

# GaSb 半导体材料表面的化学蚀刻研究进展

张哲, 赵江赫, 张铭, 熊青昀, 熊金平

(北京化工大学, 北京 100083)

**摘 要:** 提高 GaSb 材料表面的湿法化学蚀刻速率以及调控蚀刻后 GaSb 材料的表面形貌, 对增强锑化物激光器器件的性能具有重要意义。总结了各种蚀刻体系蚀刻 GaSb 材料的速率和蚀刻后的表面形貌, 及近年来关于 GaSb 半导体材料化学蚀刻的最新研究进展, 关注的体系包括无机酸蚀刻体系、有机酸蚀刻体系、混酸蚀刻体系及其他蚀刻体系, 对各蚀刻体系的蚀刻速率及蚀刻后的表面形貌进行对比, 指出了各蚀刻体系优点与不足及后续的研究方向, 归纳总结各蚀刻体系中主要组成的作用。综述发现, 可用于 GaSb 化学蚀刻液中的氧化剂主要有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ , 络合剂 (或溶解剂) 主要有酒石酸、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、柠檬酸等, 缓冲剂 (或稀释剂) 主要有  $\text{HAc}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等。盐酸、双氧水和无机酸组成蚀刻液的蚀刻速率适中, 蚀刻表面较为光滑; 硝酸、氢氟酸组成的蚀刻液具有蚀刻速率快的优点, 可通过添加有机酸或缓冲剂改善蚀刻效果, 具有很大的发展前景; 磷酸体系则具有蚀刻后台面平整、下切效应小等优点, 但蚀刻速率较慢, 蚀刻后表面较粗糙; 硫酸体系蚀刻后表面较粗糙, 不适于 GaSb 的湿法蚀刻; 单一的有机酸和碱性体系的蚀刻速率较慢, 但由于具有很强的蚀刻选择性, 被广泛应用于 GaSb 基材料的选择性蚀刻。总体来说, 无机酸和有机酸组成的蚀刻体系更有利于提高 GaSb 材料的蚀刻速率及控制表面形貌, 各蚀刻体系均存在蚀刻速率可调性不强、蚀刻形貌质量不可控、蚀刻可重复性较差等问题。基于此, 总结了改进湿法化学蚀刻 GaSb 材料的多种研究思路, 并对 GaSb 材料湿法蚀刻的未来发展方向进行展望。

**关键词:** GaSb 半导体材料; 化学蚀刻; 湿法蚀刻; 蚀刻体系; 蚀刻速率; 蚀刻成分作用

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)01-0114-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.015

## Research Progress of Chemical Etching on the Surface of GaSb Semiconductor Material

ZHANG Zhe, ZHAO Jiang-he, ZHANG Ming, XIONG Qing-yun, XIONG Jin-ping

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT:** Improving the wet chemical etching rate on GaSb surface and adjusting the etched surface morphology are of great significance to enhance the performance of antimonide laser devices. Therefore, the work summarized the etching rate and surface morphology of all kinds of corrosive liquid etching GaSb materials and the latest researches on chemical etching of GaSb semiconductor materials. The inorganic acid etching system, organic acid etching system and mixed acid etching system were mainly investigated, the etching rate and the etched surface morphology of each etching system were compared, the ad-

收稿日期: 2018-09-18; 修订日期: 2018-11-29

Received: 2018-09-18; Revised: 2018-11-29

通讯作者: 熊金平 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事表面预处理技术及工艺、涂料与涂层技术及工艺、电镀与化学镀技术及工艺等方面的研究。邮箱: xiongjp@mail.buct.edu.cn

Corresponding author: XIONG Jin-ping (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface pretreatment technology and technology, coating and coating technology and technology, research on electroplating and electroplating technology and process. E-mail: xiongjp@mail.buct.edu.cn

vantages and disadvantages of each etching system and further research direction were pointed out, and the roles of main components in each etching system were summarized.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$  and  $\text{KMnO}_4$  were main oxidants used in GaSb chemical etching liquid. Complexing agent (or dissolving agent) mainly consisted of tartaric acid, HF, HCl, citric acid, etc. Buffer (or thinner) included HAc,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. The etching rate of hydrochloric acid, hydrogen peroxide and inorganic acid was moderate, and the etching surface was relatively smooth. The etching solution composed of nitric acid and hydrofluoric acid had the advantage of rapid corrosion rate, so the etching effect could be improved by adding organic acid or buffer, and the development prospect was great. The phosphoric acid system had the advantages of flat surface after etching and little effect of downward cutting, but it also had the disadvantages of slow etching and rough surface after etching. The surface of sulfuric acid system was rough after etching and not suitable for GaSb wet etching. Single organic acids and alkaline systems had a slow etching rate, but due to strong etching selectivity, they were widely used in the selective etching of GaSb based materials. On the whole, etching system composed of inorganic acids and organic acid was better to improve the etching rate and surface morphology of GaSb material and all the etching systems had problems such as weak adjustable etching rate, uncontrollable surface quality and poor etching repeatability. Therefore, the work summarizes a variety of research ideas to improve the wet chemical etching GaSb materials, and looks forward to the future development direction of GaSb materials wet etching.

**KEY WORDS:** GaSb semiconductor material; chemical etching; wet etching; etching system; etching rate; etching composition

GaSb 是直接带隙半导体材料<sup>[1]</sup>, 0 K 和 300 K 的禁带宽度分别为 0.822、0.725 eV, 自旋轨道分裂能量为 0.8 eV。一般情况下, 未掺杂的 GaSb 表现出 p 型导电特性<sup>[2]</sup>。GaSb 是一种窄禁带材料, 其波段正好处于 2~5  $\mu\text{m}$  中红外波段, 禁带宽度为 0.76 eV (300 K), 与 GaSb 匹配的 InGaAsSb、AlGaAsSb 等材料的禁带宽度为 1.7~4.4  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>, 该波段光源包含诸多气体分子 ( $\text{CH}_4$ 、CO、NO 等) 的吸收峰, 可用于诸如远程气体传感、战场毒气检测、污染监测、工业过程监测与控制、生物医学传感光谱学等<sup>[4-5]</sup>, 因此铋化物激光器成为该波段半导体激光器的首选材料<sup>[6-7]</sup>。

目前, GaSb 基材料的应用还依赖于器件工艺, 作为衬底材料对 GaSb 晶体的质量要求很高, 在主流蚀刻技术中, 湿法蚀刻具有可控性高、蚀刻表面易清洁且可重复性好等优点<sup>[6]</sup>。而湿法化学蚀刻工艺中, 蚀刻液的选择至关重要。对蚀刻液的要求是蚀刻速率必须均匀、可控, 无难溶产物生成, 蚀刻后表面依然平整。

为此, 本文综述了近年来对 GaSb 材料在湿法化学蚀刻的研究进展, 重点就 GaSb 在无机酸蚀刻体系、有机酸蚀刻体系、混酸蚀刻体系及其他蚀刻体系等中的行为及主要成分的作用进行了阐述与总结。

## 1 蚀刻体系

在湿法化学蚀刻体系的研究中, 先后开发出了无机酸体系、有机酸体系、无机-有机混酸体系及其他体系。

### 1.1 无机酸蚀刻体系

到目前为止, 无机酸蚀刻体系主要有盐酸、氢氟酸、磷酸、硫酸等无机酸化学蚀刻体系。

#### 1.1.1 盐酸蚀刻体系

盐酸体系是研究最多的一种蚀刻体系。在国外, 最早报道的是 Costa 等人<sup>[9]</sup>于 1997 年使用盐酸蚀刻体系对 GaSb 进行蚀刻, 以获取 GaSb 晶体结构上的缺陷。他们采用  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 : 1$  对 GaSb 进行蚀刻, 发现 Ga(111) 出现三角形的蚀刻坑、条纹以及小山丘。针对蚀刻后出现“山丘”的现象, 原因可能是产生了不溶性的氧化物沉积在晶体表面, 说明该种蚀刻液可能缺乏溶解不溶性氧化物的作用。

2003 年, Song 等人<sup>[10]</sup>利用 GaSb 在盐酸中选择性蚀刻的特点, 对晶体取向为 (100) 的 GaSb 半导体材料进行蚀刻, 发现对 GaSb 的蚀刻速度小于 10 nm/h, 表面粗糙度仅几纳米。Oliver Dier 等人<sup>[11]</sup>研究了一系列与 GaSb 晶体材料匹配的蚀刻剂, 发现  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (100 mL : 1 mL : 100 mL) 蚀刻液对 GaSb 的蚀刻速率约为  $(281.2 \pm 25.4)$  nm/min。

Kutty 等人<sup>[12]</sup>于 2010 年系统地研究并对比了硫酸、硝酸、磷酸和盐酸体系, 对 n 型 Te 掺杂的 GaSb(100) 衬底的蚀刻速率、蚀刻后的表面形态和蚀刻机理的作用, 发现在  $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O})$  (1 : 1 : 2) 蚀刻液中所获得的蚀刻表面最光滑, 其表面粗糙程度 RMS 为 2.35 nm, 平均蚀刻速率为 2.6  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 蚀刻坑的密度为  $2.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 。将上述体系稀释为  $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 4$  后, 其蚀刻速率变为 1.88  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 所获得的表面更光滑, 表面粗糙度进一步下降为 1.59 nm。Kutty 等人对硫酸、硝酸、磷酸和盐酸体系的蚀刻速率以及蚀刻后表面粗糙度都进行了研究, 这为后续深入研究各种蚀刻体系提供了条件。同时, 由该蚀刻结果可以看出, 盐酸体系的蚀刻速率适中, 蚀刻后的表面光滑, 说明此种蚀刻液的发展前景较为广阔, 通过适当改进后, 可

用于对 GaSb 的蚀刻工艺之中。

2012 年, SEUNGYONG JUNG 等人<sup>[13]</sup>利用盐酸体系的高选择蚀刻特性对 GaSb、 $\text{Al}_{0.85}\text{GaAs}_{0.067}\text{Sb}$  和  $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.25}\text{GaAs}_{0.235}\text{Sb}$  进行蚀刻,发现成分为  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 : 50 : 1$  的蚀刻体系比酒石酸体系对富铝层 ( $\text{Al} > 50\%$ ) 表现出更快的蚀刻速率,蚀刻测试结果为:对 GaSb 的蚀刻速率为 3.2 nm/s,对  $\text{Al}_{0.2}\text{In}_{0.25}\text{GaAs}_{0.235}\text{Sb}$  的蚀刻速率为 1.1 nm/s,对  $\text{Al}_{0.85}\text{GaAs}_{0.067}\text{Sb}$  的蚀刻速率为 30 nm/s。

2015 年, Dongwan Seo 等人<sup>[14]</sup>分别用盐酸蚀刻体系、氢氟酸蚀刻体系和氢氧化铵碱性蚀刻体系对 GaSb(100)进行蚀刻,结果表明, GaSb 在盐酸溶液 ( $\text{pH}=1$ ) 蚀刻下的蚀刻速率为  $(14.3 \pm 1.4) \text{ nm/min}$ 。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的含量超过  $1 : 1 : 10$  ( $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O})$ ) 时, GaSb 表面被白色层状物覆盖,白色层状物的出现说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比例过大,不溶性氧化物的生成速率远远大于其溶解速率,导致其堆积在 GaSb 表面。因此,在此种蚀刻液中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比例不能过大,其比例不应超过 HCl。

1990 年, 富淑青<sup>[15]</sup>最早用盐酸蚀刻 GaSb,他在研究 GaSb 晶片的(111)面的化学蚀刻机制中用到了 HCl 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的蚀刻体系,发现在盐酸体系 ( $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 1$ ) 中,蚀刻速率随温度的上升而增大,且蚀刻的活化能为 3.2 kcal/mol。而后,使用  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 2 : 1$  的蚀刻液对 Cosb 晶片低指数面进行了蚀刻,首次获得了 GaSb(100)、(110)、(111)面蚀刻后的形态,并计算了不同晶面的蚀刻活化能<sup>[16]</sup>,得知各个晶面的蚀刻速率与活化能相差不大,蚀刻速率分别为 2.00、1.80、1.46  $\mu\text{m/min}$ ,  $\text{GaSb}_{(N)}$  的蚀刻活化能为  $\Delta E = 12.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\text{GaSb}_{(D)}$  的蚀刻活化能为  $\Delta E = 16.7 \text{ kJ/mol}$ 。

2008 年, 陈慧娟等人<sup>[17]</sup>研究了不同蚀刻体系对 InAs/GaSb 超晶格材料台面的蚀刻,发现采用盐酸体系 ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), 不仅蚀刻速率较慢 (仅为 0.23  $\mu\text{m/min}$ ), 而且蚀刻后材料表面很粗糙。2011 年, Rui-Jun Dong 等人<sup>[18]</sup>发现用  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 10 : 1 : 10$  对 GaSb 进行蚀刻后台壁粗糙,且蚀刻速率约为 1.4  $\mu\text{m/min}$ 。2012 年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>用  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mL} : 1 \text{ mL} : 10 \text{ mL}$  蚀刻体系于室温下对 GaSb(100)蚀刻 90 s 后,发现 GaSb 台面边缘较整齐,但侧面坡度大,其蚀刻速率为 1.6  $\mu\text{m/min}$ 。将 Rui-Jun Dong 等人与董瑞君等人的蚀刻结果进行对比发现,改变 HCl 的比例对蚀刻速率的影响并不大,可能说明 HCl 在氧化 GaSb 的过程中不起主要作用。2016 年, Minghui You 等人<sup>[19]</sup>研究四种盐酸体系的蚀刻液性能时,发现 37% 盐酸溶液蚀刻 GaSb 的速率约为 40 nm/min,蚀刻后的表面粗糙度为 3 nm。而  $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 60 : 1 : 1$  的蚀刻液不仅蚀刻速率 (约为  $4 \times 10^3 \text{ nm/min}$ ) 比 37% 盐酸

溶液更快,而且蚀刻表面粗糙度 (约为 1.7 nm) 比盐酸溶液更低。

综上,盐酸体系主要分为两种蚀刻液。首先是只用盐酸的蚀刻液,该种蚀刻液的蚀刻速率很慢,最小可至 10 nm/h,最高仅为 40 nm/min。尽管蚀刻速率过慢,但该种蚀刻液蚀刻后的表面比较光滑,所以可用于机械抛光后的表面处理。第二种则是在盐酸蚀刻液中添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,蚀刻速率在 0.2~4  $\mu\text{m/min}$  之间,蚀刻速率适中且远大于上一种蚀刻液,同时蚀刻后的表面也较为光滑,所以该种蚀刻液拥有较大的发展前景。

### 1.1.2 氢氟酸蚀刻体系

关于只单一用氢氟酸对 GaSb 进行蚀刻的研究报道,国内外都较少。最早对该蚀刻体系进行研究的是我国的富淑清<sup>[15]</sup>。他用  $V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 4$  的蚀刻液对 GaSb(111)单晶进行化学蚀刻,其蚀刻速率约为  $(0.57 \pm 0.02) \mu\text{m/s}$ 。2013 年,田超群等人<sup>[20]</sup>用  $V(\text{HF}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 100$  对 n 型 Te 掺杂的 GaSb(100)进行蚀刻,蚀刻后的表面不仅粗糙,而且蚀刻侧面坡度很大,蚀刻速率约为 0.41  $\mu\text{m/min}$ ,蚀刻深度与时间有很好的线性关系。将富淑清和田超群的蚀刻液配对比后,发现加入水对该蚀刻液稀释后,可显著地降低蚀刻速率,并且可从富淑清的实验结果中看出,单一使用 HF 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成的蚀刻液对 GaSb 蚀刻时,反应速率很高。如要配制蚀刻速率始终、蚀刻可控的蚀刻液,比如加入大量的水来进行稀释。

相对于国内将研究重点放在速率、蚀刻机理等方面,国外研究更多放在应用方面上。1997 年, Costa 等人<sup>[9]</sup>通过湿法蚀刻来研究由液体包封的切克劳斯基技术生长的 GaSb 的结构缺陷,他用  $V(\text{HF}) : V(\text{CrO}_3) = 1 : 5$  蚀刻液对 GaSb 蚀刻后,在 Ga(111)、Sb(111)、(100)和(110)平面上出现了位错、条纹和沉淀物等缺陷。根据上述现象,他们发现该蚀刻液相比于传统的蚀刻液,可以更高效地显示晶面上的缺陷。随后他们在文中指出该种蚀刻液在卤素灯光下,不仅能更好地观察蚀刻后 GaSb 的结构缺陷,同时还能增加对 n 型 GaSb 的蚀刻速率。这种现象可能暗示着该种蚀刻液对 GaSb 有着不同于传统蚀刻液的蚀刻机理。后续可通过对该种蚀刻液的细致研究,打开蚀刻 GaSb 的新思路。

Dongwan Seo 等人<sup>[14]</sup>于 2015 年用 ( $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) 蚀刻体系对 GaSb(100)进行蚀刻,研究发现氢氟酸蚀刻体系的蚀刻速率随  $\text{H}_2\text{O}$  比例的降低而降低,但比盐酸蚀刻体系 ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) 的速率高。

在氢氟酸的蚀刻体系中,并未存在单一使用氢氟酸来蚀刻 GaSb,而都添加了氧化剂 (如  $\text{H}_2\text{O}_2$ )。这说明单一使用氢氟酸去蚀刻 GaSb 的效果并不理想,其主要原因可能是蚀刻速率很慢。而加入氧化剂后的

蚀刻液,其蚀刻速率比盐酸体系快,但蚀刻后的形貌比较粗糙,故使用单一氢氟酸与氧化剂的蚀刻液用于 GaSb 的蚀刻效果并不太好。

### 1.1.3 磷酸蚀刻体系

用单一磷酸蚀刻体系对 GaSb 进行蚀刻的研究报道也比较少。2010 年, M. N. KUTTY 等人<sup>[12]</sup>用  $V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=2\text{ mL}:1\text{ mL}:20\text{ mL}$  的蚀刻液对 GaSb 进行蚀刻,所获得的蚀刻表面形态较粗糙,平均粗糙度为 13.62 nm,蚀刻平均速率约为 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。当双氧水的含量增加 1 倍时,蚀刻表面粗糙度有所改善,平均表面粗糙度下降至 2.88 nm,平均蚀刻速率上升至 0.2  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。他们首次对磷酸体系展开了细致的研究,并且首次提出了 GaSb 在磷酸体系中的蚀刻机理。通过上面的结果可以发现,在该蚀刻体系中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对蚀刻结果的影响较大,特别是蚀刻后的形貌,同时发现磷酸与双氧水的比例为 1:1 时,蚀刻效果最好。

2012 年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>用  $V(\text{H}_3\text{PO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1\text{ mL}:1\text{ mL}:10\text{ mL}$  的蚀刻液对 GaSb 材料进行蚀刻,发现该蚀刻体系对于不同晶向的 GaSb 蚀刻具有选择性,且被蚀刻部分表面非常粗糙,蚀刻速率约为 0.25  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。由于使用磷酸体系对 GaSb 蚀刻后的表面较为粗糙,且磷酸系蚀刻液中双氧水浓度对蚀刻效果的影响较大,董瑞君等人希望通过改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  比例来改变蚀刻后 GaSb 表面的粗糙程度,结果发现实验结果并未明显改善。随后指出上面所用的磷酸与双氧水的配比为 1:1 时最佳,为后续研究磷酸蚀刻液的组成指明了方向。

### 1.1.4 硫酸蚀刻体系

M. N. KUTTY<sup>[12]</sup>研究组和 Gomez Zazo<sup>[21]</sup>研究组均对硫酸体系作了研究。他们都发现:相比于其他蚀刻体系,用硫酸蚀刻体系所得到的表面粗糙度很大。如,  $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:2:10$  的蚀刻液的蚀刻速率约为 2.98  $\mu\text{m}/\text{min}$ , GaSb 表面粗糙度约为 17.39 nm。M. N. KUTTY 不仅首次详细地报道了硫酸体系的蚀刻结果,同时首次指出了该种蚀刻液各成分的作用。他们认为,蚀刻液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 GaSb 表面,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  则是溶解形成的氧化物,而  $\text{H}_2\text{O}$  则在表面形成氧化层。形成的氧化层不仅与溶液的 pH 有关,而且与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的比例有关。从上面的数据来看,硫酸体系的蚀刻速率并不是很快,蚀刻后的形貌也比较粗糙,所以该种蚀刻液的研究意义与上面的三种体系相比并不大。

## 1.2 有机酸蚀刻体系

有机酸蚀刻体系大部分用于选择性蚀刻,且不加强酸的有机酸蚀刻体系的反应速率一般较慢。

### 1.2.1 柠檬酸体系

1994 年, Gregory C 等人<sup>[21]</sup>将体积比从 0.2:1

到 20:1 的  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$  蚀刻液用于蚀刻 GaSb,发现蚀刻速率约在 0.65~0.93 nm/min 范围内。随后,他们将该种蚀刻液用于对其他半导体的蚀刻,发现蚀刻速率相差较大。基于这点首次提出将该种蚀刻液应用于选择性蚀刻。2004 年, Oliver Dier 等人<sup>[11]</sup>采用  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2=2\text{ g}:2\text{ mL}:1\text{ mL}$  的蚀刻液对 GaSb 材料进行蚀刻,蚀刻速率为  $(0.84\pm0.04)\text{ nm}/\text{min}$ 。同时发现该种蚀刻液对 GaSb 材料的蚀刻速率不同,并提出了将该种蚀刻液应用于半导体材料的选择性蚀刻。

2010 年, M. N. KUTTY 等人<sup>[12]</sup>在 20  $^{\circ}\text{C}$  下,采用  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  对 n 型 Te 掺杂的 GaSb(100)进行蚀刻,并测量其蚀刻速率和表面粗糙度。结果发现虽然蚀刻速率很低,仅为  $3.57\times10^{-3}\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ,但是表面形态呈镜面,表面 RMS 粗糙度仅为 2.47 nm。2015 年, RENTERIA<sup>[22]</sup>在研究  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  对 GaSb 与 GaAs 选择性蚀刻的过程中,发现  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  对 GaSb 的蚀刻速率随时间的增加而减少,速率范围为 11.10~2.35 nm/min,蚀刻之后的表面粗糙度为  $(2.6\pm0.8)\text{ nm}$ ,并计算出了 GaSb 与 GaAs 的选择比可高达 143,可应用于 GaSb 与 GaAs 的选择性蚀刻。

由于该种蚀刻液对 GaSb 的蚀刻速率过于缓慢,同时该种蚀刻液对 GaSb 基半导体材料的蚀刻速率不同,国内外主要将该种蚀刻液应用于对 GaSb 基半导体材料的选择性蚀刻。

### 1.2.2 酒石酸蚀刻体系

1995 年和 2008 年, Berishev<sup>[23]</sup>和陈慧娟<sup>[17]</sup>等人均使用  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}$  的酒石酸体系的蚀刻液对 GaSb 进行蚀刻,结果都发现其蚀刻速率几乎为零。和柠檬酸不同,这两个实验说明了酒石酸并不具有氧化 GaSb 的作用。

## 1.3 混酸蚀刻体系

混酸蚀刻体系大多是无机酸与有机酸的相混体系,也有少量是无机酸之间的相混体系。在众多混酸体系中,使用到的无机酸一般有硝酸、盐酸、氢氟酸、磷酸等,有机酸一般有醋酸、酒石酸、柠檬酸等。

### 1.3.1 无机-无机混酸蚀刻体系

富淑青等人<sup>[15]</sup>于 13  $^{\circ}\text{C}$  下用  $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:1:1$  的蚀刻液对 GaSb(111)进行蚀刻,发现对  $(111)_{\text{Ga}}$  的蚀刻速率为 22.3  $\mu\text{m}/\text{min}$ ,对  $(111)_{\text{Sb}}$  的蚀刻速率为 16.0  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。后又发现,  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  用量比发生变化,但对  $\text{GaSb}(111)_{\text{Ga}}$  和  $(111)_{\text{Sb}}$  两面蚀刻的影响相同。随后,国外 KUTTY 等人<sup>[12]</sup>用相同配比的蚀刻液对 n 型 Te 掺杂的 GaSb(100)进行蚀刻,其速率也高达 25.8  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。可以发现,该种蚀刻液的蚀刻速率远高于单一氢氟酸的蚀刻速率,说明  $\text{HNO}_3$  在氢氟酸体系中对于 GaSb 的氧化效果远远大于  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

### 1.3.2 无机-有机混酸蚀刻体系

这类体系的特点大多是为改进某种无机酸蚀刻体系的缺点而加入不同的有机酸。

#### 1.3.2.1 盐酸基蚀刻体系

这类体系中主要以盐酸为主,通过添加有机酸来实现蚀刻效果的改善。

有机酸最常使用的是酒石酸(或酒石酸钠钾)。1986年,Buglass等人<sup>[24]</sup>最先报道了用HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/酒石酸钠钾对GaSb进行湿法蚀刻,开创了在传统蚀刻体系中添加有机酸的先河。他们将Te和Zn掺杂的GaSb(001)放入到蚀刻液中,发现在这种体系中的蚀刻速率为0.1~2 μm/min,最大速率可达2.3 μm/min,且速率可控。此外,得到的蚀刻表面光滑且无坑。

2001年,简贵胄等人<sup>[25]</sup>用HCl:C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=2.5 mol:0.25 mol:0.6 mol对n型Te掺杂的GaSb(100)材料进行蚀刻,发现其表面蚀刻速率约为0.8 μm/min。因为蚀刻速率较低,可以较好地控制蚀刻深度,适用于GaSb单一材料的器件制备。2004年,Oliver Dier等人<sup>[11]</sup>采用C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNaO<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O:HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=15 g:200 mL:160 mL:14 mL蚀刻液对GaSb基材进行蚀刻,结果发现,蚀刻后表面粗糙度约为1.5 nm,蚀刻速率约为(449.5±6.3) nm/min。他们不仅发现该蚀刻的液蚀效果好,而且还首次发现该蚀刻液对InAs与GaSb的高选择比。这说明该种蚀刻液除了可以应用于对GaSb单一材料器件进行蚀刻,还可以应用于多种器件的蚀刻,更具发展意义。

同年,张雄等人<sup>[8]</sup>则使用由酒石酸钾钠、双氧水和盐酸组成的蚀刻液对GaSb进行蚀刻,结果发现,该蚀刻液的可重复性较差,并且在反应开始阶段,表面几乎无变化。针对此种现象,他们提出了自己的解释:表面形貌不好源于表面自然形成的氧化物层。随后,针对表面存在氧化物的问题,开发出了一种新的优化方法。

Zhanqi Gao等人<sup>[26]</sup>首次尝试用全息光刻技术和湿法蚀刻技术来制作二阶布拉格光栅,在湿法蚀刻过程中,所使用的蚀刻液为V(NaKT):V(HCl):V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):V(H<sub>2</sub>O)(1:2:1:10),发现采用该技术可以制得高质量的光栅,拓宽了NaKT:HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O的应用范围,这也为湿法蚀刻开辟了一个新的研究方向。

除酒石酸外,醋酸也被用于HCl基蚀刻体系中。2011年,Rui-Jun Dong等人<sup>[18]</sup>采用HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>OOH=10 mL:1 mL:10 mL对GaSb进行了蚀刻,发现醋酸的添加使得蚀刻表面台壁更加陡峭,台底更加光滑,且蚀刻速率为0.25 μm/min,蚀刻速率随着醋酸浓度的升高而减小。2012年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>用HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:CH<sub>3</sub>COOH=3 mL:1 mL:10 mL在室温下对GaSb(100)进行蚀刻,获得了台面边缘整齐、侧面较陡直的蚀刻表面,且蚀刻速率为3.6 μm/min。

此外发现蚀刻速率随乙酸浓度的增大而减小,当乙酸浓度达到约4.6 mol/L后,蚀刻速率基本保持在0.7 μm/min,蚀刻图形边缘的下切效应大大减轻,且蚀刻表面较为平整。2015年,程雨等人<sup>[27]</sup>为了除去GaSb表面的氧化层,获得平坦无损的光亮表面,尝试使用由V(HCl):V(CH<sub>3</sub>COOH)=5:1的蚀刻液去蚀刻GaSb,发现可以有效减低表面金属阳离子、含S离子和大部分有机物浓度。

从上面可以看出,醋酸无论是在蚀刻效果上,还是在可应用领域上,均没有酒石酸强。因此,后续展开对酒石酸的蚀刻研究比醋酸更有意义。

#### 1.3.2.2 氢氟酸基蚀刻体系

氢氟酸基蚀刻体系同盐酸基蚀刻体系一样,也是与酒石酸、醋酸等多种有机酸一起构成蚀刻体系或为氢氟酸-有机酸蚀刻体系。

1988年,等人<sup>[15]</sup>用V(HF):V(KMnO<sub>4</sub>):V(HAc)=1:1:1蚀刻液对GaSb(111)单晶进行蚀刻,蚀刻速率为(0.07±0.01) μm/s。1997年,Costa等人<sup>[9]</sup>采用相同组成和配比的蚀刻液蚀刻了由液体包封的切克劳斯基技术生长的GaSb,Te和Cd/Te掺杂的GaSb经蚀刻后生长条纹清晰可见,在未掺杂和Al掺杂的GaSb生长条纹非常浅。根据该实验现象,Costa等人提出该种蚀刻液可以用来高效地揭露Te掺杂的GaSb的生长条纹。同年,Nishinag等人<sup>[28]</sup>对微重力下通过梯度冷冻技术生长的Te掺杂GaSb进行了蚀刻研究,他们也采用了V(HF):V(KMnO<sub>4</sub>):V(HAc)=1:1:1的氢氟酸基蚀刻体系,对GaSb(110)进行化学抛光和蚀刻,发现可以清晰地揭示GaSb的生长情况。可以看出,国内外对该种蚀刻液研究放在揭示蚀刻后GaSb晶体内部结构上。

除了醋酸的作用外,也可添加酒石酸来改善氢氟酸基蚀刻体系的蚀刻效果。1995年,Berishev等人<sup>[23]</sup>用氢氟酸体系对镜面抛光后的Te掺杂GaSb(100)进行蚀刻,他们配制了C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0.7 mol:(2.0、2.5、3.0) mol三种蚀刻液,向其中依次加入2、2.5、3 mol氢氟酸,蚀刻速率逐渐增加,且在20~35 μm/min范围内;不加酒石酸时,蚀刻速率在0.4~0.6 μm/min范围内<sup>[10]</sup>。可见,酒石酸的加入对蚀刻速率的加快作用显著。

2001年简贵胄等人<sup>[25]</sup>用HF:C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 mol:0.25 mol:0.6 mol对GaSb进行蚀刻,蚀刻速率可达2.5 μm/min。后将此蚀刻液稀释后,反应速率大大降低,这样有利于在器件工艺中进行精确控制。同时,还发现该蚀刻液对AlGaSb的蚀刻速率与其Al含量之间呈抛物线关系,随后提出了可通过控制Al含量,来选择性地对GaSb和AlGaSb进行蚀刻。

2005年,洪婷等人<sup>[29]</sup>采用V(HF):V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):V(NaKT):V(H<sub>2</sub>O)=1:0.3:2:96.7对n型Te掺杂GaSb(100)进行蚀刻,蚀刻速率基本保持在0.55 μm/min,

蚀刻表面保持平整光滑,如果蚀刻时间较长时,钻蚀现象比较明显,同时蚀刻边缘比较毛糙。此外,以  $V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{NaKT}):V(\text{H}_2\text{O})=5:1.5:10:8$  3.5 为标准蚀刻液,其蚀刻速率约为  $3\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ,分别稀释了 2、4、6、8 和 10 倍后,随着溶液稀释比的增加,蚀刻速率下降先快后慢,当稀释比达到 6 以上时,蚀刻速率的变化很小。

2008 年,陈慧娟等人<sup>[17]</sup>研究了不同蚀刻体系对 InAs/GaSb 超晶格材料的蚀刻,研究发现由氢氟酸、双氧水、酒石酸构成的氢氟酸体系,对 GaSb/InAs 外延片蚀刻后的台面线条精确度、侧面很平滑,垂直度较好,且下切效应较轻,蚀刻速度适中。在该蚀刻体系中不含 HF 时,蚀刻速率几乎为零,随着 HF 的增加而增加,其蚀刻速度从  $0.2\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  增加到  $0.45\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。这说明酒石酸钾的加入只改善了蚀刻表面,本身没有蚀刻能力。

2013 年,田超群等人<sup>[20]</sup>用  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}=2.5\text{ mL}:2.5\text{ mL}:2.5\text{ g}:250\text{ mL}$  蚀刻 GaSb 材料,蚀刻表面很光滑,蚀刻速率约为  $0.36\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。后又将蚀刻后 GaSb 的表面形貌与只用氢氟酸和双氧水构成的蚀刻液蚀刻的表面形貌对比,发现酒石酸的添加使得表面更加光滑。2014 年,姚官生等人<sup>[30]</sup>首次尝试了用氢氟酸与酒石酸组成的蚀刻液,来消除干法刻蚀 InAs/GaSb 后带来的刻蚀损伤,发现蚀刻后的表面仍然较粗糙,说明该种蚀刻液不适合去除干法蚀刻带来的损伤。

2016 年, Ella Wassweiler 等人<sup>[31]</sup>同样使用由酒石酸、氢氟酸和双氧水组成的蚀刻液对 GaSb 进行化学蚀刻,他们在研究各化学成分在 GaSb 蚀刻中的作用时发现,随着酒石酸含量的增加,蚀刻速率呈线性增加。随后,通过优化该种蚀刻液的配比,发现配比为  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}=5\text{ mL}:30\text{ mL}:4.8\text{ mL}:48\text{ mL}$  可以显著降低 GaSb 对波长为  $4\text{ }\mu\text{m}$  的反射率,从而提高 GaSb 器件的效率。

在氢氟酸体系中,常向氢氟酸中添加酒石酸来改善蚀刻效果,而在蚀刻后揭示 GaSb 的晶体结构时,往往在氢氟酸体系中加入醋酸,这是因为该两种成分在蚀刻液中的作用不同所致。酒石酸可以与铟的氧化物反应,来达到改善蚀刻效果的目的。醋酸多用做缓冲剂,从而降低蚀刻速率。值得注意的是,柠檬酸的作用与酒石酸的作用相同,但对 HF 中加入柠檬酸来改善蚀刻效果的报道却没有。日后,可研究在氢氟酸中加入柠檬酸后,其对 GaSb 的蚀刻效果。

### 1.3.2.3 硝酸基蚀刻体系

E. M. Costa 等人<sup>[9]</sup>为了获取 Al、Te、Cd 和 Te/Cd 掺杂 GaSb 中的结构缺陷,用  $V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{CH}_3\text{COOH})=2:1:1$  (体积分数为 40% 水稀释) 蚀刻 GaSb,蚀刻速率非常高,同时蚀刻后的表面十分粗糙,并且在 GaSb 的 Ga(111) 晶面上形成了三角形的蚀刻坑。之后又尝试采用  $V(0.1\text{ mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2):$

$V(\text{HNO}_3):V(\text{CH}_3\text{COOH})=1:2:2$  蚀刻 GaSb,发现该蚀刻剂可以揭示 Te 掺杂 GaSb 的(110)表面条纹。最后指出,  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}$  不适合揭露 GaSb 的结构缺陷,相反,第二种蚀刻液可以用来揭示各低指数晶面的结构缺陷。

来自日本的研究人员<sup>[32]</sup>对(100)取向的非掺杂 GaSb 衬底进行了化学蚀刻研究,用  $V(\text{CH}_3\text{COOH}):V(\text{HNO}_3):V(\text{HF})=40:18:2$  进行蚀刻,蚀刻后 GaSb 表面没有凹坑划痕,蚀刻速率约为  $0.12\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$ ,且蚀刻速率几乎恒定。随后,又使用  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  组成的蚀刻液对蚀刻后的表面进行处理,发现处理后的 GaSb 可以在 GaSb 基板上重复性地获得优异的 GaSb 薄膜,拓宽了湿法蚀刻的应用。2009 年, Chen Xiaofeng 等人<sup>[33]</sup>使用  $V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{CH}_3\text{COOH})=9:1:20$  的蚀刻液去蚀刻 Mn 掺杂的 GaSb,从而揭示 GaSb 的生长情况。由  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  组成的蚀刻液常用于揭露 GaSb 的晶体结构。Plaza 等人<sup>[34]</sup>用  $V(\text{CH}_3\text{COOH}):V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:5:9:10$  的蚀刻液去蚀刻抛光后的 Er 和 Nd 掺杂的 GaSb,首次获得了处理完后由稀土掺杂的 GaSb 的表面和电学性质。

在硝酸基的蚀刻体系常用  $\text{HNO}_3$  与  $\text{HF}$  的组合。目前,该蚀刻液的研究多放在研究 GaSb 晶体缺陷上,其对 GaSb 湿法蚀刻的研究却很少,但该组合蚀刻液对 GaSb 的蚀刻速率远远大于单一由硝酸或者氢氟酸构成的蚀刻液的蚀刻速率。因此,后续可以尝试在该种蚀刻液中添加不同的有机酸,来改善其蚀刻后的表面形貌,从而开发出一种高效的蚀刻液。

### 1.3.2.4 磷酸基蚀刻体系

磷酸基蚀刻体系优点众多,主要限制在蚀刻速率,研究人员希望通过加入有机酸来进一步提升其表面形貌及蚀刻速率。

2012 年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}=1\text{ mL}:1\text{ mL}:2\text{ g}:10\text{ mL}$  蚀刻 GaSb 材料 90 s,蚀刻速率略有提升,表面形态比只添加磷酸的蚀刻体系明显改善,但台面侧壁仍然非常粗糙。另外,作者发现磷酸基蚀刻体系对 GaSb 材料(100)面的蚀刻速率远大于(010)、(001)面,表明这种蚀刻体系具有良好的晶向蚀刻选择性,对台面蚀刻具有重要意义。

2013 年,于子阳等人<sup>[35]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=2\text{ mL}:1\text{ g}:5\text{ mL}:400\text{ mL}$  蚀刻 GaSb 台面 2 min 后,测得台阶高度为 189 nm,表面粗糙度达 46 nm,蚀刻速率约为  $95\text{ nm}/\text{min}$ 。2014 年,张利学等人<sup>[36]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=10\text{ mL}:10\text{ mL}:20\text{ mL}:200\text{ mL}$  蚀刻液蚀刻 GaSb 材料的蚀刻速率为  $0.5\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ,蚀刻后发现台面表面平整,侧壁光滑,表面漏电流小。作者最终给出的蚀刻体系是在多次实验下确定的,便于控制蚀刻深度和台面形貌,其中蚀刻液配比对于磷酸基蚀刻体系具有重要的

参考意义。同年,姚官生等人<sup>[30]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 10 \text{ mL} : 10 \text{ mL} : 20 \text{ mL} : 200 \text{ mL}$  蚀刻液蚀刻 GaSb 台面,蚀刻速率可达  $0.2 \sim 0.4 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ ,发现对台面的蚀刻起始位置具有一定的可控性,此发现可用于修复由干法蚀刻(如 ICP 法)对 GaSb 台面材料造成的损伤。

2015 年,HAO Hong-Yue 等人<sup>[37]</sup>用  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.75 \text{ g} : 1 \text{ mL} : 0.6 \text{ mL} : 2 \text{ mL}$  蚀刻 GaSb 材料,蚀刻速率约为  $200 \text{ nm}/\text{min}$ ,表面光滑平整。同年,A. Kowalewski 等人<sup>[38]</sup>也用由磷酸、柠檬酸、双氧水和水构成的蚀刻液蚀刻 GaSb 基材料 InAs/GaSb,在改变该蚀刻液成分配比时,发现柠檬酸可以减慢蚀刻速率并降低表面粗糙度,柠檬酸的添加确实可以改善蚀刻液的蚀刻效果。

磷酸基蚀刻体系除添加柠檬酸外,还可以添加酒石酸来改善蚀刻效果。1999 年,D. K. Johnstone 等人<sup>[39]</sup>采用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL} : 1 \text{ mL} : 0.4 \text{ g} : 350 \text{ mL}$  蚀刻 GaSb 台面时,发现加入酒石酸会使台面表面更加平整。2012 年,Seungyong Jung 等人<sup>[13]</sup>采用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : \text{H}_2\text{O} = 30 \text{ mL} : 30 \text{ mL} : 5 \text{ g} : 90 \text{ mL}$  对 GaSb 材料的蚀刻速率可达到  $16.6 \text{ nm}/\text{min}$ ,且对材料中 Al 含量小于 30% 的蚀刻层有较快的蚀刻速率。

2012 年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>采用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL} : 1 \text{ mL} : 2 \text{ g} : 10 \text{ mL}$  蚀刻 GaSb 材料 2 min,蚀刻速率大于  $0.25 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ ,表面形态相比于只添加磷酸的蚀刻体系明显改善,但台面侧壁出现了钻蚀现象,可能是因为酒石酸相对过量,磷酸与酒石酸比例失调所致。2013 年,田超群等人<sup>[20]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL} : 1 \text{ mL} : 0.3 \text{ g} : 10 \text{ mL}$  蚀刻液蚀刻 GaSb 台面,发现蚀刻后,台面形貌良好,侧壁几乎垂直,且蚀刻表面平整度高,蚀刻速率约为  $0.71 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$  且速率可控。2017 年,张昕等人<sup>[40]</sup>用  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 : \text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mL} : 1 \text{ mL} : 0.6 \text{ g} : 10 \text{ mL}$  蚀刻 GaSb 的蚀刻表面平整光滑,蚀刻速率约为  $0.62 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ ,最终将酒石酸的添加量定为  $0.6 \text{ g}$ ,为探究酒石酸在磷酸基蚀刻体系中的最佳添加量确定了范围,具有重要意义。

磷酸体系蚀刻液与盐酸和氢氟酸相比,该蚀刻液的蚀刻速率偏慢,并且蚀刻后表面粗糙。因为磷酸体系的速率较慢,具有蚀刻可控的优点。由于磷酸体系具有蚀刻均匀性较好、蚀刻后台面平整、下切效应小等优点,使得磷酸体系被广泛研究,但其蚀刻速率较慢,不适于发展高效的蚀刻液。

## 1.4 其他蚀刻体系

### 1.4.1 碱性蚀刻体系

相比于酸性蚀刻体系,国内外在碱性蚀刻体系的

研究工作与报道都很少。这是因为较低的蚀刻速率限制了碱性蚀刻体系的应用,但其在对不同材料的选择性蚀刻方面展现出了巨大的前景,又被人们所关注。

1986 年,Buglass 等人<sup>[24]</sup>首先尝试了用 KOH 和  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  两种碱性蚀刻液对 GaSb 进行蚀刻,结果发现,蚀刻后的表面为由  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  组成的黄色薄膜。1992 年,Kanji 等人<sup>[41]</sup>用  $\text{NH}_4\text{OH}$  对 GaSb 和 AlGaSb 进行蚀刻,发现 GaSb 和 AlGaSb 的蚀刻深度与蚀刻时间呈线性关系。2015 年,RENTERIA 等人<sup>[22]</sup>用  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  对晶向为(100)的 GaSb 进行了蚀刻,发现  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  对 GaSb 的蚀刻速率随蚀刻时间的增加从  $0.71 \text{ nm}/\text{min}$  降至  $0.13 \text{ nm}/\text{min}$ ,并且蚀刻后的材料表面比只用  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$  蚀刻后的材料表面更光滑,表面粗糙度为  $(0.9 \pm 0.2) \text{ nm}$ 。随后首次发现  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  蚀刻的选择性比  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  高,可代替  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}$  来对半导体材料进行选择性蚀刻。

2015 年,Dongwan Seo 等人<sup>[14]</sup>用  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  碱性蚀刻液对 GaSb(100)进行蚀刻,发现  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  碱性蚀刻液表现出与盐酸和氢氟酸等酸性体系不同的特性。碱性条件下,蚀刻速率随  $\text{H}_2\text{O}$  比例的增大而增大,但随  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加而降低。后单独用  $\text{NH}_4\text{OH}$  对 GaSb 进行蚀刻,蚀刻速率为  $(28.4 \pm 1.8) \text{ nm}/\text{min}$ ,针对碱性条件下出现的不同于酸性条件下的蚀刻特性,他们首次提出了 GaSb 碱性条件下的蚀刻机制,成功地解释了出现该现象的原因。

### 1.4.2 盐酸/氯化亚铜蚀刻体系

1994 年,Godines 等人<sup>[42]</sup>用  $\text{HCl} : \text{CuCl} = 40 \text{ mL} : 4 \text{ g}$  对 GaSb 进行蚀刻,温度控制在  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ,发现可以容易地用光学反射图测出蚀刻后 GaSb 的晶体取向。该方法与之前的方法相比,可以更加安全、便宜和有效地获得 GaSb 的晶体取向。

### 1.4.3 溴甲醇蚀刻体系

使用溴甲醇对台面进行蚀刻是最早蚀刻台面的办法,它的方程可以表示为<sup>[43]</sup>:



1985 年,Mitsuru Kodama 等人<sup>[32]</sup>首次尝试采用 2% 溴甲醇溶液对 GaSb 衬底进行蚀刻,蚀刻速率约为  $0.05 \text{ } \mu\text{m}/\text{s}$ ,蚀刻后表面出现小坑和条纹,并指出该蚀刻液并不适用于 GaSb 基板的制备。

### 1.4.4 氢溴酸基蚀刻体系

2017 年,Lecchenko 等人<sup>[44-45]</sup>用  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  蚀刻体系对 GaSb 进行蚀刻,发现蚀刻后表面形貌较好,有机酸的加入使蚀刻速率由  $1.5 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$  增加至  $8.4 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ 。针对多种锑化物、铜化物,得到了随蚀刻体系配比不同各半导体材料的蚀刻速率分布图,该图可用于 InAs、InSb、GaAs 和 GaSb 半导体材料抛光蚀刻液的配比进行优化。



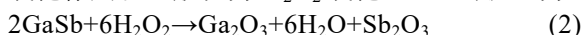
## 2 蚀刻组分的作用

一般可用于 GaSb 蚀刻的蚀刻液主要由氧化剂 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{KMnO}_4$ )、络合剂 (或溶解剂) (酒石酸、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、柠檬酸等)、缓冲剂 (或稀释剂) ( $\text{HAC}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等) 所组成。

### 2.1 氧化剂

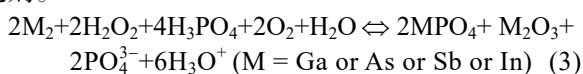
#### 2.1.1 过氧化氢

传统认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在对 III-V 半导体材料的蚀刻过程中起氧化作用。一般认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化 GaSb 的机理为:



在不同的蚀刻体系下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  不一定只氧化 GaSb, 还有可能氧化  $\text{SbCl}_3$  生成  $\text{SbCl}_5$ , 或者在不同体系中, 会与蚀刻液中的强酸共同蚀刻 GaSb。而 Buglass 等人<sup>[18]</sup>认为在盐酸基蚀刻体系中, 当氧化剂与络合剂的浓度都较低时, 反应速率受限于氧化反应速率,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的微量变化就可引起反应速率的剧烈变化。

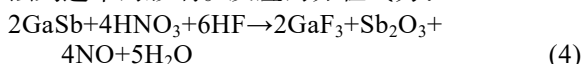
然而在磷酸基蚀刻体系中, M. N. KUTTY 等人<sup>[12]</sup>认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  会氧化 GaSb 与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  生成的  $\text{Sb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  为  $\text{Sb}_2(\text{HPO}_4)_5$  和  $\text{Sb}_3(\text{PO}_4)_5$ 。而 HAO Hong-Yue 等人<sup>[37]</sup>认为会发生反应 (3), 并认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  是反应过程中的氧化剂。



2014 年, 张利学等人<sup>[36]</sup>在磷酸基蚀刻体系中加入柠檬酸, 发现随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加, 蚀刻速率逐渐上升, 表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  起到了促进 GaSb 与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  进行化学反应的氧化作用。2015 年, Dongwan Seo 等人<sup>[14]</sup>认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  在对 GaSb(100) 的蚀刻中并不是起到传统的氧化剂的作用, 他们发现用  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  氧化 GaSb, 氧化物的厚度随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  的增加而减小, 同时发现  $\text{H}_2\text{O}_2$  能有效地抑制 GaSb 表面的氧化, 最后认为  $\text{H}_2\text{O}_2$  充当 GaSb 上的表面氧化抑制剂,  $\text{H}_2\text{O}$  是氧化 GaSb 的表面氧化剂。

#### 2.1.2 硝酸

$\text{HNO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用相同, 通常作为氧化剂。1990 年, 富淑青等人<sup>[15]</sup>研究了  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  比例对 GaSb(111) 晶片蚀刻速率的影响。反应的方程式为:

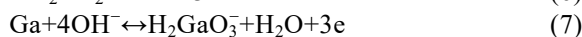


随着  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  比例的增大, 蚀刻速率增大, 在  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  为 3:2 时, 蚀刻速率最大; 当  $\text{HNO}_3/\text{HF} < 2/3$  时, 蚀刻决速步为  $\text{HNO}_3$  的供给, 即由  $\text{Sb}^{5-}$  被氧化成  $\text{Sb}^{3-}$  的速率来控制。

#### 2.1.3 $\text{NH}_4\text{OH}$

Dongwan Seo 等人<sup>[14]</sup>认为  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$  组成的碱性蚀刻体系中, 会发生反应 (6)、(7), 认为 GaSb

在碱性条件下被  $\text{OH}^-$  局部蚀刻, 可推断此时的  $\text{OH}^-$  起到了一个弱的氧化性离子的作用。而当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量增加时,  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的 pH 从 11.58 (1/0.001/10) 降至 9.09 (1/10/10), 说明  $\text{OH}^-$  的浓度下降, 从而使蚀刻速率降低, 更加反映出了  $\text{OH}^-$  的氧化作用。同时, 在碱性体系中, 表面氧化是蚀刻决速步, 在这种条件下添加氧化剂 (如  $\text{H}_2\text{O}$ ) 会增加 GaSb 的蚀刻速率。



### 2.2 络合剂或溶解剂

在蚀刻过程中, 会产生难溶性氧化物, 从而阻止蚀刻反应的进行, 降低反应速率, 还会使得蚀刻表面由于氧化物的堆积而变得十分粗糙。通常生成的不溶性氧化物为不溶于酸碱的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , 为了溶解这些锑化物, 必须使用合适的络合剂, 如  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、酒石酸和柠檬酸等。同时这些络合剂大多不会干扰锑的溶解, 而只会溶解锑化物<sup>[50]</sup>。因此络合剂的选择是锑化物湿法蚀刻中最关键的问题。

#### 2.2.1 盐酸

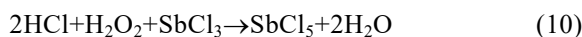
通常认为  $\text{HCl}$  不对 GaSb 起氧化作用, 而是起到络合溶解氧化物的作用, 同时在使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂时, 由于其可以创造酸性环境, 使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化性增强, 使得反应速率加快。国内外在研究如何去除 GaSb 表面氧化物时, 发现由盐酸组成的蚀刻液可以使表面的 Ga 和 Sb 的氧化物大大减少, 这说明  $\text{HCl}$  可以溶解反应生成的氧化物, 在蚀刻液中添加此成分, 可大大改善蚀刻的效果<sup>[46-48]</sup>。富淑青等人<sup>[15]</sup>认为会发生如下的反应:



Buglass 等人<sup>[24]</sup>提出当盐酸浓度过低时, 生成的氧化物不能完全被溶解, 会阻碍反应继续进行, 盐酸浓度为 0.2 mol/L 时, 蚀刻速率最大。KUTTY 等人<sup>[12]</sup>却认为  $\text{HCl}$  的作用是与 GaSb 材料反应, 并没有起到溶解生成的氧化物的作用。据此, 他们提出了  $\text{HCl}$  与 GaSb 反应的机理:



反应 (9) 中会生成  $\text{GaCl}_3$  和难溶性的  $\text{SbCl}_3$ , 同时  $\text{GaCl}_3$  不会被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化。在强氧化性的环境下,  $\text{Sb}^{3+}$  会继续被氧化。  $\text{SbCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  将会发生以下化学反应:



$\text{SbCl}_5$  和  $\text{H}_2\text{O}$  将会生成难溶性的  $\text{SbO}(\text{OH})_3$  或  $\text{SbO}(\text{OH})_2$ , 但它们可溶于有机络合酸如柠檬酸中, 则会使蚀刻后的表面变得光滑。

#### 2.2.2 氢氟酸

一般认为  $\text{HF}$  也和  $\text{HCl}$  一样, 起到络合溶解氧化物的作用。2001 年, 简贵胃等人<sup>[25]</sup>用  $V(\text{HF})$ :  $V(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ :  $V(\text{H}_2\text{O}_2)$ =4:1:1 蚀刻液对 GaSb/AlGaAsSb



蚀刻时,发现升高氢氟酸的体积比,会显著地降低蚀刻速率。这可能说明 HF 在此蚀刻液中起不到氧化作用,而只起到一个络合作用而已。

1990年,富淑青等人<sup>[15]</sup>研究了  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  的比例对 GaSb(111)晶片蚀刻速率的影响,当  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  为 2/3 时,反应速率最大;当  $\text{HNO}_3/\text{HF}>2/3$  时,由于 HF 不足,使反应进行得不完全,蚀刻速率下降。蚀刻速率由  $\text{Ga}^{3+}$  在 HF 中的溶解进行控制,不依赖于氧化剂  $\text{HNO}_3$  浓度。

1995年,Berishev 等人<sup>[23]</sup>保持  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度不变,改变 HF 的浓度进行蚀刻研究,发现在 HF 浓度低于 1.5 mol/L 时,反应后材料表面呈镜面状,蚀刻速率主要受 HF 浓度的限制;当 HF 浓度大于 1.5 mol/L 时, GaSb 表面变黑,氧化物去除速率反而小于氧化物生成速率,说明 HF 的络合溶解速率与 HF 和氧化剂的相对比例有关。

1996年,曹阳等人<sup>[49]</sup>发现在  $\text{HNO}_3$  中添加 HF 后,可以去除 GaSb 表面的氧化层,使得对 GaSb 的激光蚀刻能够顺利地进行。随后明确指出在半导体 GaSb 表面易生成难溶的氧化膜,难溶物的主要成分在一般溶液中是氧化铟。在盐酸中添加了酒石酸或柠檬酸,以及在硝酸中添加了氢氟酸,由于这些添加物对氧化铟有络合作用,因而能加速铟化铟表面的清洗和刻蚀。

2010年,M. N. KUTTY 等人<sup>[12]</sup>先用  $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$  蚀刻液去除氧化 GaSb,发现速率仅为  $0.6\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ,而后调整为  $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}):V(\text{HF})=1:1:1$  后,速率增加为  $25.8\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。这说明单一使用强氧化剂  $\text{HNO}_3$  氧化 GaSb,会因为缺乏表面氧化物溶解过程而使反应变缓,甚至趋于停止,而加入 HF 去溶解氧化物后,使得反应速率增加。相反,2008年,陈慧娟等人<sup>[15]</sup>提出了不同的看法,他们发现酒石酸/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$  蚀刻体系中没有 HF 时,蚀刻速率几乎为 0;一旦加入 HF,则马上出现蚀刻速率,且蚀刻速率随 HF 的增加而加快;当 HF 超过一定浓度时,蚀刻速率保持不变。据此,陈慧娟等人认为 HF 在此反应中起催化作用。

### 2.2.3 磷酸

磷酸的作用与络合剂类似,为了使生成的氧化物溶解,磷酸可在氧化剂的作用下直接与其反应,生成磷酸盐等可脱落或被进一步溶解的物质。

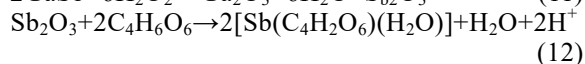
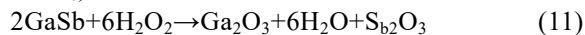
M. N. KUTTY 等人<sup>[12]</sup>在系统研究磷酸蚀刻体系后,认为磷酸在蚀刻台面时,首先生成了  $\text{Sb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  和  $\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  被进一步氧化,生成  $\text{Sb}_2(\text{HPO}_4)_5$  和  $\text{Sb}_3(\text{PO}_4)_5$ ,两种物质高度不溶,会造成蚀刻表面粗糙度增加。 $\text{Ga}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  保留了下来,不会跟氧化剂进一步反应。

磷酸本身黏性大,较难扩散,蚀刻速率主要由  $\text{H}_2\text{O}_2$  的扩散速度决定。若磷酸浓度过大,会阻碍过氧化氢的扩散,造成表面蚀刻粗糙。选择合适的磷酸/

氧化剂配比并加入适当的有机酸可以改善这一现象。

### 2.2.4 酒石酸

1986年,Buglass 等人<sup>[24]</sup>在研究由  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  与 NaKT (酒石酸钾钠)组成的蚀刻液的蚀刻机理时发现:氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  首先将 GaSb 氧化成  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,随后酒石酸与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  络合生成可溶性的  $\text{Sb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)$  络合物,其反应的机理如下:



2008年,陈慧娟等人<sup>[17]</sup>认为在氢氟酸、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、酒石酸构成的氢氟酸基蚀刻液中, $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,酒石酸为络合剂,水为稀释成分,HF 为催化剂。浸在蚀刻液中的材料表面先被氧化剂氧化,再被络合物溶解。2013年,田超群等人<sup>[20]</sup>发现氢氟酸系加入酒石酸后对 GaSb 材料有较好的蚀刻效果,蚀刻速率稳定,适当调整蚀刻液组分可以调控蚀刻速率,蚀刻后形貌良好,材料表面平整光滑,说明在该蚀刻液中,酒石酸可能起络合溶解氧化物、缓冲保护的作用。

### 2.2.5 柠檬酸

柠檬酸的作用与酒石酸相同,络合溶解反应过程中的氧化物,从而使反应顺利进行。同时,由于难溶氧化物的去除,使得反应后的材料表面更加光滑,蚀刻表面粗糙度下降。2015年,HAO Hong-Yue 等人<sup>[37]</sup>研究了柠檬酸在磷酸基蚀刻体系中的作用,发现只增加柠檬酸含量,不仅使蚀刻速率加快,而且蚀刻后的表面粗糙度下降。

## 2.3 缓冲剂或稀释剂

### 2.3.1 醋酸

$\text{CH}_3\text{COOH}$  为弱酸,一般认为其起缓冲、保护的作用。2012年,董瑞君等人<sup>[6]</sup>对比了  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$  蚀刻液与  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  蚀刻液的蚀刻效果,发现加入  $\text{CH}_3\text{COOH}$  后,蚀刻效果明显改善,台面边缘整齐,侧面较陡直,蚀刻速率更快。但随着  $\text{CH}_3\text{COOH}$  含量的增加,虽然蚀刻速率会不断下降,但是蚀刻表面形貌比较平整。2011年,Rui-jun Dong 等人<sup>[18]</sup>也用此蚀刻液蚀刻 GaSb,发现  $\text{CH}_3\text{COOH}$  同样有缓冲保护的作用,可使蚀刻表面变得平整,蚀刻速率变化不大。

### 2.3.2 $\text{H}_2\text{O}$

通常认为水在各蚀刻体系中起稀释剂的作用,通过调整体系中水的含量调整各种成分的浓度,以达到蚀刻速率可控的目的。

## 3 结语

GaSb 半导体材料在不同蚀刻体系中的蚀刻速率、蚀刻后材料的表面性质(主要是表面粗糙度)、

晶面取向、择优溶解等有很大的区别。为了达到预期蚀刻效果,必须仔细地选择反应体系及配比。近年来,无机酸加有机酸体系成为大家普遍开始研究的蚀刻体系。普遍认为可用于 GaSb 化学蚀刻液中的氧化剂主要有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ , 络合剂(或溶解剂)有酒石酸、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、柠檬酸等,缓冲剂(或稀释剂)有  $\text{HAC}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等。目前存在的问题是蚀刻速率可调性不强,且形貌质量参差不齐,最大的问题在于研究思路不明确,且没有一条可以持续研究的道路,梯度实验范围太广,不具有很强的规律性。在众多蚀刻体系中,用氢氟酸与有机酸混酸体系的研究与报道比较多,可见单一氢氟酸体系的蚀刻效果并不理想;比较看好的是磷酸体系,磷酸蚀刻体系完成后,表面形貌普遍比较平整光滑,最大的问题在于蚀刻速率太慢。另外,无机混酸体系加有机酸体系也在尝试中,例如硝酸混盐酸,再加酒石酸或者柠檬酸,既可以加快速率又可以调整表面形貌,以期能将两者的优点结合起来。另一种思路是将一开始用于蚀刻的溴加入混酸中,再加入有机酸,这几种蚀刻体系所得到的蚀刻表面形貌都较好,而蚀刻速率有待进一步探究。

#### 参考文献:

- [1] 程雨, 刘京明, 刘彤, 等. 不同晶向 GaSb 晶片表面化学组分及形貌分析[J]. 半导体光电, 2015, 36(6): 922-924.  
CHENG Yu, LIU Jing-ming, LIU Tong, et al. Analysis on chemical constituents and surface morphology of the gallium antimonide wafers with different crystal orientations[J]. Semiconductor optoelectronics, 2015, 36(6): 922-924.
- [2] 郭宝增. GaSb 材料特性、制备及应用[J]. 半导体光电, 1999, 20(2): 73-78.  
GUO Bao-zeng. GaSb material Properties, preparation and applications of GaSb[J]. Semiconductor optoelectronics, 1999, 20(2): 73-78.
- [3] 唐田. 砷化物激光器、探测器 MBE 生长与物理研究[D]. 上海: 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 2005.  
TANG Tian. Study on MBE growth and physics of antimonide laser and detector materials[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Microsystems and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [4] 谢圣文, 杨成奥, 黄书山, 等.  $2\ \mu\text{m}$  GaSb 基大功率半导体激光器研究进展[J]. 红外与激光工程, 2018, 3(5): 56.  
XIE Sheng-wen, YANG Cheng-ao, HUANG Shu-shan, et al. Research progress of  $2\ \mu\text{m}$  GaSb-based high power semiconductor laser[J]. Infrared and laser engineering, 2018, 3(5): 56.
- [5] 张冬燕, 王戎瑞. 高功率中红外激光器的进展[J]. 激光与红外, 2011, 41(5): 487-491.  
ZHANG Dong-yan, WANG Rong-rui. Progress on mid-infrared lasers[J]. Laser and infrared, 2011, 41(5): 487-491.
- [6] 董瑞君. GaSb 基化合物半导体激光器器件蚀刻工艺研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2012.  
DONG Rui-jun. Study of the etching technology for GaSb-based laser[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012.
- [7] 刘盛, 张永刚. 砷化物激光器的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(11): 7-11.  
LIU Sheng, ZHANG Yong-gang. Development of research on antimonide laser[J]. Materials review, 2007, 21(11): 7-11.
- [8] 张雄. 中红外波段砷化物激光器、探测器器件与物理研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海微系统与信息技术研究所), 2004.  
ZHANG Xiong. Investigation of devices and physics for antimonide lasers and photodiodes and mid-infrared[D]. Shanghai: Chinese Academy of Sciences Graduate School (Shanghai Institute of Microsystems and Information Technology), 2004.
- [9] COSTA E M, B. A. DEDAVID, MÜLLER A. Investigations of structural defects by etching of GaSb grown by the liquid-encapsulated Czochralski technique[J]. Materials science & engineering B, 1997, 44(1-3): 208-212.
- [10] SONG L, DEGROOTE S, CHOI K H, et al. Release of epitaxial layers grown on InAs substrates[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2003, 6(2): 213.
- [11] DIER O, LIN C, GRAU M, et al. Selective and non-selective wet-chemical etchants for GaSb-based materials[J]. Semiconductor science & technology, 2004, 19(11): 1250-1253.
- [12] KUTTY M N, PLIS E, KHOSHAKHLAGHA, et al. Study of surface treatments on InAs/GaSb superlattice LWIR detectors[J]. Journal of electronic materials, 2010, 39(10): 2203-2209.
- [13] JUNG S, KIPSHIDZE G, LIANG R, et al. GaSb-based mid-infrared single lateral mode lasers fabricated by selective wet etching technique with an etch stop layer[J]. Journal of electronic materials, 2012, 41(5): 899-904.
- [14] SEO D, NA J, LEE S, et al. Behavior of a GaSb(100) surface in the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wet-etching solutions[J]. Journal of physical chemistry C, 2015, 119(44): 151022142332008.
- [15] 富淑清, 张传平, 吴光恒, 等. GaSb 单晶的化学蚀刻[J]. 人工晶体学报, 1988(Z1): 198.  
Fu Shu-qing, ZHANG Chuan-ping, WU Guang-heng, et al. Chemical etch of GaSb single crystals[J]. Journal of synthetic crystal, 1988(Z1): 198.
- [16] 富淑青, 张传平, 吴光恒, 等. GaSb 晶片低指数面的化学蚀刻[J]. 人工晶体学报, 1992(3): 299-303.  
FU Shu-qing, ZHANG Chuan-ping, WU Guang-heng, et al. Chemical etching on the low-index faces of GaSb wa-

- fers[J]. Journal of synthetic crystals, 1992(3): 299-303.
- [17] 陈慧娟, 郭杰, 丁嘉欣, 等. InAs/GaSb 超晶格红外探测器台面湿法蚀刻研究[J]. 微纳电子技术, 2008, 45(5): 298-301.
- CHEN Hui-juan, GUO Jie, DING Jia-xin, et al. Study of mesa etching for a InAs/GaSb superlattice infrared detector[J]. Microelectronic technology, 2008, 45(5): 298-301.
- [18] DONG Rui-jun, LIU Guo-jun, LI Te, et al. Study of mesa chemical etching for GaSb[C]//Proceedings of the 1st international conference on frontiers of laser processing (ICFL). Changchun: [s. n. ], 2011.
- [19] YOU M, SUN Q, LI S, et al. Study on HCl system wet-etching process of GaSb-based materials[C]//International conference on machinery, materials and information technology applications. Singapore: Advanced materials research, 2017.
- [20] 田超群, 魏冬寒, 刘磊, 等. 中红外半导体激光器 GaSb 基材料的刻蚀研究[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(12): 3363-3366.
- TIAN Chao-qun, WEI Dong-han, LIU Lei, et al. Etching of GaSb-based materials of mid-infrared semiconductor laser[J]. Infrared and laser engineering, 2013, 42(12): 3363-3366.
- [21] ZAZO L J G, MONTOJO M T, CASTANO J L, et al. Chemical cleaning of GaSb(100) surfaces[J]. Journal of the electrochemical society, 1989, 136(5): 1480-1484.
- [22] RENTERIA E J, MUNIZ A J, ADDAMANE S J, et al. Isolating GaSb membranes grown metamorphically on GaAs substrates using highly selective substrate removal etch processes[J]. Journal of electronic materials, 2015, 44(5): 1327-1331.
- [23] BERISHEV I E, ANDA F D, MINSHOURNYI V A, et al.  $\text{H}_2\text{O}_2\text{:HF:C}_4\text{O}_6\text{H}_6$ (tartaric acid): $\text{H}_2\text{O}$  etching system for chemical polishing of GaSb[J]. Chem inform, 1996, 27(4): 200.
- [24] BUGLASS J G, MCLEAN T D, PARKER D G. A controllable etchant for fabrication of GaSb devices. [J]. Chem inform, 1987, 133(12): 2565-2567.
- [25] 简贵胄, 郑燕兰, 林春, 等. 用于 GaSb/AlGaAsSb 器件制备的新型化学蚀刻液研究[J]. 功能材料与器件学报, 2001, 7(1): 81-84.
- JIAN Gui-zhou, ZHENG Yan-lan, LIN Chun, et al. Study of a new etchant for GaSb/AlGaAsSb device fabrication[J]. Journal of functional materials and devices, 2001, 7(1): 81-84.
- [26] GAO Z, WANG Y, YE Z, et al. Gratings preparation of 2  $\mu\text{m}$  antimonide distributed feedback laser diode[C]//International conference on optoelectronics and microelectronics. London: IEEE, 2016: 345-347.
- [27] 程雨, 刘京明, 苏杰, 等. GaSb 晶片表面残留杂质分析[J]. 半导体光电, 2016, 37(1): 55-58.
- CHENG Yu, LIU Jing-ming, SU Jie, et al. Residual impurities analysis on the surface of gallium antimonide wafers[J]. Semiconductor optoelectronics, 2016, 37(1): 55-58.
- [28] NISHINAGA T, GE P, HUO C, et al. Melt growth of striation and etch pit free GaSb under microgravity[J]. Journal of crystal growth, 1997, 174(1-4): 96-100.
- [29] 洪婷. 铋化物激光器、探测器的刻蚀工艺以及电化学 C-V 技术研究[D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海微系统与信息技术研究所), 2005.
- HONG Ting. Study on etching of antimonides materials and electrochemical C-V technique[D]. Shanghai: Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Microsystems and Information Technology), 2005.
- [30] 姚官生, 张利学, 张向锋, 等. InAs/GaSb 超晶格探测器台面工艺研究(英文)[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(3): 951-954.
- YAO Guan-sheng, ZHANG Li-xue, ZHANG Xiang-feng, et al. Mesa etching process for InAs/GaSb SLs grown by MBE[J]. Infrared and laser engineering, 2015, 44(3): 951-954.
- [31] WASSWEILER E, TOOR F. Gallium antimonide texturing for enhanced light extraction from infrared optoelectronics devices[J]. Aip advances, 2016, 6(6): 562.
- [32] KODAMA M. Influence of substrate preparation on the morphology of GaSb films grown by molecular beam epitaxy[J]. Journal of the electrochemical society, 1985, 132(3): 659-662.
- [33] CHEN Xiao-feng, CHEN Nuo-fu, WU Jin-liang, et al. Chemical etching of a GaSb crystal incorporated with Mn grown by the Bridgman method under microgravity conditions[J]. Journal of semiconductors, 2009, 30(8): 47-51.
- [34] PLAZA J L, HIDALGO P, MÉNDEZ B, et al. Polishing, chemical etching and thermal treatment effects on surface and electrical properties of Er and Nd-doped GaSb substrates[J]. Materials science & engineering B, 2000, 71(1): 282-287.
- [35] 于子阳. II型超晶格红外探测性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- YU Zi-yang. Reserch on type-II superlattice infrared detector performance[D]. Harbin: Harbin Industrial University, 2013.
- [36] 张利学, 孙维国, 吕衍秋, 等. InAs/GaSb II类超晶格材料台面蚀刻[J]. 红外与毫米波学报, 2014, 33(5): 472-476.
- ZHANG Li-xue, SUN Wei-guo, LYUYan-qiu, et al. Mesa etching of type II InAs/GaSb superlattice[J]. Journal of infrared and millimeter wave, 2014, 33(5): 472-476.
- [37] HAO Hong-Yue, XIANG Wei, WANG Guo-Wei, et al. Wet chemical etching of antimonide-based infrared materials[J]. Chinese physics letters, 2015, 32(10): 102-105.
- [38] KOWALEWSKI A, MARTYNIUK P, MARKOWSKA O, et al. New wet etching solution molar ratio for processing TSLs InAs/GaSbB MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates[J]. Materials science in semiconductor processing, 2016, 41: 261-264.
- [39] JOHNSTONE D K, YEO Y K, HENGHELD R L, et al.

- Control of surface states in  $\text{GaSb}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{AsySb}_{1-y}/\text{GaIn}_{1-x}\text{Sb}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{AsySb}_{1-y}$  quantum well structures[J]. *Applied physics letters*, 1999, 75(18): 2779-2781.
- [40] 张昕, 李洋, 王霞, 等. GaSb 基 VCSEL 刻蚀工艺研究[J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1225-1229.  
ZHANG Xin, LI Yang, WANG Xia, et al. Study on etch process of GaSb-based VCSEL[J]. *Opto-electronic engineering*, 2017, 44(12): 1225-1229.
- [41] YOH K, KIYOMI K, NISHIDA A, et al. Indium arsenide quantum wires fabricated by electron beam lithography and wet-chemical etching[J]. *Japanese journal of applied physics*, 1992, 31(12B): 4515-4519.
- [42] GODINES J A, ANDA F D, CANALES A, et al. A chemical etching solution for the determination of the crystallographic orientation of GaSb by optical reflectograms[J]. *Electrochemsoc*, 1994, 141(8): 2220-2222.
- [43] TAN S S, YE M, MILNES A G. Diffusion limited chemical etching effects in semiconductors[J]. *Solid-state electronics*, 1995, 38(1): 17-24.
- [44] LEVCHENKO I V. Chemical polishing of InAs, InSb, GaAs and GaSb[J]. *Functional materials*, 2017, 24(4): 654-659.
- [45] LEVCHENKO I, STRATIYCHUK I, MALANYCH G, et al. Chemical interaction of the InAs, InSb, GaAs and GaSb with  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-CrTr}$  acid etching solutions [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 367: 1123.
- [46] KLEIN B, ARTYUSHKOVA K, PLIS E, et al. Post-etching mesa surface composition investigation of InAs/GaSb type-II strained layer superlattices using XPS characterization[J]. *Infrared physics & technology*, 2015, 70: 66-69.
- [47] TAO D, CHENG Y, LIU J, et al. Improved surface and electrical properties of passivated GaSb with less alkaline sulfide solution[J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2015, 40: 685-689.
- [48] LIU Z Y, HAWKINS B, KUECH T F. Chemical and structural characterization of GaSb(100) surfaces treated by HCl-based solutions and annealed in vacuum[J]. *Journal of vacuum science & technology B*, 2003, 21(1): 71-77.
- [49] 曹阳, 李爱珍. 铟化镓的光助微刻蚀及其表面氧化物的研究[J]. *物理化学学报*, 1996, 12(3): 224-228.  
CAO Yang, LI Ai-zhen. Study of photoassisted micro-etching of GaSb with focused laser light and the investigation of its surface oxides[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 1996, 12(3): 224-228.
- [50] CLAWSON A R. Guide to references on III-V semiconductor chemical etching[J]. *Materials science & engineering R*, 2001, 31(1): 438.