

片上太赫兹天线集成器件 LT-GaAs 外延转移工艺

郭春妍^{1,2,3}, 徐建星^{3,4}, 彭红玲⁵, 倪海桥⁴, 汪韬¹,
田进寿¹, 牛智川^{4*}, 吴朝新², 左剑⁶, 张存林⁶

- (1. 中国科学院西安光学精密机械研究所 超快诊断技术重点实验室, 陕西 西安 710119;
2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 中国科学院半导体研究所 超晶格国家重点实验室, 北京 100083;
5. 中国科学院半导体研究所 固态光电子技术实验室, 北京 100083;
6. 首都师范大学 物理系 太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京 100048)

摘要:提供了一种实现片上太赫兹天线集成器件光电导开关材料低温 GaAs (LT-GaAs) 外延层的转移工艺, 使用 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 腐蚀体系化学湿法腐蚀分子束外延 (MBE) 生长的外延材料, Hall 测试表明 MBE 生长的此外延材料电阻率在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级. 剥离半绝缘 GaAs (SI-GaAs) 衬底层与 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层得到 $1.5 \mu\text{m}$ LT-GaAs 与环烯烃聚合物 (COP) 键合的结构. 原子力显微镜 (AFM)、扫描电子显微镜 (SEM)、高倍显微镜形貌表征表明剥离后的结构表面平整光滑, 表面粗糙度 (RMS) 为 2.28 nm , EDAX 能谱仪分析显示该结构中不含 Al 组分, 满足光刻形成光电导开关的要求.

关键词:片上太赫兹天线集成; LT-GaAs; 外延层转移; 化学湿法腐蚀
中图分类号: TN36 **文献标识码:** A

Transfer process of LT-GaAs epitaxial films for on-chip terahertz antenna integrated device

GUO Chun-Yan^{1,2,3}, XU Jian-Xing^{3,4}, PENG Hong-Ling⁵, NI Hai-Qiao⁴, WANG Tao¹,
TIAN Jin-Shou¹, NIU Zhi-Chuan^{4*}, WU Zhao-Xin², ZUO Jian⁶, ZHANG Cun-Lin⁶

- (1. Key Laboratory of Ultra-fast Photoelectric Diagnostics Technology of CAS, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Xi'an 710119, China;
2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. State Key Laboratory for Superlattices, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;
5. Laboratory for Solid State Photoelectric Information Technology, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China.
6. Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: A process for LT-GaAs used as photoconductive switch in epitaxial layer transfer of on-chip THz antenna integrated device was provided. Hall indicated resistivity of the epitaxial materials gained by MBE was about $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ and wet chemical etching were used to etch epitaxial materials grown by MBE. Gained the structure that $1.5 \mu\text{m}$ LT-GaAs bounded with COP after lift-off of SI-GaAs and $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$. AFM, SEM and high-power microscope indicated that the structure was flat and smooth after lift-off. $\text{RMS} = 2.28 \text{ nm}$. EDAX indicated there

收稿日期: 2016-05-30, 修回日期: 2016-09-28

Received date: 2016-05-30, revised date: 2016-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (11204190, 61274125), 北京市教育委员会科技计划面上项目 (KM201610028005), 科技部“国家重大科学仪器设备开发专项”基金 (2012YQ14005)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (11204190, 61274125), the General Program of Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Education Commission of China (KM201610028005), National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (2012YQ140005)

作者简介 (Biography): 郭春妍 (1992-), 女, 辽宁朝阳人, 硕士研究生. 主要研究领域为光电材料与器件. E-mail: guochunyan@opt.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: zcnui@semi.ac.cn

wasn't Al in this structure. It can be used to make photoconductive switch.

Key words: on-chip THz antenna integrated device, LT-GaAs, epitaxial layer transfer, wet chemical etching

PACS: 81.05.Ea, 81.65.Cf

引言

太赫兹(terahertz, THz)辐射是指频率在 0.1 ~ 10 THz(波长在 30 ~ 3000 μm)之间的电磁波,位于毫米波与红外线之间的电磁辐射区域.在低频段与毫米波相交叠,而在高频段则与红外线相交叉.由于其特殊的波段位置而具有许多特性,如瞬态性,易于对各种材料进行时间分辨的研究,且有效地抑制背景辐射噪音的干扰;宽带性,有利于在大范围内分析物质光谱性质;太赫兹波可与极性分子相互作用,用于环境监测以及气体分析,探测 X 射线、可见光以及红外线不可探测的材料内部缺陷和隐藏物;太赫兹波的光子能量较低,可进行无损安全检测;还具有“指纹”特性.研究材料在太赫兹频段的光谱对于揭示物质的结构及性质具有非常重要的意义.进而太赫兹辐射在物理、化学、信息科学、天文学和生物学^[1]等基础研究领域,以及在通信、安全和材料处理等技术领域都具有非常重要的研究意义^[2-3].

THz 技术的一个重要应用是自由空间辐射的太赫兹时域光谱(Terahertz-Time-Domain-Spectroscopy, THz-TDS)系统^[4].已有报道 THz-TDS 系统频带宽度在 2 ~ 5 THz,光谱分辨率在 50 GHz,采集时间 1 min 以下,电场动态范围在 1×10^5 ^[5].但已有的自由空间 THz-TDS 系统存在着诸多缺陷,如要求的被检测样品太大,频谱分辨率低,系统尺寸大,空气中水的吸收会使 THz 波减弱等.片上太赫兹天线集成器件将太赫兹天线的产生端与接收端集成到同一基片上,在泵浦区与探测区间用金属波导连接,当一定波长的飞秒激光脉冲聚焦于泵浦区的低温 GaAs 光电导开关上时,激发出太赫兹脉冲,脉冲通过波导传输至探测区,从而完成对太赫兹脉冲的相干探测.样品置于波导传输线上方,通过待测样品与波导传输线的消逝场相互作用来完成频谱的测量.因其器件长度远远低于衍射极限,所以对被检样品的量要求较少.且泵浦端与接收端集成在同一芯片上,不仅不用对太赫兹光路进行准直而且还可以很大程度上缩小整体仪器的尺寸和重量,从而便于实现较小型的便携式设备,可有效弥补已有的自由空间 THz-TDS 系统的不足^[6].

目前,对 THz 天线片上集成的研究单位主要有

英国 LEEDS 大学^[7]、日本广岛大学^[8]、德国亚琛工业大学^[9]等机构,限于工艺技术等的限制我国在 THz 天线片上集成方面研究较少.

在 THz 天线集成器件中低温 GaAs(low-temperature-grown GaAs, LT-GaAs)由于在晶体内部可形成缺陷,且外延生长中经退火后的 LT-GaAs 材料具有较高的击穿场强,是制作光电导开关的理想材料^[10].外延层转移是制备 THz 天线片上集成器件中的重要工艺,剥离 GaAs 衬底和牺牲层后可得到作为光电导开关的 LT-GaAs 层.本文使用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)法生长片上集成 THz 天线的外延材料,化学湿法选择性腐蚀将 LT-GaAs 层转移到介电常数较小的环烯烃聚合物 COP(cyclo-olefin polymer)^[11]上,这种聚合物介电常数较低^[12-13],对水的吸收小于 0.01%^[14],作为衬底可有效降低 THz 辐射在共平面波导结构中的传输损耗,且 COP 耐热温度在 123 ~ 156 $^{\circ}\text{C}$ ^[14],有利于制备器件的工艺进行.利用 Hall 测试测量 MBE 生长的外延材料电阻率及载流子浓度,EDAX 能谱仪、扫描电子显微镜(SEM)、高倍显微镜、原子力显微镜(AFM)对转移后的结构进行了成分、形貌分析.最终,制得可实现光刻光电导开关的 LT-GaAs 与 COP 键合结构.

1 实验

采用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)法制备片上太赫兹天线集成器件外延材料,所用设备型号为 MBE VEECO EPI930,并用高能电子衍射(RHEED)时时监测 GaAs 成核过程^[15],RHEED 系统工作电压为 17.2 keV,电流为 1.4 A.首先,在(100)取向 350 μm 厚半绝缘 GaAs(semi-insulating GaAs, SI-GaAs)衬底上 580 $^{\circ}\text{C}$ 生长 80 nm 的 GaAs 缓冲层.由于 GaAs 与 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 晶格常数较为匹配^[15],且多次实验表明 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 中的 Al 组比分 AlAs 中的 Al 更不易氧化,利于后续工艺的开展.所以,在 GaAs 缓冲层上 500 $^{\circ}\text{C}$ 生长 2 μm $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 作为牺牲层.再 300 $^{\circ}\text{C}$ 生长 1.5 μm 的低温 GaAs(LT-GaAs)层作为形成片上太赫兹天线集成器件的光电导开关材料.最后,420 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 min.

在得到外延材料后,进行 SI-GaAs 和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}$

As 牺牲层的剥离. 首先, 将外延片切割成 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 大小的方块, 用乙醇等有机物清洗. 然后, 衬底朝上, 在 $101 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 kPa 条件下, LT-GaAs 层与环烯烃聚合物 (Cyclo-olefin polymer, COP, 日本 ZEON 公司生产, 型号 ZEONEX 480) 紧密接触, 利用分子间作用力将外延材料键合在大小为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 大小的 COP 上. 使用石英蜡 (型号: OCON-200) 将 LT-GaAs 与 COP 已键合的结构封边保护, 并固定在载玻片上. MBE 生长的外延材料结构与 COP 键合后固定于载玻片过程如图 1 所示.

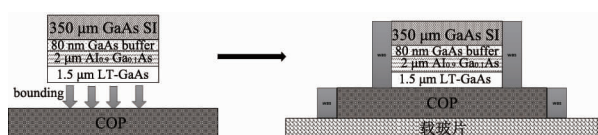


图 1 MBE 生长的外延材料结构及与 COP 键合后固定于载玻片过程

Fig. 1 The structure of epitaxial materials prepared by MBE, fixed in glass slide via bonding

剥离实验在 $22 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温、搅拌器匀速搅拌下进行. 本实验采用 $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{OH-C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液- H_2O_2 体系对 SI-GaAs 衬底进行剥离. 首先, $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$ 体系腐蚀液腐蚀 45 min 对 SI-GaAs 衬底层快速腐蚀, 其中 $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1 : 2$, 平均腐蚀速率约为 $7.27 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$. SI-GaAs 衬底厚度约为 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 时, 改用 $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ 体系腐蚀液腐蚀 2.5 min , 其中 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4$, 平均腐蚀速率约为 $8 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$. 待 SI-GaAs 衬底厚度小于 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 后, 改用 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液- H_2O_2 体系腐蚀液对 SI-GaAs 衬底层慢速腐蚀, 平均腐蚀速率约为 $3.33 \text{ } \mu\text{m}/\text{h}$. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液- H_2O_2 体系对 GaAs、 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 的选择比较好, 约为 79 左右^[17]. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液为等质量 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体和去离子水充分混合制得, 其中 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液 : $\text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$, 此腐蚀体系腐蚀约 3 h . SI-GaAs 衬底完全剥离后, 进行 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层剥离. 实验选用 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 体系腐蚀液腐蚀, 其中 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1$, 腐蚀 20 min , 平均腐蚀速率约为 $0.1 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$. 高倍显微镜、AFM、SEM 对样品形貌进行分析, EDAX 能谱仪分析剥离后样品成分.

上述实验所用的 H_2O_2 、 NH_4OH 、 HCl 均为分析纯, NH_4OH 为优级纯. H_2O_2 浓度大于等于 30% .

2 结果与讨论

依据范德堡法常温下使用 Hall 8000 测试仪对

分子束外延法生长的外延材料进行 Hall 测试, 测试结果如表 1 所示, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 生长的 LT-GaAs 层具有较高的电阻率, 其值达 10^6 量级, 载流子浓度在 10^9 量级.

表 1 外延材料 Hall 测试结果

Table 1 Hall measurement of the epitaxial materials

样品 编号	电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	迁移率/ ($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)	载流子浓度/ (cm^{-3})	Hall 系数/ (cm^3/C)
01	1.76×10^6	3.26×10^3	1.09×10^9	-5.74×10^9
02	1.72×10^6	3.26×10^3	1.11×10^9	-5.61×10^9
03	1.44×10^6	2.56×10^3	1.69×10^9	-3.70×10^9
04	1.53×10^6	2.52×10^3	1.62×10^9	-3.85×10^9

使用超短脉冲激发 THz 时域光谱对 MBE 生长的外延材料所制备的天线进行测试, 如图 2 所示, (a)、(b) 分别为时域谱和归一化的频域谱. 在 $1/10$ 处截止谱宽为 2.6 THz , 动态范围 51 dB , 符合 THz 天线要求.

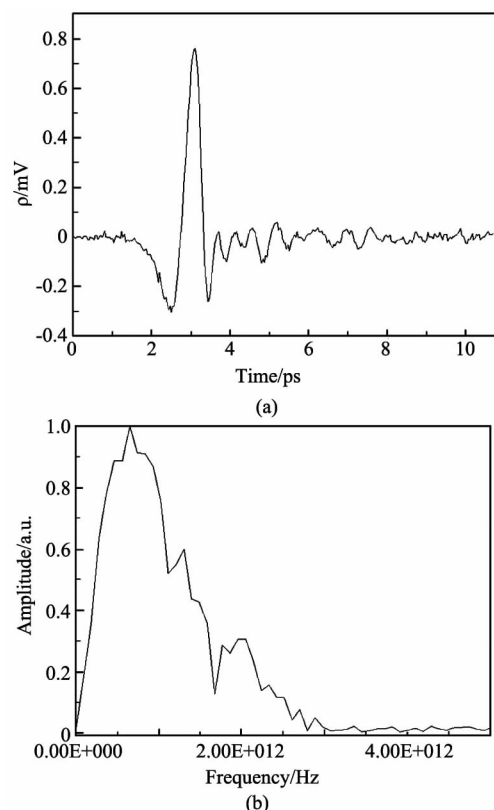


图 2 (a) 时域谱 (b) 归一化的频域谱

Fig. 2 (a) Time domain spectroscopy (b) The normalized frequency spectroscopy

剥离 SI-GaAs 衬底后显微镜下形貌变化如图 3 所示, 其中 (a) 为 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{O}_2$ 体系腐蚀后样品形貌; (b) 为 $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ 体系腐蚀后样品形貌;

(c)、(d)分别为 $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶液- H_2O_2 体系腐蚀 1.5 h、3 h 后样品形貌。 $HNO_3-H_2O-H_2O_2$ 体系腐蚀液可对 SI-GaAs 衬底进行快速腐蚀,但其对 GaAs、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 选择性较差,腐蚀到一定厚度后改为 $NH_4OH-H_2O_2$ 体系腐蚀,此腐蚀液可有效缩短剥离 GaAs 衬底层所用时间。待 SI-GaAs 衬底厚度较小时,改用选择性较好的 $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶液- H_2O_2 体系腐蚀液进行慢速腐蚀。SI-GaAs 衬底逐渐被完全剥离, $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 牺牲层与空气接触,由于 Al 易氧化,会出现轻微彩色现象,但随着 SI-GaAs 衬底层的剥离而缓慢消失。

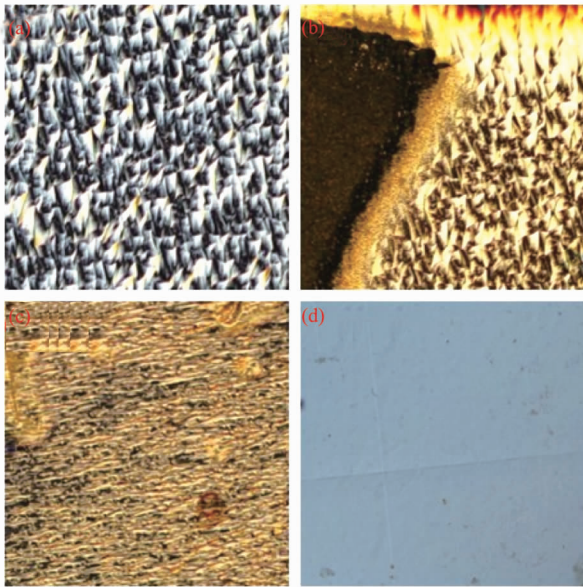
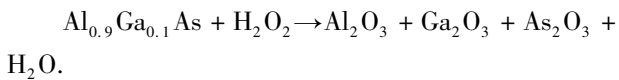
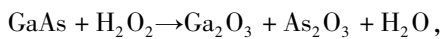


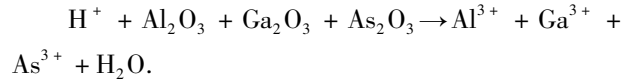
图3 剥离 SI-GaAs 衬底显微镜下形貌变化图 (a) $HNO_3-H_2O-H_2O_2$ 体系腐蚀后样品形貌, (b) $NH_4OH-H_2O_2$ 体系腐蚀后样品形貌; (c)、(d) 分别为 $C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶液- H_2O_2 体系腐蚀 1.5 h、3 h 后样品形貌

Fig. 3 The microscopic morphologies of the films without the SI-GaAs substrate. The substrates were etched (a) $HNO_3-H_2O-H_2O_2$, (b) $NH_4OH-H_2O_2$, (c) and (d) $C_3H_8O_7 \cdot H_2O-H_2O_2$ for 1.5 h and 3h, respectively

$C_3H_8O_7 \cdot H_2O$ 溶液- H_2O_2 体系湿法选择性腐蚀是 GaAs 材料被 H_2O_2 氧化后溶解的反应。氧化过程为^[18]



而柠檬酸中的 H^+ 可将氧化反应生成的氧化物溶解,且氧化物中 Ga、As、Al 与 O 的结合能力不同,使得腐蚀体系对 GaAs/ $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 的选择性不同^[19],即:



SI-GaAs 衬底、 $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 牺牲层完全剥离后使用 EDAX 能谱仪进行成分检测,如图 4 为剥离 SI-GaAs 衬底层后能谱分析图。结果表明 SI-GaAs 衬底

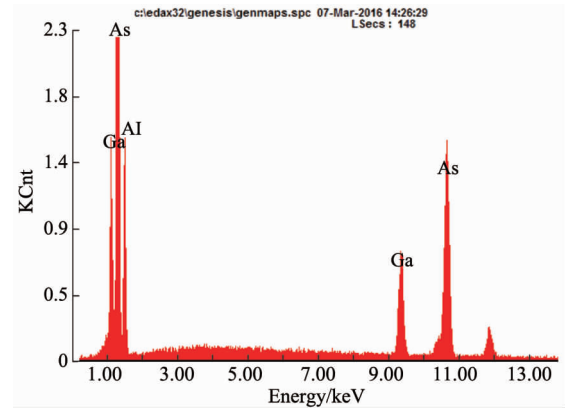


图4 剥离 SI-GaAs 衬底层后能谱分析结果
Fig. 4 EDAX results of the Lt-GaAs film after removing the SI-GaAs substrate

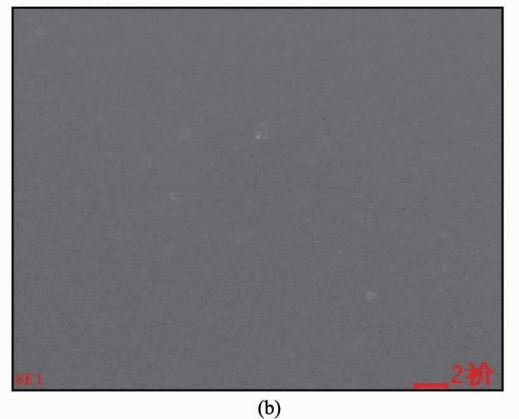
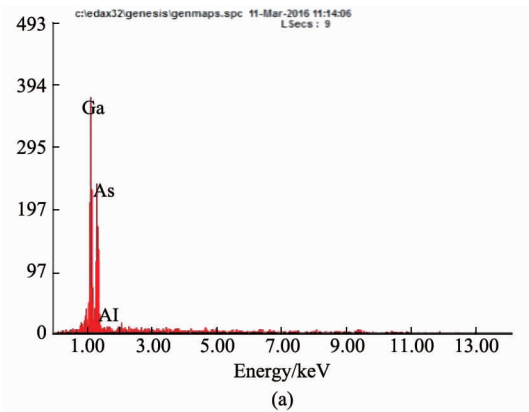


图5 (a)剥离 $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 牺牲层后能谱分析结果, (b) 剥离 $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ 牺牲层后 SEM 形貌图
Fig. 5 EDAX results (a) and the image of SEM (b) of the LT-GaAs film after removing the $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$ sacrifice layer

被完全剥离,露出 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层,样品中 Al 的质量分数分别为 24.37%. 图 5(a) 为剥离 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层后能谱分析图. 结果表明 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层剥离后样品中 Al 的质量分数为 0, 且图 5(b) SEM 形貌表征表明 LT-GaAs 表面较为光滑平整, 0.9 组分的 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 适合作为做转移外延层的牺牲层. 表面粗糙度是用来表述表面粗糙程度的重要相对指标, 粗糙程度用 RMS (the root mean square) 值表示^[20]. 图 6 为剥离 SI-GaAs 层和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层后的 LT-GaAs (a) 二维形貌; (b) 三维形貌, 扫描面积为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. 结果表明样品粗糙度为 2.28 nm, 得到 LT-GaAs 层与 COP 键合用于光刻光电导开关的样品.

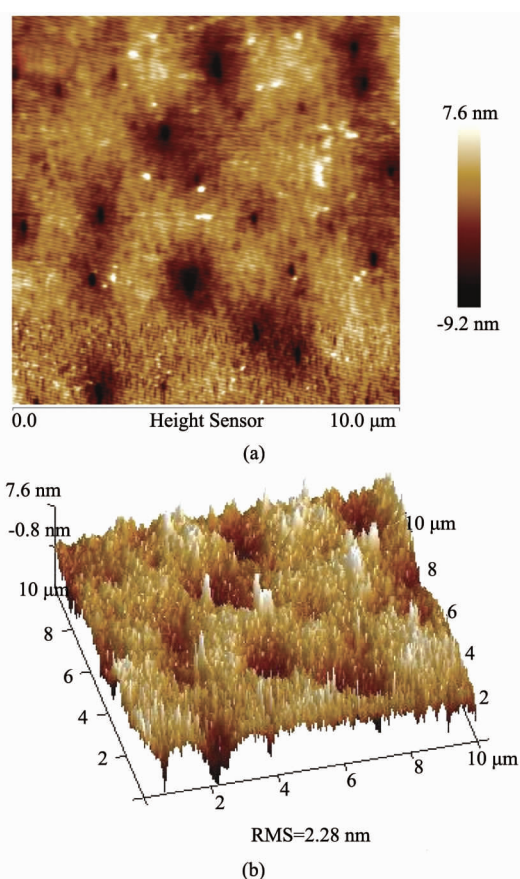


图 6 剥离 SI-GaAs 和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层后的 LT-GaAs (a) 二维形貌; (b) 三维形貌, 扫描面积为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$
Fig. 6 Two-dimensional (a) and three-dimensional (b) AFM topographical images of the LT-GaAs film, without the SI-GaAs substrate and $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ sacrifice layer. The scan size is $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$

工艺过程中样品表面出现裂纹, 可能是工艺过程中温度变化导致的热应力等原因引起, 工艺还在继续优化中, 但已经有部分区域可以制作所需的光电导开关器件, 如图 7 所示为光刻形成光电导开关

高倍显微镜下形貌图, 通过光刻在 LT-GaAs 上形成两个 $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$, 间距为 $530\ \mu\text{m}$ 的正方形台面作为片上太赫兹集成器件的光电导开关.

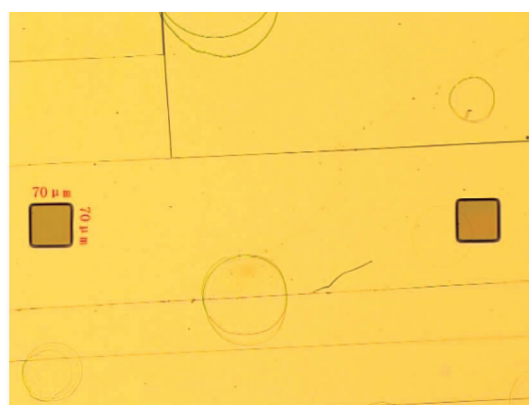


图 7 LT-GaAs 光刻后形成光电导开关高倍显微镜下形貌图
Fig. 7 The high-resolution microscopic image of the photoconductive switch device after photo lithography processing

3 结论

采用分子束外延法制备片上太赫兹天线集成器件外延材料, $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O-C}_3\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 腐蚀体系, 实现了片上太赫兹天线集成器件制备中对 SI-GaAs 衬底以及 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层的剥离, 完成了外延材料的转移工艺. 工艺中所用腐蚀体系可有效避免由于 Al 氧化而导致的 LT-GaAs 表面不平整对后续光刻产生的不良影响. EDAX 能谱仪、AFM、SEM、高倍显微镜表征表明, 剥离 SI-GaAs 衬底层和 $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$ 牺牲层后得到的 LT-GaAs 表面平整光滑, $\text{RMS} = 2.28\ \text{nm}$, 实现了片上太赫兹天线集成器件中 LT-GaAs 的转移, 在 LT-GaAs 上光刻出两个 $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$, 间距为 $530\ \mu\text{m}$ 的正方形台面作为片上太赫兹天线集成的光电导开关, 为进一步实现片上太赫兹天线集成器件的制备奠定基础.

References

- [1] Baras T, Kleine-Ostmann T, Koch M. On-chip THz detection of biomaterials: A numerical study [J]. *Journal of Biological Physics*. 2003, **29**(2):187-194.
- [2] Masayoshi T. Cutting-edge terahertz technology [J]. *Nature Photonics*. 2007, **1**(2):97-105.
- [3] Knipper R, Brahm A, Heinz E, et al. THz absorption in fabric and its impact on body scanning for security application [J]. *Terahertz Science and Technology, IEEE Transactions on*. 2015, **5**(6):1-6.
- [4] Masayoshi T. Cutting-edge terahertz technology [J]. *Nature Photonics*. 2007, **1**(2):97-105.

(下转第 234 页)