم تنیدگی بیشتر اتمها دارای سرعت سونش آهسته‌تری هستند، در حالی که صفحه‌های (۱۰۰) آن سرعت سونش بیشتری دارند[۹]. از متانول بعلت انحلال نسبتاً کم اسیدها در آن نسبت به آب، دخالت نکردن در واکنش بین اسید و سطح GaAs، تأثیر آن در ایجاد سطحی صاف و صیقلی[۱۰] و همچنین جلوگیری از یخ زدن محلول در دماهای پایین و کنترل بهتر سرعت سونش استفاده شد.



length	300.0 um
Resolution	0.032 um/sample
Measurement Range	65.5 um
Profile	Hill & Valleys

Function Name	R. Cur Pos	R. Cur Width	M. Cur Pos	Result
Ra	282.3 um	0.0 um	219.1 um	17.4 A
Ra	282.3 um	0.0 um	219.1 um	17.4 A

شکل ۳- نمودار پروفایل سطحی ویفر GaAs(۱۰۰) سونش شده

متانول دارای گروه عاملی هیدروکسیل(OH^-) است و همین گروه عاملی باعث بالا بردن نسبی کشش سطحی و آب دوستی سطح GaAs می‌شود. از طرف دیگر متانول بعنوان سبکترین الکل دارای یگ گروه آلکیلی است که بهترین الکل جهت واکنشهای سطحی است چون واکنش پذیری الکلها با افزایش جرم مولکولی و گروه آلکیلی کاهش پیدا می‌کند[۱۱]. همچنین بعلت واکنش و انتقال آرام یونهای منفی توسط الکلها نسبت به آب که باعث کند شدن واکنشهای سطحی و سرعت سونش می‌شوند، سطح مورد سونش بسیار صاف‌تر می‌شود[۱۲]. این به این علت است که ممانعت فضایی متانول با یک گروه آلکیل بیشتر از آب با یک اتم هیدروژن است. اسید فسفریک نسبت به سایر اسیدهای معدنی یک اسید ضعیف است که باعث کاهش سرعت سونش در حضور متانول می‌شود. اسید فسفریک موجود در محلول با اسیدی کردن PH محلول باعث عدم واکنش پذیری دوباره محصولات ناشی از اکسیداسیون GaAs شده و در نتیجه سرعت حذف آنها را بصورت ترکیبات نامحلول و رسوب از سطح افزایش می‌دهد که این عامل بسیار مناسبی جهت یکنواختی سرعت واکنش و در نتیجه صافی سطح سونش شده است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]

در معادلات ۲ تا ۴ ثابت‌های تفکیک اسیدی اسید فسفریک آمده است.

$$H_3PO_{4(aq)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + H_2PO_4^-{}_{(aq)} \quad Ka_1 = 7.5 \times 10^{-3} \qquad (۲)$$

$$H_2PO_4^-{}_{(aq)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + HPO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad Ka_2 = 6.2 \times 10^{-8} \qquad (۳)$$

$$PO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows H^+_{(aq)} + PO_4^{3-}{}_{(aq)} \quad Ka_3 = 1.7 \times 10^{-12} \qquad (۴)$$

یکی از دلایل استفاده از این محلول سونش در دمای ۰ تا ۴ درجه سلسیوس بخاطر سرعت سونش آرام و تحت کنترل است که باعث ایجاد سطحی صاف می‌شود، چراکه این محلول به شدت وابسته به دما است[۱۲]. از طرف دیگر این محلول گزینش پذیری بالایی را نسبت به صفحات کریستالی داشته وکاهش دمای محلول باعث کنترل بهتر عملکرد آن و در نتیجه عامل بسیار مطلوبی جهت انجام سونش غیر همسانگرد است[۱۳]. مهمترین علت استفاده از هیدروژن پراکساید بخاطر قدرت اکسید کنندگی است. همچنین محصولات واکنشی آن در محیط اسیدی پایدار و کم محلول بوده که براحتی از سطح جدا می‌شوند[۸]. هیدروژن پراکساید یک حلال چند منظوره است که می‌تواند هر دو حالت اسیدی (H_2OOH^+، نمک پراکسونیوم) و بازی (OOH^-، هیدروپراکساید) و همچنین هر دو ویژگی اکسیدکنندگی و احیاکنندگی را نیز داشته باشد. معادلات واکنش‌های شیمیایی ۵ و ۶ ثابت پتانسیل استاندارد هیدروژن پراکساید را برای حالت اکسایش و کاهش در محلول اسیدی و معادله واکنش شیمیایی ۷ اکسیداسیون GaAs را نشان می‌دهد.

$$2H^+ + H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad 1.776\ V \qquad (۵)$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad -0.695\ V \qquad (۶)$$

$$2GaAs + 8H_2O_2 - Ga_2O_3 + As_2O_3 + 8H_2O + O_2 \qquad (۷)$$

مکانیسم انجام واکنش شیمیایی ۶ بدین‌صورت است که ابتدا یک واکنش جابجایی الکترون بطور مستقیم بین یونهای فعال درون محلول سونش و اتمهای سطح صورت می‌گیرد و در نتیجه آن پیوندهای موجود درون محلول سونش و اتمهای سطح شکسته شده و همزمان پیوندهای جدید بین اتمهای سطح و یونهای محلول سونش شکل می‌گیرد[۴].

۵- نتیجه‌گیری

کنترل پذیری واکنشهای مربوط به سونش گالیم آرسناید از مهمترین عوامل در کیفیت این فرآیند است. با استفاده از محلول سونشی متشکل از اسید فسفریک، پراکساید هیدروژن و متانول به روش غوطه‌وری و در دمای ۰ تا ۴ درجه سلسیوس فرآیندی کنترل پذیر و در نهایت سونش شده مناسبی دارای زبری خوب و قابل قبولی در حدود ۱۷/۴ آنگسترم بدست آمد. این زبری در مورد دیواره‌های شیار بسیار بهتر است که یکی از مهمترین عوامل در هدایت پرتوی لیزر از ناحیه فعال به خارج، خنک کنندگی و افزایش طول عمر لیزر است.

۶- مراجع

[۱]Nicol, Irene, Etching and chemomechanical polishing of compound semiconductors using halogen-based reagents. **PhD thesis.(1996).**

[۲]Albert G. Baca and Carol I.H. Ashby, *Fabrication of GaAs Devices*. Sandia National Laboratories, New Mexico, USA.

[۳]Vinay S. Kulkarni, Kanti Prasad, William Quinn, Frank Spooner and Changmo Sung, Feature Size and Density Effects in Wet Selective Etching of GaAs/AlAs p-HEMT Structures with Organic Acid, Peroxide Solutions**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 799 © 2004 Materials Research Society.**

[۴]John J. Kelly, Harold G.G. Philipsen, *Anisotropy in the wet-etching of semiconductors*, **Current Opinion in Solid State and Materials Science 9 (2005) 84–90.**

[۵]C.A. Steer, G.S. Weng, J.L. Luo, D.G. Ivey, *Formation of As_2O_3 during anodic dissolution of GaAs*, **Electrochemistry Communications 2 (2000), 754–761.**

[۶]V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov, *Surface passivation and morphology of GaAs (100) treated in HCl-isopropanol solution*, **Applied Surface Science 235 (2004) 249–259.**

[۷]M. Rei Vilar, J. El Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A. M. Ferraria and A. M. Botelho do Rego, *Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces*, **SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal. 2005; 37: 673–682.**

[۸]B. H. Erne, F. Ozanam, M. Stchakovsky, D. Vanmaekelbergh, and J.-N.Chazalviel, $GaAs/H_2O_2$ Electrochemical Interface Studied In Situ by Infrared Spectroscopy and Ultraviolet-Visible Ellipsometry Part II: Chemical Origin of Cathodic Oscillations, **J. Phys. Chem. B 2000, 104, 5974-5985.**

[۹]S. M. SZE, Semiconductor Devices Physics and Technology.

[۱۰]Wen-June Cho, Wei-Kuo Chin, Ching-Tung Kuo, Effects of alcoholic moderators on anisotropic etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions, **Sensors and Actuators A 116 (2004) 357–368.**

[۱۱]Irena Zubel, Małgorzata Kramkowska, *The effect of alcohol additives on etching characteristics in KOH solutions*, **Sensors and Actuators A 101 (2002) 255–261.**

[۱۲]Kalpathy B. Sundaram, ArunVijayakumar, Ganesh Subramanian, *Smooth etching of silicon using TMAH and isopropyl alcohol for MEMS applications*, **Microelectronic Engineering 77 (2005) 230–241.**

[۱۳]Moojin Kim, Dongkwon Kim, Seongeun Lee, and O'Dae Kwon*), Wet etching fabrication of photonic quantum ring laser*, **Journal Of Applied Physics, VOL96, Number 9, 1 November 2004.**

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-05]