



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**FABRICACIÓN DE CANALES DE GaAs CON DOBLE ATAQUE  
QUIMICO PARA DIODOS LASER TIPO REIF.**

**TESIS PROFESIONAL**  
**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**  
**OPCIÓN:**  
**FOTÓNICA**

**P R E S E N T A**

**MA. DE JESÚS GUADALUPE AGUILAR JIMÉNEZ**

**ASESOR:**

**DR. SALVADOR GUEL SANDOVAL**

**SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. DICIEMBRE DE 2003**



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**FABRICACIÓN DE CANALES DE GaAs CON DOBLE ATAQUE  
QUIMICO PARA DIODOS LASER TIPO REIF.**

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**  
OPCIÓN:  
FOTÓNICA

P R E S E N T A

**MA. DE JESÚS GUADALUPE AGUILAR JIMÉNEZ**

ASESOR:

**DR. SALVADOR GUEL SANDOVAL**

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P. DICIEMBRE DE 2003

*A DIOS.*

*A MIS PADRES (ISABEL Y CECILIO).*

# AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Salvador Guel Sandoval por la asesoría y dirección de la presente tesis.

Le agradezco al Dr. Alfonso Lastras las facilidades otorgadas para utilizar las instalaciones y los laboratorios del IICO.

Agradezco también a M.C. José Nieto Navarro por sus recomendaciones en la realización de este trabajo.

Deseo agradecer a la Quim. Blanca Torres por su apoyo que recibí en el Laboratorio de química.

Así también le agradezco a la Lic. Guadalupe Carrizales por su ayuda en la biblioteca del IICO.

Deseo agradecer a los profesores que me impartieron los cursos de Maestría: Dr. Gustavo Ramírez, Dr. Miguel Ángel Vidal, Dr. Salvador Guel, Dr. Luis Felipe Lastras, Dr. Francisco De Anda, Dr. Alfonso Lastras y Dr. Andrei Gorbachev.

Agradezco a todo mis compañeros por su amistad otorgada en especial a Norma Alicia, José Luis, Jorge, Manuel y Claudia.

Agradezco a los miembros del jurado por la revisión del presente trabajo: Dr. Gustavo Ramírez Flores y Dra. Amparo Rodríguez Cobos.

# Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. LASERES SEMICONDUCTORES TIPO REIF</b>	<b>5</b>
2.1 Resonadores Inestables.....	6
2.2 Características Geométricas de un REIF.....	10
2.3 El láser semiconductor tipo REIF.....	13
<b>3. PROCESADO QUIMICO DE MATERIALES</b>	<b>15</b>
3.1 Procesado de semiconductores.....	17
3.2 Procesado de GaAs por ataque químico.....	21

<b>4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b>	<b>24</b>
4.1 Introducción.....	24
4.2 Proceso Fotolitográfico.....	27
4.2.1 Limpieza del sustrato (GaAs).....	27
4.2.2 Deposito de fotoresist.....	27
4.2.3 Pre-horneado.....	28
4.2.4 Exposición.....	30
4.2.5 Revelado.....	33
4.2.6 Primer ataque químico.....	33
4.2.7 Retiro de fotoresist.....	36
4.2.8 Segundo ataque químico.....	36
4.3 Variación de parámetros.....	36
4.3.1 Fotolitografía.....	36
4.3.2 Primer ataque químico con solución acuosa.....	38
4.3.3 Segundo ataque químico con solución acuosa.....	39
4.4 Resultados experimentales.....	39
<b>5- CONCLUSIONES</b>	<b>49</b>
<b>APENDICE 1</b>	<b>52</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>54</b>

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos métodos y técnicas para la fabricación de dispositivos semiconductores han sido posibles en gran parte, debido a continuos avances de la ciencia y la tecnología.

Entre los dispositivos semiconductores, está el diodo láser que desde su invención en 1962 fue sumamente apreciado por científicos e ingenieros de múltiples áreas, por ser una fuente de luz coherente, pequeña y confiable.

En la actualidad, este dispositivo tiene una gran gama de aplicaciones en áreas como: la medicina, el arte, la industria del entretenimiento, los sistemas de medición a distancia, el control de procesos tecnológicos, el almacenamiento de información por métodos ópticos, etc. [1].

Debido a la relevancia que han adquirido los láseres semiconductores en la actualidad; la búsqueda de nuevos métodos y técnicas para la fabricación de dispositivos de este tipo ha sido objeto de una constante investigación, con la finalidad de hacerlos más confiables, eficientes y con una mayor potencia de emisión.

Debido a ello, en el presente trabajo se propone una técnica experimental en combinación con la técnica de fotolitografía, esta consiste de un doble ataque químico sobre GaAs con solución acuosa, con la cual se

tiene el propósito de obtener canales semicilíndricos que sirvan como resonadores inestables para la fabricación de diodos láser tipo REIF (Resonador Inestable Figurado, de este tipo de láser se hablara con más detalle en el siguiente capítulo).

Las principales áreas de aplicación de este tipo de los láseres semiconductores, giran en torno a dos de sus principales características: potencia y coherencia espacial. Algunas aplicaciones requieren de una alta potencia de emisión, otras requieren de un alto grado de coherencia espacial; y más aún, en la actualidad algunas aplicaciones modernas requieren de ambas características.

Sin embargo no ha sido posible conjuntar dichas características, es por ello que el hablar de un perfeccionamiento en la fabricación de tales dispositivos, es tratar de encontrar nuevas técnicas de elaboración que nos permitan obtenerlas de manera óptima al mismo tiempo.

Para el perfeccionamiento de los diodos láser, se han desarrollado diferentes métodos y técnicas de fabricación.

Estos métodos han llevado al desarrollo de nuevos métodos en el grabado y crecimiento de materiales, ya que del procesado de tales dispositivos depende la forma en que se genere y se propague la luz dentro de una cavidad láser, en el material.

Una de las técnicas más comunes, en el desarrollo de nuevas estructuras para la fabricación de nuevos y mejores diodos láser es el micromaquinado de semiconductores. Debido a ello, esta técnica ha sido motivo de investigación desde hace varios años, siendo el método de grabado o ataque químico con solución acuosa uno de los más importantes, por sus ventajas sobre otras maneras de grabado, como es, la del ataque con plasma que puede generar daños superficiales sobre el semiconductor debido al medio hostil que constituyen las partículas energéticas contenidas en el mismo [2]. Otras de las formas sobre la cual se tiene ventajas; es el foto ataque químico, este método solo permite hacer el grabado de un patrón con la asistencia de luz muy intensa generalmente luz láser, además de ser lento y costoso.

La manera de grabado con solución química tiene también la ventaja de hacer ataques de forma anisotrópica o selectiva entre diferentes materiales y de manera isotrópica para obtener formas simétricas en las estructuras [1].

Las reacciones a las que está sometido el semiconductor, durante el grabado químico son; típicamente reacciones de oxidación-reducción. Cuando, el semiconductor es oxidado, este al oxidarse empieza perder electrones y a su vez sus átomos adquieren una carga positiva, esto debido a la reacción entre semiconductor y la solución acuosa. Así mismo, la solución empieza a consumir electrones adquiriendo sus átomos una carga negativa, a este tipo de reacciones es a lo que se le conoce químicamente oxidación-reducción [3]. Por estos motivos en este trabajo, se ha mantenido el gran interés de aplicación de dicha técnica por encima de otras, para el procesado de GaAs.

En el presente trabajo, como ya se menciono anteriormente, nuestro principal interés es la aplicación del ataque químico para la fabricación de canales que sirvan como guías de onda secundaria en una estructura láser, con la característica de confinar los rayos de luz en una sola dirección y que cumplan la función de un resonador inestable, para esto es necesario optimizar el proceso.

La optimización del método, se logra mediante la variación de parámetros durante el ataque, como son: la concentración, la temperatura, la velocidad y el tiempo de ataque.

El trabajo se desarrolla en varios capítulos; aparte de esta introducción. En el capítulo 2 se describe lo que es un resonador en general, para poder describir después el concepto de resonador inestable, de igual manera se describen las principales características de un láser tipo REIF. En el capítulo 3 se habla acerca del procesado de semiconductores por ataque químico. Posteriormente en el capítulo 4 se describe la propuesta experimental para obtener el grabado de semiconductores con las características optimas para la fabricación de los canales mencionados. Finalmente en el capítulo 5 las conclusiones acerca de la técnica experimental propuesta, así como los beneficios obtenidos para aplicaciones posteriores.

## CAPITULO 2

# LASERES SEMICONDUCTORES TIPO REIF

Como ya se dijo, desde su invención en 1962, esto hace tan solo unas cuatro décadas, el láser semiconductor se estableció como una fuente de luz coherente pequeña, confiable y eficiente. Pero sin embargo en aquellos días si se quería trabajar en un régimen de onda continua no era fácil. Era preciso mantener el dispositivo a temperatura de unos pocos grados debido a un sobre calentamiento de este, manteniéndole en baños de nitrógeno, hidrógeno y helio líquido, dependiendo de la temperatura a la que se quisiera trabajar y las propiedades que se quisieran alcanzar. A temperatura ambiente únicamente se obtenían pulsos de unos pocos nanosegundos [4]. Pero sin embargo esto no fue un obstáculo para que este dispositivo llamara la atención de científicos e ingenieros de diferentes áreas. Desde entonces comenzó un desarrollo acelerado en la tecnología de láseres semiconductores en el perfeccionamiento de este y así mismo generando un avance que continúa hasta hoy en nuestros días.

La importancia de investigación de estos dispositivos gira en torno a aumentar la eficiencia en dos de sus características esenciales: potencia y coherencia espacial, ya que cada vez se requiere de un dispositivo más eficiente y confiable. Esto a llevado al desarrollo de nuevos diseños, estructuras y así como también a encontrar nuevas técnicas de procesado [5], [6].

En este capítulo se muestran las propiedades del resonador inestable y su implementación a un láser semiconductor, para poder obtener láseres de alta potencia con cierto grado de coherencia espacial.

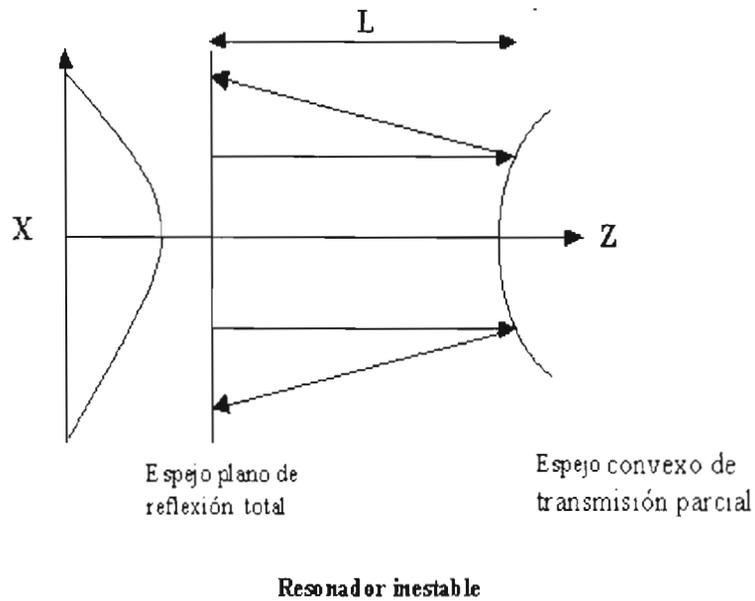
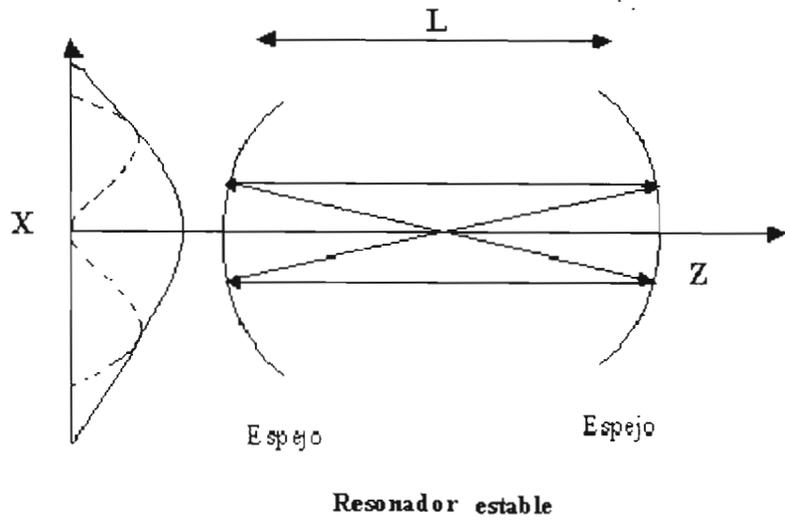
## 2.1 Resonadores Inestables

Los resonadores ópticos son cavidades formadas por uno o dos espejos, estos juegan un rol muy importante en la formación de rayos en un espacio reducido, estos pueden amplificar la radiación sin importar la dirección de propagación [7].

Los resonadores ópticos están clasificados como estables e inestables. En el caso de los resonadores Estables la cavidad óptica consiste de 2 espejos cóncavos delgados. La luz que es reflejada de un lado a otro dentro de la cavidad es confinada en una región delimitada del espacio sin importar la dirección en que se propague, este es ilustrado en la figura 2.1.1.

Sin embargo el resonador Inestable es un diseño que permite que el haz pase a través de la cavidad óptica un pequeño número de veces antes de desviarse. Este tipo de resonador está compuesto por una cavidad óptica plano-convexa.

En el resonador inestable el espejo convexo tiene la función de dispersar cualquier rayo que no sea exactamente paralelo al eje z. Debido a la



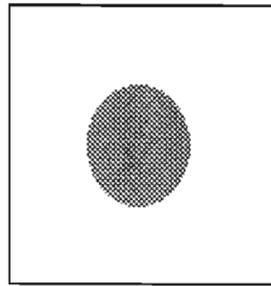
**Figura 2.1.1.** Representación de un resonador estable e inestable. En el resonador estable la luz queda confinada en una región del espacio, mientras que en resonador inestable la luz que no coincide con el eje óptico es enviada hacia el exterior

geometría que tiene este tipo de resonador, todo rayo, aunque este ligeramente desplazado del eje central del resonador, eventualmente saldrá de este después de un cierto número de oscilaciones en el interior de la cavidad.

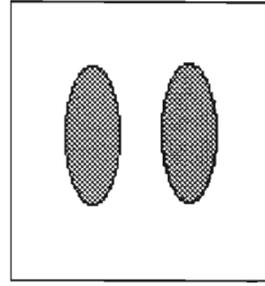
El arreglo geométrico de los espejos es la que hace que luz que se propague en una dirección preferente y se amplifique a medida que se refleje de un lado a otro en la región activa como se ve en la figura 2.1.1, por lo tanto la luz que viaja fuera del eje de la cavidad resonante, y que no coincida con el eje óptico es eliminada por sí sola. De esta manera se reduce el número de modos que se producen en el interior del resonador.

Los modos dentro de la cavidad resonante pueden ser longitudinales o espaciales, los modos longitudinales son ondas estacionarias de luz, en la dirección de propagación del haz, mientras que los modos espaciales son perpendiculares a la dirección de propagación y son las diferentes direcciones de propagación de la luz, dentro de la cavidad. Ambos tipos de modos, solo son soluciones de la ecuación de onda en el medio en que se propaga la luz.

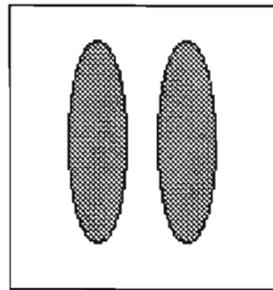
Una característica importante del resonado inestable es que tiene menos amplificación y más pérdidas en los modos laterales altos, puesto que estos son especialmente más extendidos y por consecuencia abandonan el resonador después de reflejarse varias veces. Por lo tanto, el modo fundamental permanecerá en la cavidad aún después de haberse reflejado varias veces y de tal manera con una mayor amplificación. Por lo que se propaga la luz en una sola dirección, con un alto grado de colimación, y es la razón por lo cual los resonadores inestables han sido utilizados desde hace varios años, en la fabricación de láseres semiconductores monomodales de alta potencia [8].



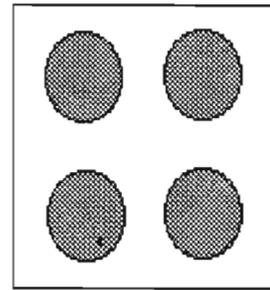
**TEM<sub>00</sub>**



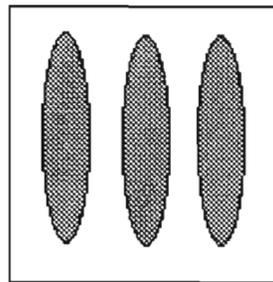
**TEM<sub>10</sub>**



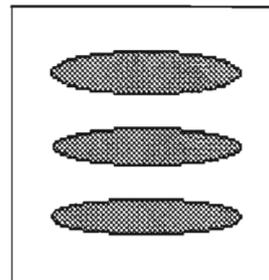
**TEM<sub>01</sub>**



**TEM<sub>11</sub>**



**TEM<sub>20</sub>**



**TEM<sub>02</sub>**

**Figura 2.1.2.** Ilustración que muestra diferentes modos para la sección transversal. La luz que viaja en el interior de la cavidad resonante viaja solamente en una dirección, las cuales constituyen frentes de onda o modos.

## 2.2 Características geométricas de un REIF

El resonador inestable ha sido utilizado extensivamente en láseres de gas y de estado sólido, también a sido adaptado al láser semiconductor.

El primero en construir un diodo láser asimétrico con un resonador inestable fue Bogatov en 1979 [6], triturando y puliendo una de las caras figurando una curva en la superficie, utilizando una pasta de diamante y un hilo de nylon. Este trabajo preliminar demostró la efectividad del método, al mostrar que el dispositivo tenía una emisión de intensidad estable en el campo lejano. Inmediatamente después se reportaron otras técnicas para el modelado de las paredes, para producir láseres semejantes al de Bogatov [8].

Desde entonces se han estado implementando más diseños avanzados con resonadores inestables, hasta que se creó un concepto diferente para lograr la elaboración de láseres de alta potencia mejorando la coherencia espacial, que consiste en el crecimiento de diversos materiales en el interior de la cavidad resonante, utilizando dos guías de onda [8].

En la primera guía de onda, se realiza el crecimiento de una heteroestructura de diversas capas de material con diferentes índices de refracción, que contienen una región activa la cual es la encargada de producir la radiación estimulada.

La radiación estimulada producida en esta región es acoplada a una segunda guía que se localiza generalmente debajo de ella y la cual permite las condiciones para eliminar los modos superiores. En otras palabras esta

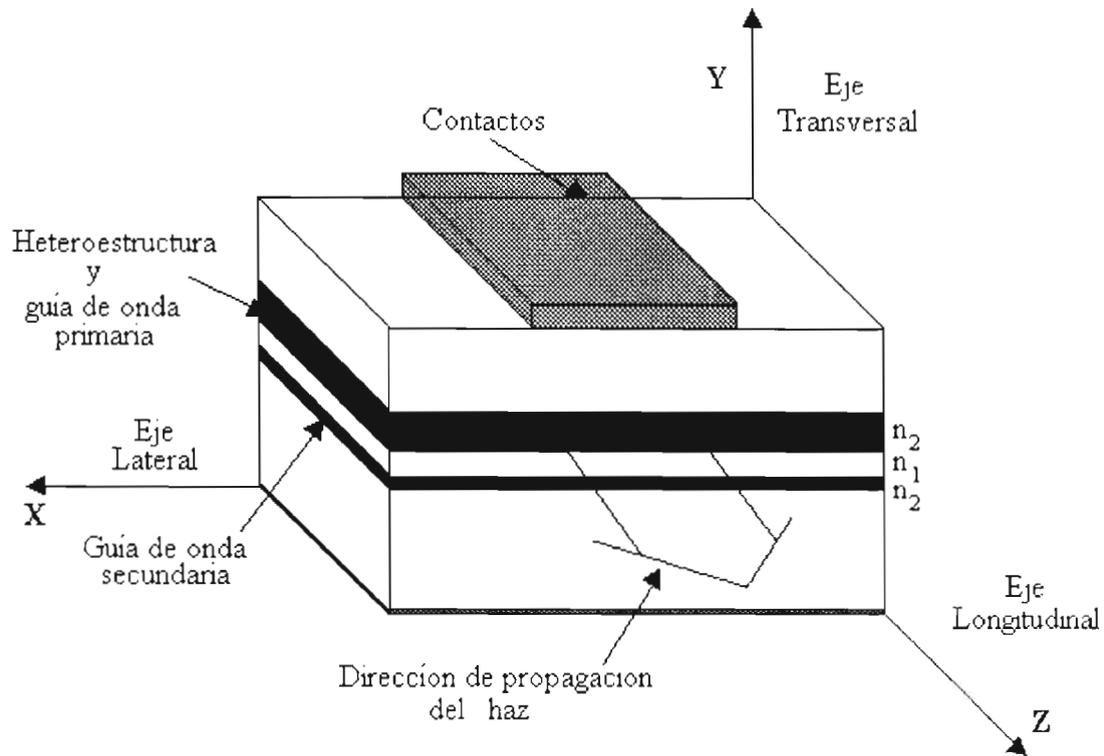
estructura logra el efecto de un resonador inestable mediante la variación lateral del índice de refracción del material que rodea la región activa, la cual se logra introduciendo una variación en el grosor de una de las guías de onda [6]. En la figura 2.2.1 se muestra una estructura típica de un láser semiconductor, de este tipo donde se identifica la propagación de la luz en las direcciones: lateral, transversal y longitudinal.

Estas guías de onda formada por diversas capas y diferentes índices de refracción, interactúan entre sí, originando un índice de refracción efectivo ( $n_{\text{eff}}$ ) para cada modo dentro de la cavidad. Este índice de refracción efectivo determina el comportamiento de la luz dentro de la guía de onda.

Una de las maneras para conseguir la variación negativa en el índice de refracción efectivo, es haciendo que la guía de onda secundaria sea más angosta en el eje que en los extremos, así se tendrá una guía no planar (guía de onda secundaria), que es colocada debajo de la región activa (guía de onda primaria). El índice de refracción de la estructura varía en la dirección lateral, debido a que la guía de onda secundaria no es totalmente plana, debido a que el índice de refracción efectivo es directamente proporcional al grosor del material.

Este es el tipo de resonador que se ha venido mencionando como Resonador Inestable Figurado (REIF), debido a que solo son figurados los efectos de un resonador óptico inestable dentro de la cavidad.

Al integrar un resonador inestable en una estructura láser, los modos de orden superior salen rápidamente de la estructura y no son amplificados, a



**Figura 2.2.1.** Ilustración de un diodo láser semiconductor con doble guía de onda. La radiación estimulada se origina en la guía de onda primaria, en la guía de onda secundaria los modos más altos divergen transformando el medio en un resonador inestable.

diferencia del modo fundamental que permanece dentro de la estructura y amplifica más la emisión estimulada. Y como se dijo anteriormente una de las formas de integrar un resonador inestable en la estructura láser es variando el perfil en una de sus capas o guías de onda.

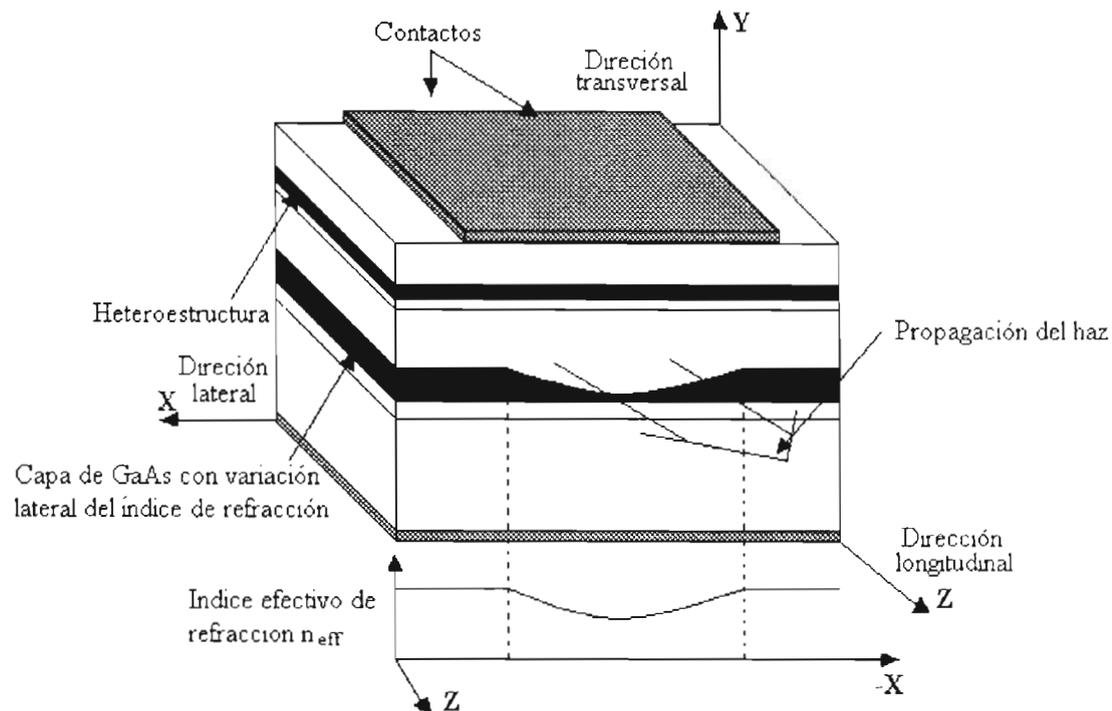
Dado que, el principal interés de este trabajo es la fabricación de cavidades que sirvan como resonadores inestables y que sean eficientes guías de onda en la fabricación de láseres semiconductores tipo REIF, nos centraremos en producir perfiles cóncavos en forma de canal mediante ataques químicos.

La fabricación de este tipo de canal se hace mediante grabado químico del cual se hablara con más detalle en el capítulo 3.

## **2.3 Láser semiconductor tipo REIF**

El láser tipo REIF, es un diseño nuevo y caracterizado por tener alta potencia y un alto grado de coherencia espacial. Como se ha dicho, a diferencia de otros láseres semiconductores, éste tiene implementado un resonador inestable tipo REIF, cuyo elemento clave para hacer que los rayos de luz diverjan, es una guía de onda secundaria no plana. Esta guía de onda secundaria es una capa de GaAs a la que se le ha hecho una cavidad en forma de canal parabólico por medio de un ataque fotoquímico, sobre la cual se le deposita un material con un índice de refracción menor. Este depósito de material en conjunto, produce una variación del índice de refracción efectivo lateral en la guía de onda secundaria, que tiene como propósito confinar los rayos dentro de la cavidad, la cual viene a ser como un resonador inestable.

Esta guía de onda secundaria, así formada es colocada debajo de una heteroestructura láser (con su capa activa) formada por diferentes materiales. Este tipo de estructura láser se ilustra en la siguiente figura 2.3.1.



**Figura 2.3.1.** Ilustración esquemática de un láser con resonador inestable figurado. La luz láser se origina en la guía de onda primaria y es transmitida a la guía de onda secundaria, donde los modos más altos salen fuera de la cavidad, convirtiéndose en un a cavidad resonante inestable.

Una característica clave que determina la eficiencia en este tipo de dispositivo, es que depende exclusivamente de factores geométricos, determinados, a su vez por las condiciones de grabado o procesado químico sobre la capa de GaAs. La técnica que se propone para fabricar este tipo de cavidades se describe más detalladamente en el siguiente capítulo

La ventaja de un láser semiconductor tipo REIF, es que debido a que tiene implementado un resonador inestable y amplifica el modo cero, se obtiene mayor potencia. Al lector interesado en este tema se le recomienda consultar la referencia [8].

## CAPITULO3

# PROCESADO QUIMICO DE MATERIALES

El procesado de semiconductores está tomando cada vez mayor importancia en la industria de la microelectrónica, debido a la gran demanda de micro-herramientas. Es por ello, que en los recientes avances de la tecnología de circuitos integrados, así también como en la fabricación de láseres, se ha tenido una creciente demanda de investigación en nuevas técnicas de grabado.

Es así, que en el procesado o grabado de estructuras se han desarrollado diferentes técnicas como son: Procesado con láser, ataque químico, ataque con plasma, etc.

El grabado con plasma es una técnica de grabado selectivo y por lo general no se puede decir que sea una buena solución de grabado. Debido a que las partículas energéticas; iones, electrones y fotones presentes en el plasma crean un potencial hostil en el grabado, causando daños microscópicos en la superficie del material, debido a ello no es de interés en este trabajo, además es una técnica costosa y poco eficiente para nuestros fines [9].

En el grabado con asistencia de luz láser, el haz es enfocado sobre la superficie de un semiconductor, el cual se encuentra inmerso en una solución acuosa oxidante, este tipo de grabado ocurre como resultado de la fotogeneración de pares electrón-hueco creando un óxido de semiconductor

sobre la superficie, por lo que los patrones de iluminación son los que definen las regiones de ataque. Esta técnica tiene la ventaja de ser eficiente, pero de muy alto costo en el grabado de los semiconductores, debido a que se tienen que utilizar luz láser [10].

En particular la técnica de grabado de semiconductores con solución química ha sido una técnica ampliamente utilizada en los últimos años, así también, la técnica que domina en la tecnología de procesado de semiconductores y una de las técnicas con mayor éxito en el procesado de semiconductores para la fabricación de láseres. Con esta técnica fue posible el diseño de canales que pueden servir para figurar un resonador inestable, cumpliendo así el propósito de este trabajo.

Debido, a esta técnica de grabado en solución química se ha desarrollado la fotolitografía como sistema óptico, que permite la transferencia de patrones a través de un material sensible a la luz y resistente al ataque químico.

En el grabado con solución química, los líquidos atacantes también son de vital importancia. Si estos son atacantes isotrópicos producirán cortes sin importar el arreglo cristalográfico del material. Sin embargo, si es un líquido que ataca anisotrópicoamente, producirá cortes dependiendo del arreglo de los planos cristalográficos. Entonces, dependiendo de que tipo de clivado se requiera, es el tipo de atacante utilizado.

Un ejemplo de materiales semiconductores que son frecuentemente atacados químicamente para diferentes aplicaciones es el GaAs, debido a que

es el material más estudiado y al que se le han desarrollado fiablemente múltiples estructuras, diseños y crecimientos [11].

### **3.1 Procesado de semiconductores.**

En semiconductores, el grabado en solución química o ataque químico más comúnmente conocido es usado para remover capas dañadas en la superficie de los materiales para producir una alta pureza de brillantez en el plano superficial, así también como para la caracterización de estructuras y composición de formas en los semiconductores.

Se sabe por ejemplo que, el ataque químico en un semiconductor provee los efectos de producir formas en la superficie las cuales están relacionadas a los defectos de cristal [11].

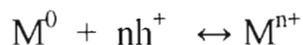
El grabado de un semiconductor por una solución química, consiste de una disolución del semiconductor en un solvente, donde el semiconductor es un soluto y una solución acuosa es el solvente. Para que se lleve a cabo el proceso de disolución, la oxidación es típicamente requerida para convertir el semiconductor en un material soluble.

La oxidación y la disolución son procesos que se realizan algunas veces simultáneamente.

Las reacciones fundamentales en el proceso de grabado de semiconductores, con o sin la presencia de luz, son electroquímicas por

naturaleza, y son acompañadas por la transferencia de carga eléctrica entre el semiconductor y la interfaz de la solución. Ello envuelve, típicamente, las reacciones oxidación – reducción, seguidos de la disolución del producto. En el ataque químico el semiconductor es oxidado; al oxidarse este empieza perder electrones y sus átomos adquieren una carga positiva, esto es debido a la reacción que hay entre el semiconductor y la solución acusa; esta a su vez empieza a consumir electrones adquiriendo sus átomos una carga negativa, a este tipo de reacción es a lo que se le llama oxidación – reducción; por lo que se concluye que, la oxidación de una sustancia siempre va acompañada por la reducción de otra al transferir electrones de una a la otra [12].

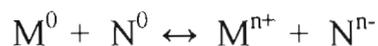
Para llevarse a cabo el grabado químico sobre el semiconductor, este se convierte a un alto estado de oxidación, tomando éste en la disolución el sitio anódico de la reacción:



Donde  $M^0$  representa el material semiconductor, y  $M^{n+}$  es el producto de oxidación. Esta reacción requiere de  $n$  huecos (carga positiva) para su ejecución. Así como se dijo anteriormente la reducción ocurre simultáneamente y toma el sitio catódico en la disolución, y es acompañada por la absorción de electrones:



Donde  $N^0$  representa la oxidación y  $N^{n-}$  es la forma reducción. Esta reacción mantiene un equilibrio de carga neutral dada por:



En el caso de oxidación espontánea de un material no está claramente definido el ánodo y el cátodo por la aplicación de un voltaje externo, el ánodo y el cátodo se encuentran distribuidos en la superficie del material de manera uniforme. Cuando se quiere atacar un material semiconductor y definir claramente el ánodo y el cátodo se le aplica un voltaje externo o una densidad de corriente [10].

Para nuestros fines lo que es de principal interés, es la aplicación de esta técnica de grabado sin la presencia de carga eléctrica.

En este caso el proceso de oxidación electrolítica del semiconductor está asociado a los huecos en la banda de valencia, mientras que la reducción electrolítica del semiconductor está correlacionada con los electrones en la banda de conducción. El rol que desempeñan los huecos y electrones en el proceso electrolítico puede ser entendido con argumentos físicos sencillos.

Debido a la ausencia de electrones en la banda de valencia en un semiconductor, hace que se debiliten los átomos haciéndolos más susceptibles a las moléculas reactantes; tal es el caso de los semiconductores tipo n, que debido al campo eléctrico originado por los estados superficiales, los huecos emigran hacia la superficie de material, teniendo como consecuencia la ausencia de electrones [13].

El grado de debilitamiento entre las uniones depende algunas veces del arreglo cristalográfico de los átomos en la red, así también de los defectos en la misma, tal es el caso de las dislocaciones, así como se dijo anteriormente estas son más susceptibles a ganar electrones por la solución. La reacción que es ocasionada por la oxidación electrolítica es la encargada atacar químicamente la superficie del semiconductor.

En un semiconductor tipo p, sucede la misma reacción electroquímica, pero este es atribuido a los electrones libres en la banda de conducción, donde los electrones se encuentran en la superficie, debido al exceso de carga positiva en el material causada por los estados superficiales del material, y por consecuencia se tiene que los electrones no estén fuertemente ligados a los átomos de la superficie, causando que se desprendan fácilmente al disolverlo en una solución reactante. Es así como se lleva a cabo, también la corrosión o ataque químico en el semiconductor tipo p.

En la disolución de semiconductor en solución reactante por lo general se utiliza una solución elaborada a partir de ácidos fuertes y bases diluidos.

En el grabado de formas definidas cristalográficamente, las soluciones reactantes se requieren en algunos casos que sean altamente anisotrópicas, mientras que en otras situaciones se requieren que sean isotrópicas, debido a que se quieren obtener formas simétricas. Los factores importantes que determinan el perfil de grabado en un semiconductor; son la naturaleza y composición de la solución atacante, temperatura, tiempo de

ataque, agresividad química, etc. [14]. Sin embargo en algunos casos, el perfil de grabado y la calidad de superficie atacada son de gran importancia, tal como lo requiere el propósito de este trabajo; el de producir formas de manera precisa y muy definidas de canales en un sustrato semiconductor. Es por ello, que nos es de gran interés aplicar la técnica de grabado químico en el procesamiento de canales.

### **3.2 Procesado de GaAs**

El Arseniuro de Galio por algunos años ha sido llamado “el material del futuro” y para muchos ingenieros y científicos todavía promete mucho. Esto ha dado como resultado un gran avance en la tecnología de procesamiento de Arseniuro de Galio, el cual crece a grandes niveles de integración debido a la gran demanda que ofrece la industria en la fabricación de láseres y dispositivos semiconductores. Un ejemplo claro de ello son las aplicaciones que tienen estos dispositivos en la medicina, el arte, tecnología militar, la industria del entretenimiento, etc. En la tecnología del procesamiento de GaAs, la técnica de grabado requerida para la fabricación de láseres semiconductores y dispositivos semiconductores, ha sido el ataque químico.

Así la gran importancia que tiene el GaAs en la fabricación este tipo de dispositivos semiconductores es que es un semiconductor que tiene una estructura cristalina no centrosimétrica, el cual al ser atacado químicamente tiene un grabado característico sobre la dirección  $\{100\}$  [14,15].

Debido a las formas y perfiles producidos por el grabado químico de estructuras en GaAs, ha ido en aumento la importancia de micro definición de optimización de superficies. Y así, esto ha dado como resultado un mejor entendimiento sobre el grabado anisotrópico e isotrópico del GaAs, como también se ha observado que la naturaleza del grabado tiene mucho que ver con la composición de soluciones ácidas atacantes.

Los atacantes para el GaAs son generalmente compuestos por un oxidante y un solvente o agente solubilizante. Los oxidantes más comúnmente utilizados son el Peróxido de hidrogeno y halógenos tal como los bromuros. Los óxidos formados en el GaAs son de naturaleza anfoterica y pueden ser disueltos en un ácido o base, y en algún otro caso en un solvente orgánico tal como metanol. Algunas de las soluciones mas comúnmente empleadas en el grabado del GaAs son:  $H_2SO_4: H_2O_2:H_2O$ ,  $H_2SO_4: CH_3COOH: H_2O$ ,  $NaOH: H_2O_2:H_2O$ ,  $NH_4OH:H_2O_2: H_2O$ ,  $HNO_3: H_2O_2$ ,  $H_3PO_4: H_2O_2 :H_2O$ ,  $HCl: HNO_3$ ,  $HF: HNO_3: H_2O$ ,  $HF: HNO_3: H_2O_2$ ,  $Br_2: CH_3OH$  [14,16].

Algunas de estas soluciones atacantes solo han sido desarrolladas para grabado preferencial del GaAs, donde la velocidad de ataque depende de la composición de la solución, la temperatura y de la orientación cristalográfica.

En nuestro presente trabajo las soluciones atacantes utilizadas están compuestas de ácidos tales como: sulfúrico, fosfórico, clorhídrico, fluorhídrico, cítrico y nítrico, así también como peróxido de hidrogeno y agua

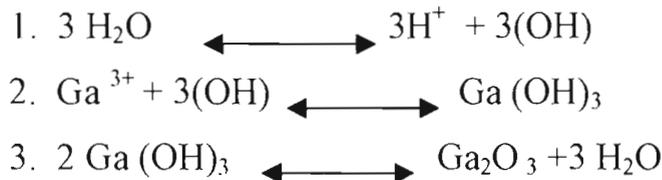
desionizada, estas soluciones solo han sido desarrolladas para un grabado preferencial o anisotrópico en el GaAs.

El proceso de descomposición del GaAs tipo-n en las soluciones atacantes, es por oxidación y se lleva a cabo a través de las siguientes reacciones [11]:

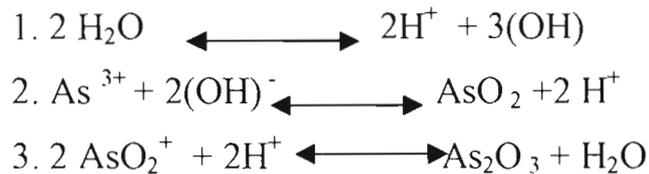


En donde  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  son los estados ionizados.

Las reacciones, por separado, del Ga en presencia de agua son las siguientes:



Las reacciones por otra parte para el As son:



De tal manera que la reacción completa es la siguiente:



Los óxidos de Ga y As son disueltos por los ácidos y las bases que están presentes en las soluciones atacantes y así el proceso de grabado sea completado.

# **CAPITULO 4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.**

## **4.1 Introducción**

La técnica que por mucho tiempo ha sido muy importante en el procesamiento de semiconductores es el grabado de estructuras con solución ácida asistida de la técnica de fotolitografía [17].

El grabado de canales por doble ataque químico para fabricación de diodos láser, consiste en realizar un primer ataque selectivo con una solución química sobre GaAs, donde primeramente la región a grabar está definido por un patrón litográfico. Después de haber introducido el GaAs en la solución atacante se retiran los patrones litográficos y se vuelve a realizar el ataque químico selectivo. En concreto: esta técnica consiste en realizar sobre una misma muestra dos ataques químicos anisotrópico. En el primer ataque se protege con un patrón litográfico y en el segundo ataque es sobre toda la superficie.

La fotolitografía o litografía es la técnica que nos permitió en este trabajo la impresión de formas o patrones sobre el semiconductor a través de un material sensible a la luz, que es depositado sobre la superficie del GaAs, este material sensible se le conoce como fotoresist o resina. Existen dos tipos de fotoresist para este tipo de procesos, uno es positivo que tiene la propiedad

de que al ser expuesto a la luz se hace mucho más soluble en el revelador que la parte que no ha sido expuesta, sin embargo sucede todo lo contrario con las propiedades del fotoresist negativo: las partes expuestas a la luz se hacen menos solubles en el revelador que la no expuestas. Para nuestro trabajo se utilizo fotoresist positivo. En la siguiente ilustración de la figura 4.1.1.se muestra en detalle el proceso Fotolitográfico que se siguió, en la realización de este trabajo.

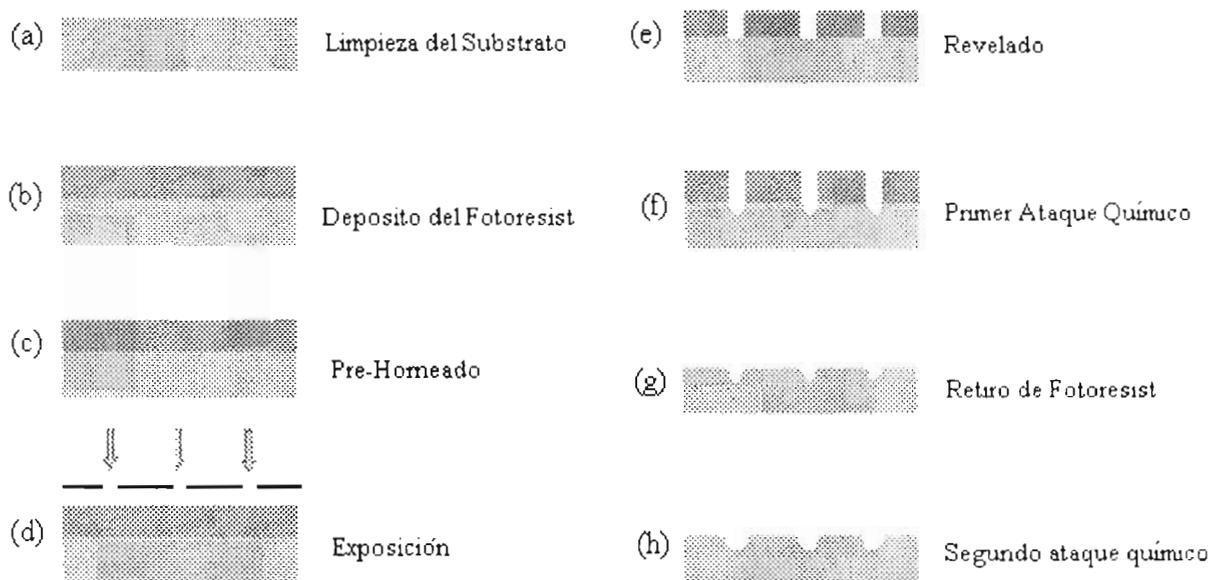
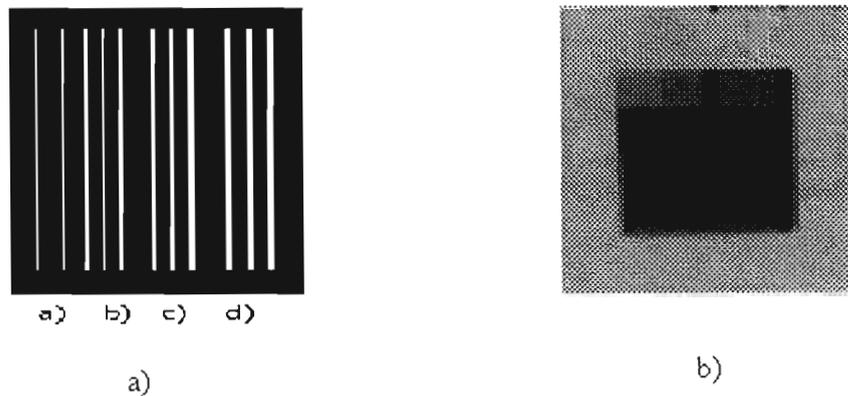


Figura 4.1.1. Proceso Fotolitográfico desarrollado para el doble ataque químico de GaAs.

Así también, la transferencia de formas o patrones necesarios en este trabajo se llevo a cabo a través de una Mascarilla. Esta tiene motivos impresos que permiten o impiden el paso de la luz al fotoresist, por lo tanto las partes que están expuestas a la luz sufren modificaciones moleculares que finalmente se desprenden al ser reveladas, esto dependiendo del tipo fotoresist a utilizar.

Para nuestros fines se fabrico una mascarilla de transmisión, la cual se elaboro de una placa fotográfica de alta resolución, con substrato de vidrio, utilizando técnicas de fotografía. El tamaño de la mascarilla fue de 5cm x 5cm y los motivos impresos fueron franjas con diferente anchura y con la misma distancia de espaciamiento, entre ellas como se muestra en la figura 4.1.2.

La fotolitografía nos brindo la ventaja de obtener patrones definidos de buena calidad, para poder continuar con los siguientes pasos en el proceso de fabricación de los canales. A continuación se describe detalladamente el proceso de fotolitografía utilizado en este trabajo.



**Figura 4.1.2.** Mascarillas fabricadas para el desarrollo de este trabajo, a) Motivos impresos en la mascarilla de 20, 50, 100 y 150 micras. b) Esta mascarilla tiene motivos impresos de 10, 15, 20, 50, 100 y 200 micrómetros.

## **4.2 Proceso Fotolitográfico**

### **4.2.1 Limpieza del Substrato (GaAs)**

Para una buena calidad en el procesado de un semiconductor lo que influye primeramente es la limpieza de los substratos a utilizar, estos deben estar libres de impurezas como: óxido, grasa, polvo o algún otro residuo orgánico e inorgánico que afecte la calidad del procesado. En este trabajo a cada substrato de GaAs se les aplico una limpieza muy minuciosa, con tricloroetileno, metanol y agua desionizada, así también, se les realizo un ataque químico con  $5\text{H}_2\text{SO}_4: \text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  para mejorar la calidad de la superficie y tener mejores resultados en los pasos siguientes.

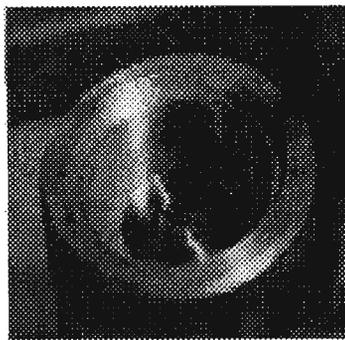
En todo el proceso de grabado se debe tener un estricto control de limpieza, para ello el IICO cuenta con un Cuarto Limpio que reúne las características necesarias para disminuir el riesgo de contaminación en todo los pasos del procesado, ya que con un mínimo de contaminación es alterado el proceso y hay mayor probabilidad de no obtener las formas deseadas.

### **4.2.2 Deposito de fotoresist**

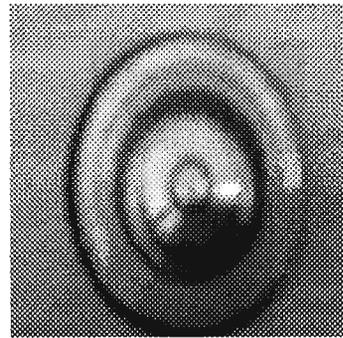
Una vez que han sido debidamente limpiados los substratos, se realiza el depósito de fotoresist. En este trabajo se utilizo fotoresist positivo, para ello el substrato es colocado en la base de un spinner o girador; este tiene un tiempo de girado de 4250rev/min. [19], y el girador se ilustra en la figura 4.2.2.1. El substrato es sostenido por vacío, que es realizado mediante una

bomba, esto es con la finalidad mantener inmóvil el substrato al girar el spinner a altas velocidades.

Después de estar el substrato debidamente colocado, se le depositan una o dos gotas de fotoresist con un gotero, y enseguida el Spinner se hace girar; esto es con la finalidad de obtener una película de fotoresist uniforme sobre el substrato. En la gran mayoría de los casos, este tiene un espesor constante que depende del tiempo y velocidad de girado.



a)



b)

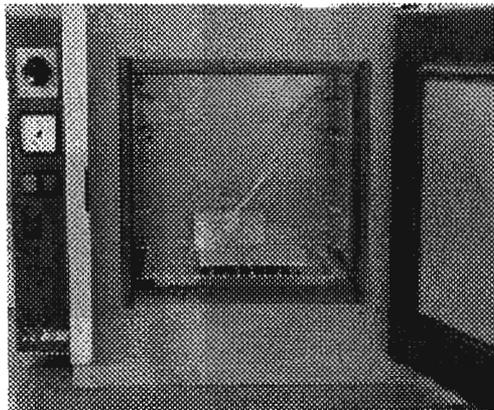
**Figura 4.2.2.1.** En esta figura se muestra el girador o Spinner, a) Perfil del Spinner, b) Parte frontal del Spinner. El sitio donde es colocada la muestra, es la parte plana que se encuentra dentro del cilindro y es la que gira.

### 4.2.3 Pre-horneado

Después de haber realizado el depósito de fotoresist, las muestras se hornean para eliminar los solventes y mejorar la adherencia del fotoresist, y así no haya un desprendimiento de él en los siguientes procesos.

En el Pre-horneado hay dos factores importantes que influyen en la adherencia y la fotosensibilidad del fotoresist que son: la temperatura y el tiempo de horneado. Para este trabajo se utilizaron las recomendaciones del fabricante del fotoresist para llevar a cabo el horneado; las temperaturas de horneado están entre los 90-110 centígrados durante un tiempo de 30-60 seg., usando un plato caliente [18]. El uso de temperaturas mayores a los 110 centígrados en un horno convencional o plato caliente aumenta el grado de adherencia pero disminuye la fotosensibilidad del fotoresist, sin embargo si la temperatura del horneado es menor a los 90 centígrados sucede lo contrario se tiene mejor sensibilidad pero disminuye el grado de adherencia y estabilidad del fotoresist. Por lo tanto, el rol que juegan la temperatura y tiempo de horneados es de gran importancia; estos deben tener valores balanceados para obtener patrones definidos en pasos posteriores.

Para llevar a cabo el pre-horneado se utilizo un horno de marca Jouan que cuenta con un controlador de temperatura como el que se ilustra a continuación en la figura 4.2.3.1



**Figura 4.2.3.1** Horno convencional, con una placa de aluminio simulando un plato caliente.

#### **4.2.4 Exposición**

En la exposición de la muestra, se tienen en cuenta dos parámetros importantes que son; el tiempo de exposición y la intensidad de potencia aplicada sobre el fotoresist.

El fotoresist utilizado para el presente trabajo fue AZ5214-E, de AZPRODUCTS, cuya longitud de onda de la luz a la que debe ser expuesto esta entre el cercano y medio ultravioleta (365-405 nm y 300-350 nm), con estas longitudes se puede alcanzar una resolución de una micra para un espesor de 1.5  $\mu\text{m}$  de fotoresist.

En la exposición de las muestras se utilizo una Alineadora profesional marca OAI Serie 200 como la que se ilustra a continuación en la figura 4.1.4.1, la cual tiene un modulo de alineación, una fuente de luz UV, un microscopio y un controlador de intensidad CIC.

##### **Modulo de alineación J200.**

El Módulo de alineación tiene un sistema de soporte para mascarillas y un plato para que la muestra sea colocada, ésta es sostenida por medio de vacío que también esta implementado en este modulo, el vacío es producido por una bomba. Antes de ser colocada la muestra sobre el plato, primeramente se coloca la mascarilla que es sostenida mediante tornillos que sujetan los bordes. En la Alineadora se pueden colocar mascarillas de 5 cm. x 5cm y muestras circulares de 6 cm. de diámetro [21].

Este modulo tiene un sistema de movimiento para el plato en los 3 ejes del plano cartesiano X, Y y Z, y de rotación  $\theta$ , el movimiento se hace por medio de 3 micrómetros. Los movimientos realizados en alguna dirección de alineación de la mascarilla con la muestra pueden ser observados por un microscopio marca Meiji implementado a la Alineadora, esta es ilustrada en la figura 4.2.4.1.

Después de hacer la alineación entre la mascarilla y la muestra, se desliza manualmente el modulo de alineación hasta quedar por debajo de la fuente de Luz UV, esta a su vez se activa automáticamente

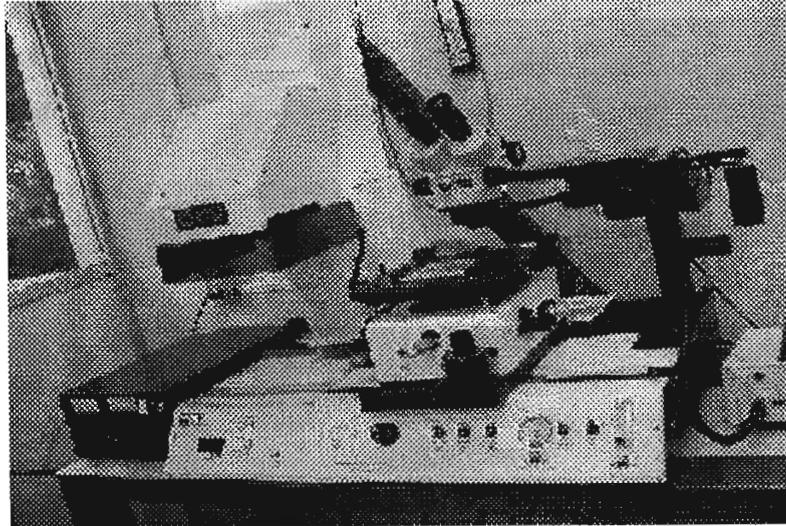
#### **Fuente de luz Ultravioleta.**

El sistema cuenta con un Cronómetro que controla el tiempo de operación de la lámpara U.V, y permite al usuario programar tiempos desde 0.1 hasta 99.9 seg. En incrementos de 0.1 seg.; y de 1 a 999 seg. En incrementos de un segundo [22].

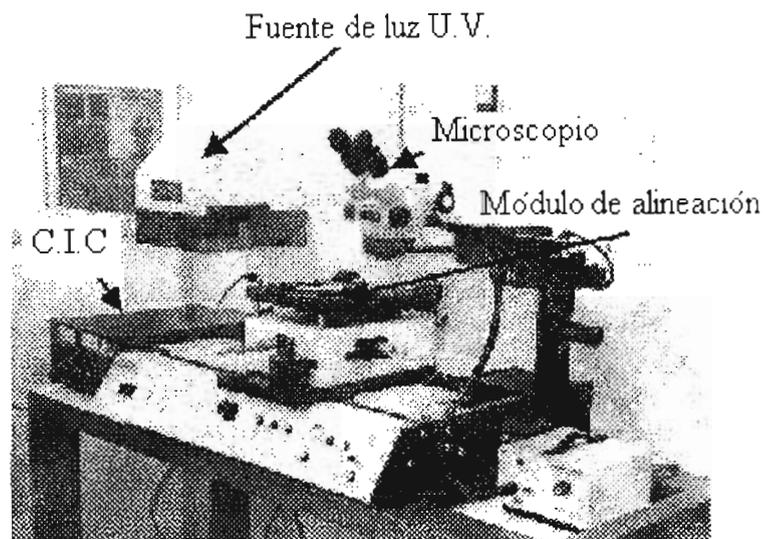
El sistema de luz U.V colimada ofrece una exposición uniforme que cubre el 100% del área destinada para depósito de la muestra. La lámpara empleada es de mercurio y ofrece una potencia máxima de 200 Watts, el intervalo de radiación que ofrece es de  $\lambda = 260\text{nm} - 325\text{ nm}$  [22], con una intensidad estable máxima de  $160\text{ mW/cm}^2$ .

#### **Controlador de intensidad constante (CIC).**

El CIC es básicamente un sistema de control automático que mediante un sensor, chequea, ajusta la corriente y voltaje necesarios para obtener la potencia deseada. El CIC mantiene la intensidad de la lámpara dentro de un  $\pm 2\%$  del valor ajustado por el operador [23].



a)



b)

**Figura 4.2.4.1** a) Alineadora Profesional Optical Associate Inc. Serie 200. b) Componentes de la Alineadora.

### **4.2.5 Revelado**

En el revelado del fotoresist se utilizó, Revelador AZ400K de AZPRODUCTOS, este tipo de revelador elimina las partes expuestas a la luz U.V.

El fabricante recomienda para el revelado dos concentraciones diferentes de Revelador y agua desionizada; una de ellas tiene la relación de concentración de 1:3 esta ofrece una mayor sensibilidad y tiempos más cortos de revelado, otra de ellas tiene la relación de 1:4 con la que se obtiene un alto contraste y resolución en las formas de los patrones.

En este trabajo se siguió la recomendación del fabricante y se optó por la concentración 1:4, debido a su alto contraste y resolución.

El tiempo de vida de una solución preparada de revelador depende de la cantidad de Dióxido de carbono absorbido del aire y también de las proporciones disueltas de fotoresist [18].

### **4.2.6 Primer ataque químico**

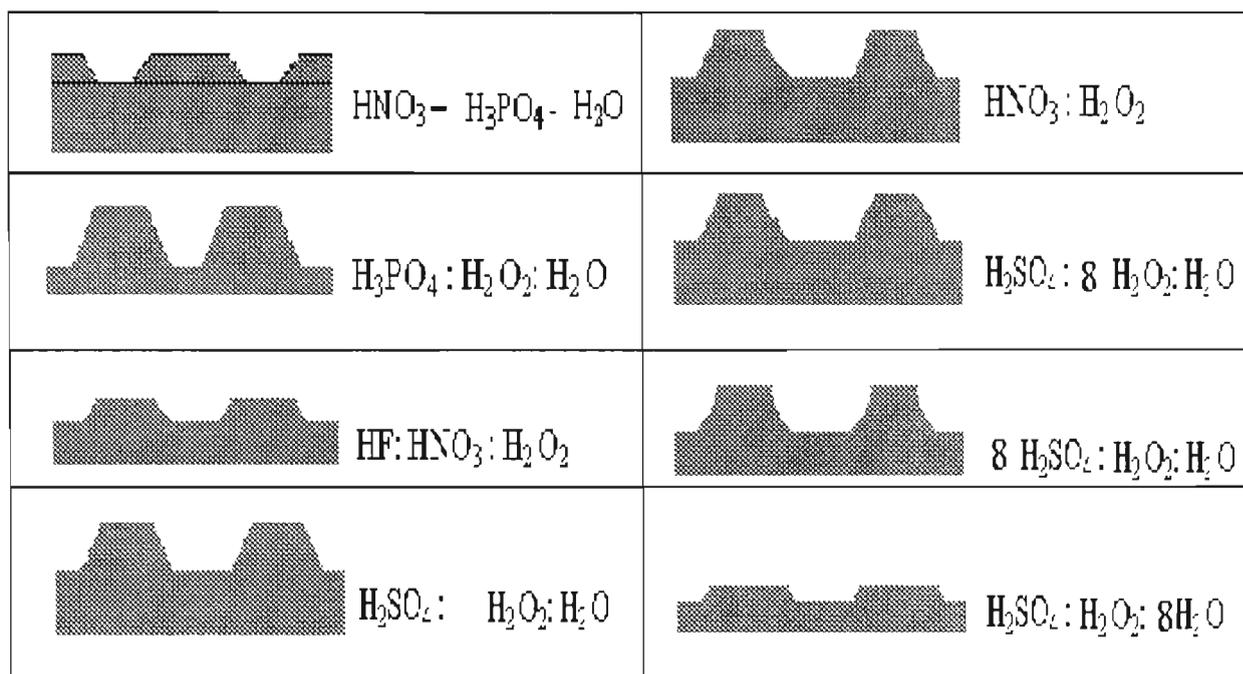
Para obtener en el presente trabajo las formas definidas, de las estructuras de los canales sobre GaAs en áreas definidas por la litografía, se utilizaron varias soluciones con alto grado de ataque anisotrópico.

El ataque anisotrópico de las soluciones, ataca selectivamente los planos del GaAs dando como resultado la estructura de los canales [20]. En este tipo de ataque químico, los factores que determinaron el perfil óptimo para nuestros fines en el ataque de un cristal fueron; la composición de la solución, la temperatura, el tiempo y la agresividad de corrosión del atacante hacia la mascarilla del fotoresist.

En este trabajo, en el primer ataque se utilizaron soluciones atacantes que contenían diferentes concentraciones de ácido, peróxido de hidrogeno y agua desionizada. En la composición de la solución atacante se utilizaron ácidos débiles ( $C_3H_5(COOH)_3$  (ácido cítrico)), así como también ácidos fuertes ( $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico),  $HNO_3$  (ácido nítrico),  $H_3PO_4$  (ácido fosfórico),  $HCl$  (ácido clorhídrico) y  $HF$  (ácido fluorhídrico)). En el ataque químico con  $C_3H_5(COOH)_3$  y  $HNO_3$  solo se utilizó una mascarilla de fotoresist; sin embargo a las muestras atacadas con ácidos fuertes se les agregó una mascarilla adicional de Spin-on-glass ( $SiO_2$  (Dióxido de silicio)), véase Apéndice 1 para el depósito de Spin-on-glass. La velocidad y tiempo de ataque sobre las muestras depende de la concentración de peróxido de hidrogeno y agua en la solución de ataque.

Los perfiles obtenidos en el primer ataque anisotrópico del GaAs por soluciones con concentraciones diferentes de peróxido y agua, se ilustran en la figura 4.2.6.1.

Solución atacante	Tiempo de ataque	Profundidad de Ataque $\mu\text{m}$	Temperatura en centígrados
$\text{H}_2\text{SO}_4 - 8\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	1 minuto	14	25 - 30
$5\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	1 min	8	30
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	1 min	5	28
$\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$	1 min	7	25
$\text{HF} - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	1 min	10	28
$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$	2 min	8	28



**Figura 4.2.6.1.** Perfiles del primer ataque realizado por soluciones con diferente concentración de ácido, agua y peroxido de hidrogeno.

### **4.2.7 Retiro de fotoresist**

Después de haberse realizado el primer ataque, se retiro el fotoresist para efectuar el siguiente paso; este consiste en hacer un segundo ataque químico que figure las formas de los canales.

### **4.2.8 Segundo ataque químico**

Para el segundo ataque se tomo en cuenta el perfil del primer ataque sobre el GaAs, ya que de acuerdo al él se construirá la estructura del canal; en este se utilizaron las mismas soluciones atacantes y en otras ocasiones no, se variaron las concentraciones, el tiempo y la temperaturas de la soluciones reactantes.

## **4.3 Variación de parámetros**

### **4.1 Fitolitografía**

En la fitolitografía se variaron algunos de los paramentos de acuerdo a otros resultados experimentales de trabajos anteriores.

En la limpieza de los substratos se utilizo tricloroetileno, metanol y agua desionizada, el tiempo de limpieza del substrato dentro de cada alcohol se vario entre 5 y 10 minuto, así también para la obtención de una superficie

óptima para procesos posteriores se varió el tiempo de ataque entre los 2min y 5min.

Así mismo dentro de los parámetros que también se variaron fue el tiempo de girado del spinner, en el cual se estuvo experimentando entre los 15 y 30 segundos con el fin de obtener un promedio en el espesor de la película de fotoresist sobre el substrato.

Después de haber realizado el depósito de fotoresist, se efectuó el pre-horneado en el cual se realizaron algunas variaciones con la finalidad de obtener mejor adherencia y eliminación de solventes, los tiempos de Pre-horneado se variaron entre 15 y 30 minutos, así también se varió la temperatura entre los 85 y 105 centígrados.

En la exposición se utilizó un tiempo de exposición fijo de 45 segundos, este tiempo es resultado de experimentación de trabajos anteriores [19], el cual es considerado como óptimo para el grabado de imágenes, el cual se optó en aplicarlo.

En el revelado de fotoresist el tiempo se varió entre los 20 y 40 segundos, esto con la finalidad de encontrar una mejor definición en la imagen. Así también la temperatura del revelador se varió entre los 15 y 45 centígrados.

### 4.3.2 Primer ataque químico con solución acuosa

Para el grabado químico se utilizaron substratos de (100)GaAs tipo-n, con dopaje de silicio y una densidad de portadores de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En el este trabajo se reportan las características de grabado sobre la superficie de GaAs (100) por soluciones de sistemas diferentes; (i)HCl, (ii)HF, (iii) HNO<sub>3</sub>, (iv) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como es ilustrado en la figura 4.2.6.1.

El grabado de perfiles en (100) GaAs es observado en las direcciones ortogonales a lo largo de los planos (110) y  $\bar{1}10$ .

Así también, en el ataque químico selectivo se varía el tipo de mascarilla; esta puede ser de fotoresist o SiO<sub>2</sub> de acuerdo a la agresividad de ataque de la solución.

Para obtener en el primer ataque el grabado de un perfil piramidal, los sistemas de ataque se variaron a conveniencia en los siguientes grupos: (i) el sistema HCl (HCl: H<sub>2</sub>O), (ii) el sistema HF (HF: HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF: HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O), (iii) el sistema HNO<sub>3</sub> (HNO<sub>3</sub>: H<sub>2</sub>O), (iv) el sistema H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O), (v) el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O) y (vi) el sistema (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(COOH)<sub>3</sub>.

Así también para cada sistema se varió la concentración de ácido, peróxido y agua desionizada, manteniendo constante la temperatura a 60 centígrados en las soluciones atacantes, así también se varió el tiempo según la razón de ataque del sistema.

### **4.3.3 Segundo ataque químico con solución acuosa**

Para obtener la estructura de los canales en el segundo ataque químico se realizó el ataque con diferente solución reactante. Así mismo, se varió las concentraciones de ácido, peróxido y agua desionizada, manteniendo constante la temperatura en 60 centígrados.

Como resultado en la variación de parámetros en los ataques químicos realizados, fue posible optimizar el grabado de los canales.

## **4.4 Resultados experimentales**

El objetivo del presente trabajo, como ya se ha mencionado anteriormente, es encontrar los parámetros adecuados que nos permitan la fabricación de canales óptimos, por la técnica de doble ataque químico, con la finalidad de ser utilizados como eficientes guías de onda, en la elaboración de diodos láser tipo REIF.

En esta sección se dan los parámetros óptimos del proceso fotolitográfico, que se empleó en el desarrollo de la técnica de grabado químico como sistema óptico. Así como, también la optimización de los ataques químicos.

En el proceso fotolitográfico: la limpieza de los substratos debe ser de gran calidad ya que si no se cuenta con una estricta limpieza, no habrá

resultado en los siguientes procesos. El tiempo de limpieza en cada alcohol debe ser un tiempo suficiente, así que para obtener un total desengrasado este debe ser un tiempo de 10 minutos mínimos. El ataque químico para mejorar la superficie del substrato debe hacerse con una solución que nos permita dejar la superficie de los substratos en forma de espejo; y una de las soluciones atacantes que nos permite obtener estas características es  $5\text{H}_2\text{SO}_4: \text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ , atacando solo por 2 minutos y después realizando un enjuagado con agua en abundancia, este ataque nos permite quitar las imperfecciones y dislocaciones sobre la superficie del substrato.

En el depósito de fotoresist se coloca una pequeña gota dependiendo esta del tamaño de la muestra. El tiempo de girado óptimo del spinner de 20 segundos nos permite obtener una película uniforme de fotoresist de  $100\ \mu\text{m}$ .

En el Pre-horneado la temperatura y tiempo con la cual se obtiene la mejor adherencia y sin afectar la fotosensibilidad del fotoresist es de 95 centígrados por 15 minutos.

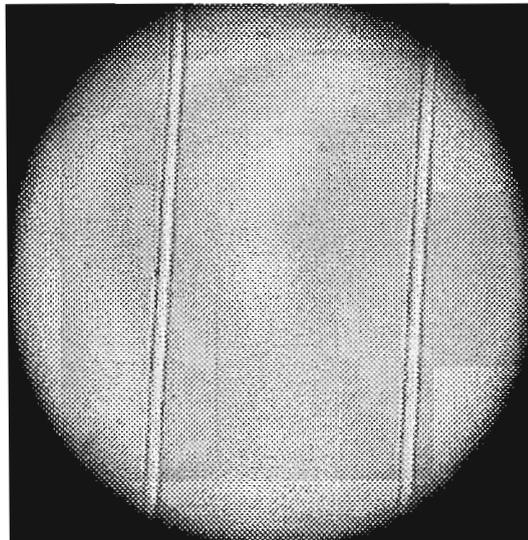
Así también, en el caso de la exposición se tomo los resultados de otras experimentaciones tomando como optimo el tiempo de 45 segundos.

En el revelado con la relación de 1: 4 de revelador y agua desionizada se obtienen buenos resultados debido a su alto contraste de imagen, el tiempo de revelado para una buena definición de los patrones es de 30 seg.

Después de haber realizado el revelado es recomendable enjuagar con agua DI, esto con el fin de parar el revelado y eliminar residuos de fotoresist. En la siguiente ilustración de la figura 4.4.1 se muestra la imagen de los patrones litográficos sobre un sustrato de GaAs.

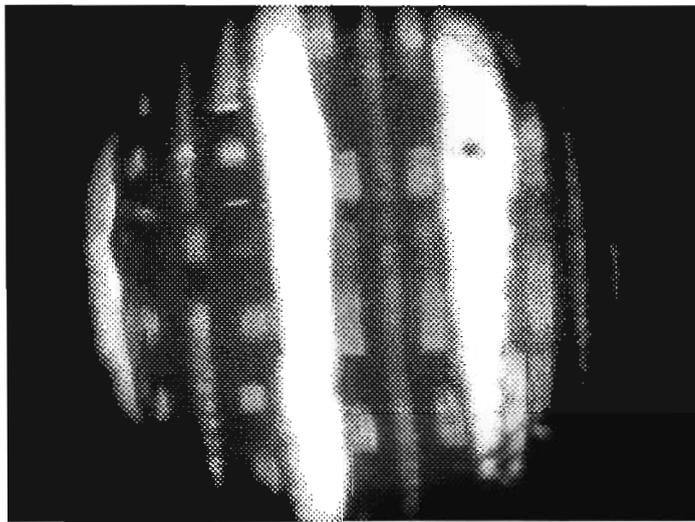
A continuación los parámetros óptimos que nos definen el primer grabado selectivo.

Para obtener en el primer ataque químico el perfil óptimo para la fabricación posterior de los canales, como se dijo en la sección 4.2.2 se utilizaron varios sistemas con concentraciones diferentes de ácido, peróxido y agua desionizada; a partir de estas variaciones se encontraron condiciones óptimas para el primer ataque selectivo en forma piramidal. Las soluciones

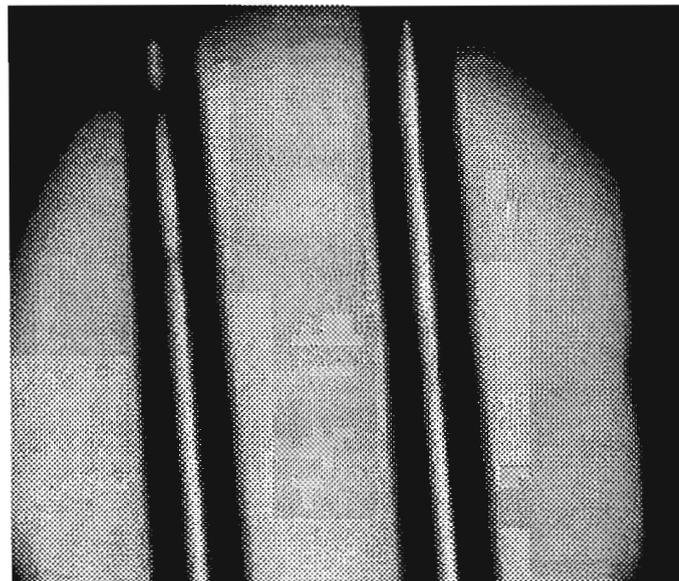


**Figura 4.4.1** Fotografía de franjas ( 15 micras ancho y 300 micras de separación ) de fotoresist depositado sobre GaAs. La ampliación de microscopio de 20X.

que nos definen estas formas son:  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  a una razón de 1:1:1,  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  a una razón de 1:1:1 y  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  a una razón de 1:10, pero sin embargo las dos primeras hacen un ataque muy rápido, provocando un clivado hostil en el grabado de GaAs, sin embargo la solución atacante  $\text{HNO}_3 : 10\text{H}_2\text{O}$  nos permite obtener en el primer ataque la forma definida y suave en el clivado del perfil piramidal, a continuación se ilustra el grabado con esta solución en la figura 4.4.2.



(a)



b)

**Figura 4.4.2.** Primer grabado con solución  $\text{HNO}_3 : 10\text{H}_2\text{O}$ . (a) Para un tiempo de 45 min. de ataque. (b) Tiempo de ataque en el grabado de esta estructura, 15 min

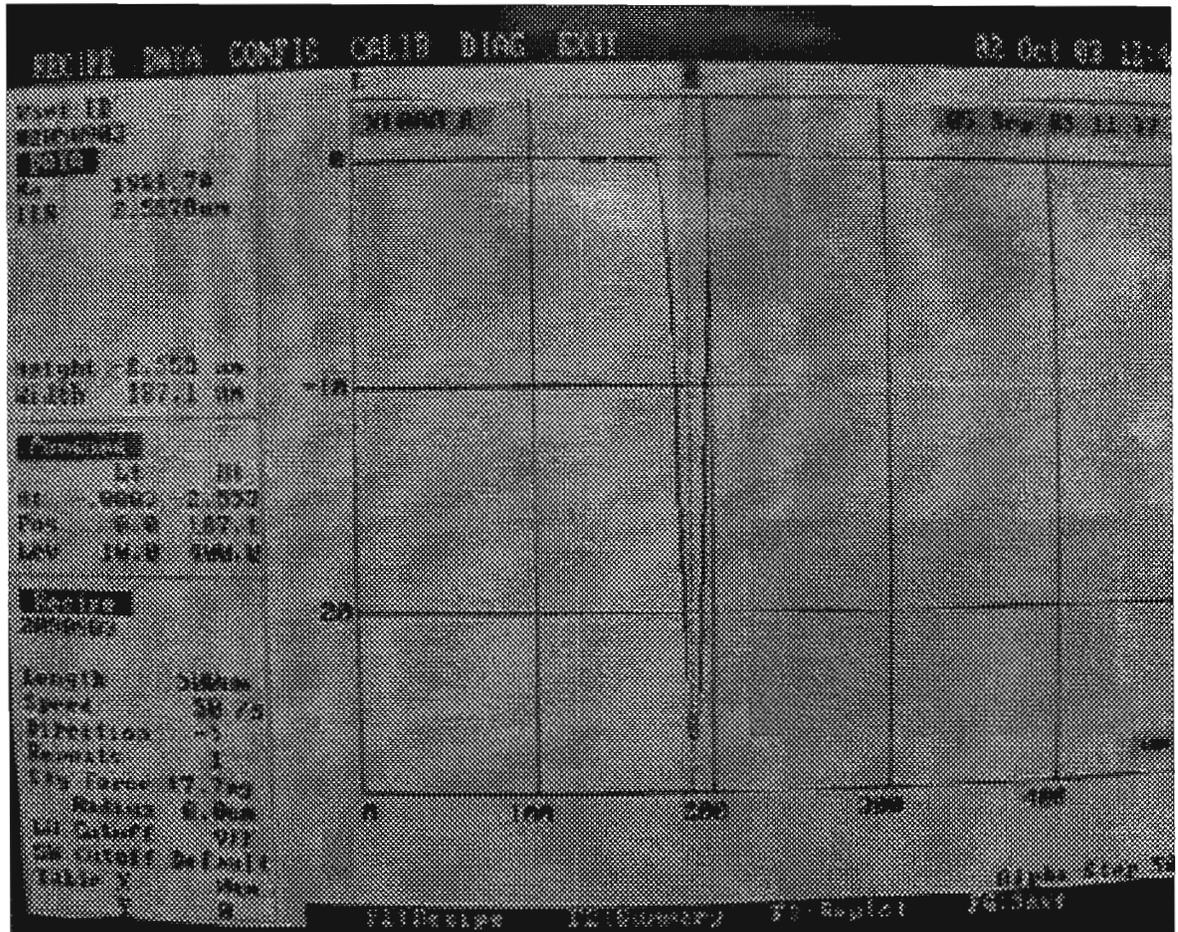


Figura 4.4.3. Perfil obtenido en el primer ataque químico. La imagen se obtuvo utilizando un Perfilómetro Alpha-step 500.

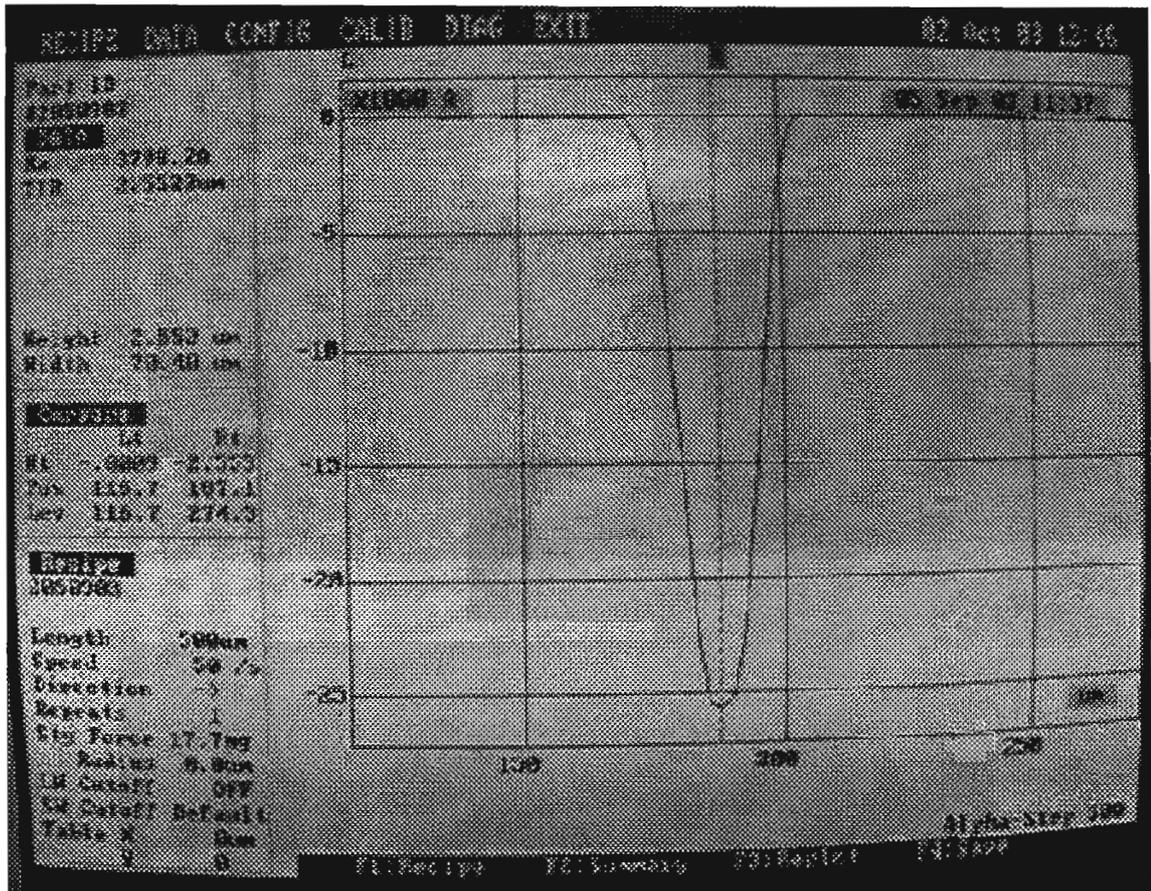
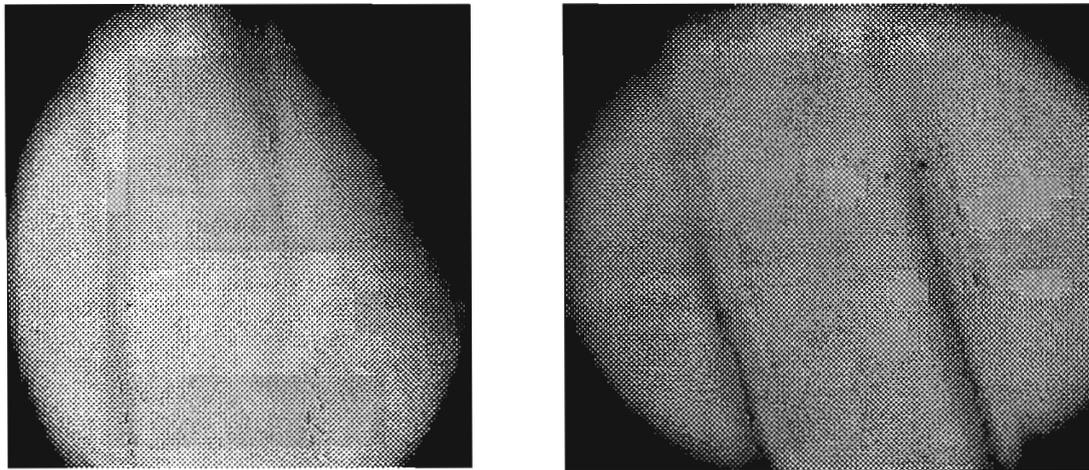


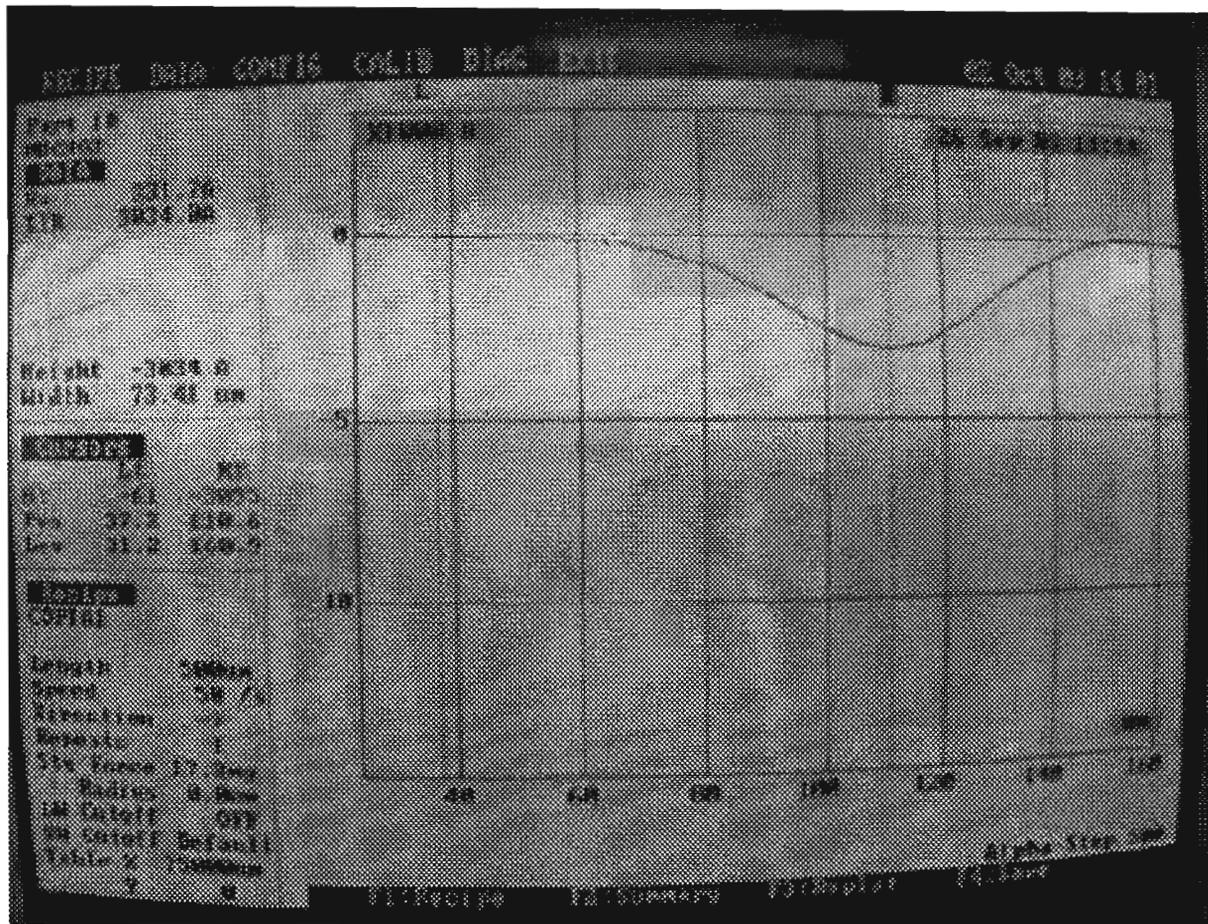
Figura 4.4.4. Perfil del primer ataque químico con  $\text{HNO}_3 : 10\text{H}_2\text{O}$ , a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  en un tiempo de 15 min. de ataque, con profundidad de  $2.552\mu\text{m}$  x  $30\mu\text{m}$  de ancho.

Variando parámetros se obtuvo que las velocidades de ataque por algunos sistemas no permita el grabado de la estructura de canales. Así como, también algunos sistemas dañan la superficie del sustrato, ya que estos atacan la superficie mas rápidamente donde hay dislocaciones internas en el sustrato. Para obtener una buena definición en el segundo ataque

selectivo, se debe disminuir la concentración de peróxido y agua en las soluciones, como también utilizar sistemas que nos permitan obtener un ataque uniforme sobre toda la superficie del sustrato. En este trabajo una de las soluciones que nos permitieron obtener de manera óptima el grabado de canales son:  $8 \text{ H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  y  $5\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  estas soluciones tienen velocidades de ataque entre los 6-8 micras/minuto a una temperatura de 60 centígrados, estas concentraciones de ácido, peróxido y agua nos permite hacer ataque suave sobre toda la superficie, permitiéndonos el grabado de la estructura de un canal, como se ilustra en la figura 4.4.5.



**Figura 4.4.5.** Canales fabricados, por un segundo ataque con la solución  $5\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.4.6.** Perfil del segundo ataque, con solución  $5\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  a un tiempo de ataque de 1 hora 45 min. A una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

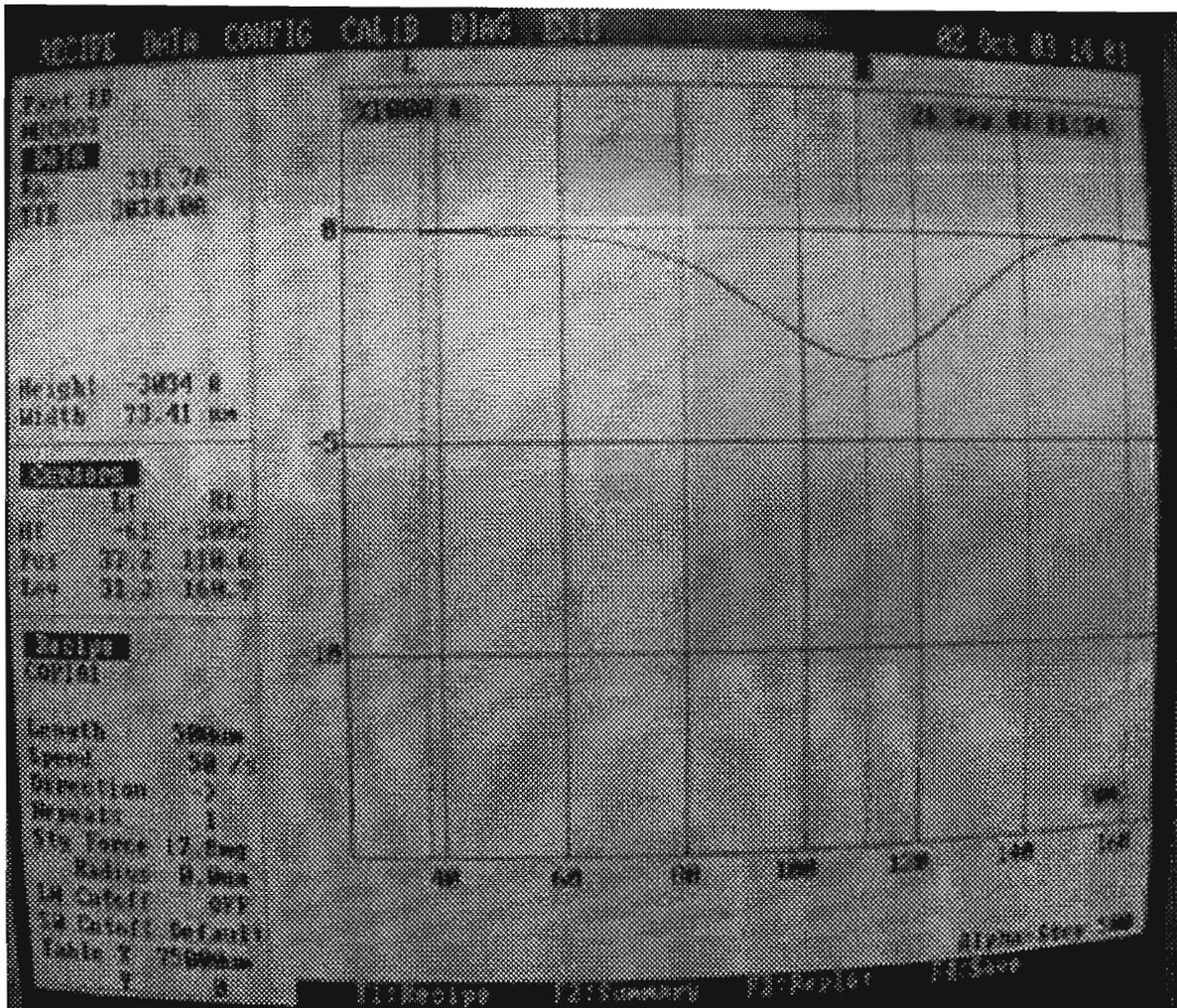
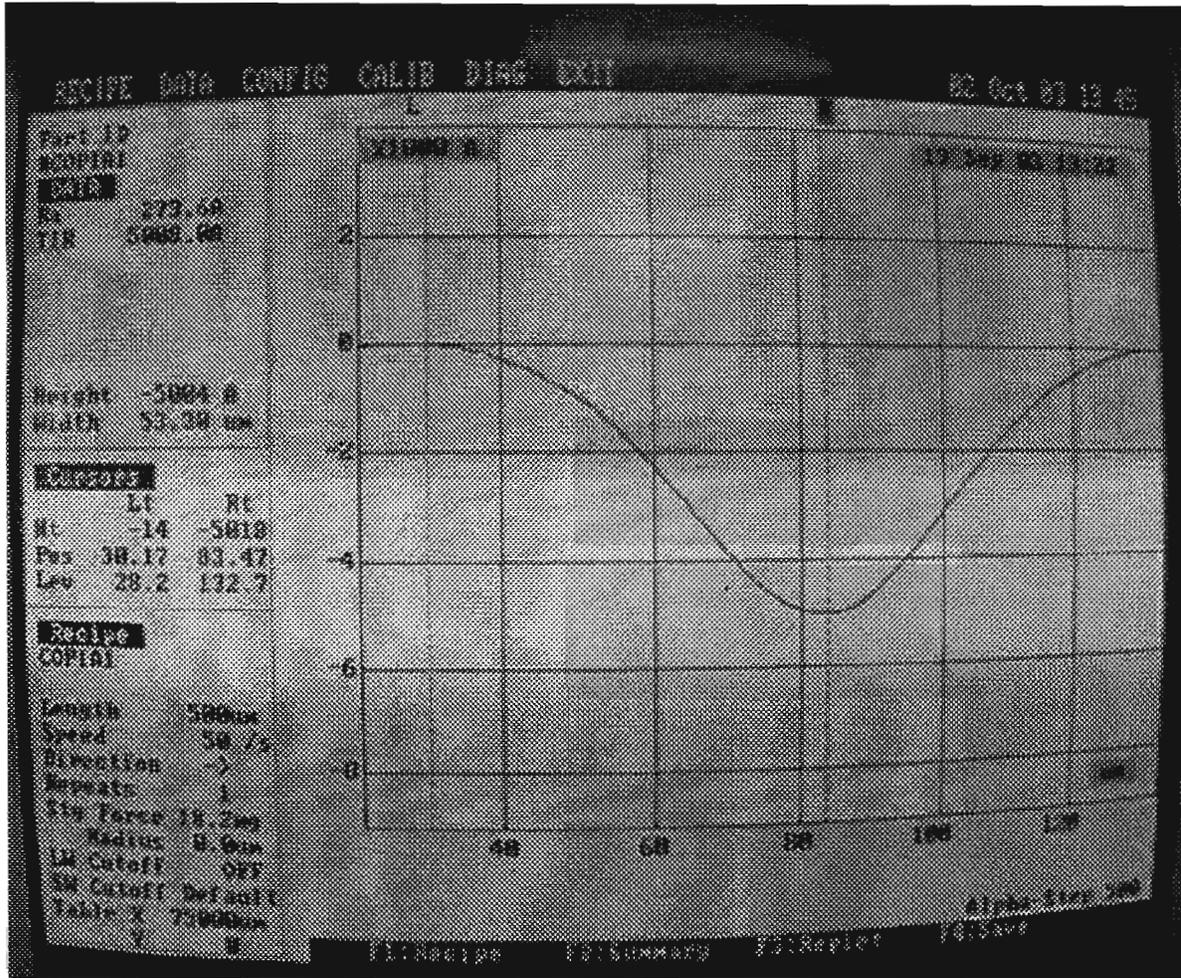


Figura 4.4.7. En esta figura se observa, que el grabado del canal tiene 3834 A profundidad x 100μm de ancho.



**Figura 4.4.8** Estructura de canal fabricado, con un tiempo de ataque de 2 horas y 15 min. A temperatura de 60 centigrados y utilizando solución de ataque  $5\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## CAPITULO 5

# CONCLUSIONES

En este trabajo se propuso una nueva técnica experimental, con el propósito de obtener canales que sirvan para fabricar Diodos Láser tipo REIF de manera eficiente y económica. Así como, optimizar los parámetros en el desarrollo de dicha técnica.

Para lograr el objetivo propuesto, fue necesario el uso de la fotolitografía, ya que es una de las principales herramientas para el desarrollo de la técnica de doble ataque químico en solución acuosa, para la fabricación de estructuras en forma de canal, de una manera sencilla, económica y eficiente.

Los resultados obtenidos muestran que la estructura de los canales fabricados es igual a los fabricados por otras técnicas anteriormente desarrolladas [8], además se puede fabricar en serie un gran número de estos sobre un sustrato, en un tiempo corto, con la misma calidad y dimensiones. Así también, después de haber sido encontrados los parámetros óptimos, estos pueden ser totalmente controlados.

Como se variaron algunos parámetros para la optimización de dicha técnica, en fotolitografía se ajustaron algunos, que nos permitieran la mejor definición de imagen de patrones, desde la limpieza de los substratos hasta el grabado de imagen de patrón.

De acuerdo con las observaciones realizadas, se puede concluir que las soluciones atacantes óptimas para lograr canales con las dimensiones adecuadas, son las siguientes:

Para el primer ataque  $\text{HNO}_3 : 10\text{H}_2\text{O}$  con un tiempo óptimo de ataque de 30 min. con 30seg. a una temperatura  $60^\circ\text{C}$ , realiza un ataque selectivo lento y suave sobre las partes expuestas.

Para el segundo ataque se usa  $5\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  con un tiempo óptimo de ataque de 45 min. A una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . Esta solución realiza un ataque uniforme sobre toda la superficie, logrando un ataque suave, y definido sobre el primer ataque.

Así también, en las observaciones realizadas con respecto a los ataques químicos, se concluye que en las soluciones atacantes a mayor concentración de Peróxido se tendrá una velocidad de ataque mayor. Sin embargo si la concentración de ácido y agua es mayor que la concentración de Peróxido en una solución atacante, esta realizara un ataque lento y suave.

No es conveniente utilizar concentraciones atacantes que tengan altos contenidos de Peróxido, debido a que estas deterioran la superficie del material. Como también, no es conveniente dejar las muestras tiempos prolongados en una solución atacante, ya que debido a ello no es posible obtener el perfil de profundidad 3 micras requerido en los canales, otro de los motivos, porque no se debe dejar que permanezcan las muestras sumergidas demasiado tiempo dentro de las soluciones de ataque, es que ello implica un ataque a capas internas del material, y como consecuencia inutilizarlo para procesos posteriores.

En este trabajo no fue posible experimentar con más sistemas de ataque, solo se utilizaron algunos, pero cabe la posibilidad de que algún otro sistema mejore la calidad y definición de los perfiles. Dejando abierta la posibilidad a otros experimentos sobre el grabado con algún otro sistema. Quedan como propuesta a futuro, el estudio y determinación de los parámetros de medir y comparar la calidad de los perfiles de manera cuantitativa, ya que por ahora solo se cuenta con la medición de perfil de estructura con el Perfilómetro como manera de optimización.

## APÉNDICE 1

### MASCARILLA DE SPIN-ON-GLASS (SiO<sub>2</sub>).

En el grabado químico, la elección de algunas soluciones químicas, se presenta el problema de que alguna de ellas ataque a las franjas de fotoresist y por lo tanto no pueden ser usadas para ataques selectivos de cristales de GaAs a través de mascarillas de fotoresist entonces se recurre a la opción de una mascarilla de Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>) adicional.

El Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>) es un polisilicato de gran utilidad en la industria dedicada al recubrimiento de materiales, debido a sus propiedades de cristalinidad, alta dureza, difícil corrosión y ajustarse al material a recubrir.

Para realizar el depósito de una mascarilla de (SiO<sub>2</sub>) se lleva a cabo el siguiente proceso:

- 1) Primeramente se coloca el sustrato de GaAs sobre el Spinner, se le depositan una o dos gotas Spin-on-glass sobre el Substrato, enseguida se hace girar en el Spinner por 20 seg. Esto es con la finalidad de obtener una película uniforme de 1 micra de espesor óptima para futuros procesos.
- 2) Como segundo paso se realiza el Pre-horneado a una temperatura de 95 °C x 15 min., para eliminar Solventes, tener una mejor uniformidad

en la superficie del sustrato y así adquirir una semiadherencia, ya que el  $\text{SiO}_2$  es fácilmente removido si no se realizan los hornados adecuados.

- 3) Enseguida se realiza un Horneado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  x 15 min. Para tener una mayor dureza y adherencia de la película sobre el sustrato.
- 4) A continuación se le pone una mascarilla de fotoresist, realizando el mismo proceso Fotolitográfico descrito en la sección 4.1.1.
- 5) Después de obtener la imagen en los patrones en el fotoresist, se realiza el revelado del  $\text{SiO}_2$ .

El  $\text{SiO}_2$  solamente es disuelto por el sistema HF, se recomienda la siguiente concentración: 50% de agua desionizada y 50 % HF a temperatura ambiente por 25 seg., con esta concentración se tiene la ventaja de que no es atacado el sustrato de GaAs.

Una película de  $\text{SiO}_2$  puede ser utilizada para proteger a sustratos o muestras de un ataque químico hostil o como dieléctrico en la fabricación de un dispositivo semiconductor.

## REFERENCIAS

- [1] V. A. Mishourny, A. Y. Gorbachev, I. E. Berishev, Láseres Semiconductores I ciencia 239 (1996).
- [2] J. L. Vossen, J. H. Thomas, J. S. Maa, y J. J O'Neill, J. Vac. Sci. Technol. A2, 212 (1984).
- [3] D. V. Podlesnik y R. M. Osgood, Jr in Laser-Controlled Chemical Processing of Surface, ed. A. W. Jhonson, D.J. Ehrlich, y H. R. Schlossberg (North-Holland, Amsterdam, (1984).
- [4] M. A. Rebolledo y A. Blesa, Tecnologías Fónicas y Comunicaciones Ópticas, Ed. Caja Rural (De Truel) Capitulo1.
- [5] Michael L. Tilton, Gregory and C. Dente, Member of IEEE. Alan Paxton, J. Cser, Richard K and De Freez, Member of IEEE. Charles E. Moeller and D. Depatie. High Power, Nearly Diffraction-Limited output from a Semiconductor

Laser with an Onestable Resonator. IEEE Journal of quantum Electronics, Vol. 27. No. 9 september1991.

- [6] S. Guel. Láseres Semiconductores de alta potencia: diferentes sistemas. Revista Mexicana de Física. Vol. (44)5, pag. 427- 439, octubre 1998.
  
- [7] Y. A. Arian'ev, Láser resonator and the beam divergence problem, The Adam Higer Series on Optics an Optoelectronics, Capitulo 1.
  
- [8] S. Guel. High Power Coherent Semiconductor Laser with Continuos Photoetched Shaped Unestable Resonator. Capitulo 2 y 3. Ph. Doctoral, University of New México. Albuquerque, New Mexico, july 1994.
  
- [9] Dragan V. Podlesnik and Heintz H. Gilgen. Láser-z Controlled etching of semiconductors in solutions. Laser Chemical processing for microelectronics Vol. 7.Capitulo4.
  
- [10] Marina Portillo Rangel, Fabricación y clasificación de canales para Diodos Láser tipo REIF (Resonado Inestable Figurado), Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, julio de 1999.

- [11] Sadao Adachi and Kunishige Oe, Chemical Etching Characteristics of (100) GaAs, J. Electrochem. Soc. Vol. 130, No. 12, december 1983.
  
- [12] Pablo Alonso, Rafael Cebeira, Ma. José García y Eloísa Ortega, Química. Capitulo 7 y 8, Ed. McGraw Hill.
  
- [13] J. P. Mckelvy. Física del estado sólido y semiconductores. Capitulo 16. Ed. Limusa.
  
- [14] Sadao Adachi and Kunishige Oe, Chemical Etching of GaAs. J. Electrochem. Soc. Vol. 131, No. 1, january 1984.
  
- [15] Don W. Shaw, Localized GaAs etching with acidic hydrogen peroxide solutions. J. Electrochem Soc. Vol. 128, No. 4, april 1984.
  
- [16] Mutsuyuky Otsubo, Takao Oda, Hisao Kumabe. and Hidejiro Miki. Preferential Etching of GaAs Through Photoresist Masks. J. Electrochem Soc. Vol. 123, No. 5, may 1976.
  
- [17] Introduction To Microelectronic Fabrication. Modular Series On Solid State Devices. Volumen V. Richard C. Jearger. Ed. Addison-Wesley, 1988, pag. 18.

- [18] AZ Products Bulletin, AZ5200 Positive Photoresist, <http://www.ece.uiuc.edu/ece344/new/appendice>.
- [19] Sergio Enrique Hernández Corpus, *Tecnología Post-epitaxial para la fabricación de Diodos a base de GaSb con voltaje de ruptura mayores a 20 Volts*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México, enero2001.
- [20] Jorge Ledezma Gallegos, *Fabricación de perfiles Variables en heteroestructuras para la obtención de Resonadores Inestables*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México, diciembre 1999.
- [21] Operation Manual OAI Series 200 Tabletop Manual Mask Aligner & U.V. Exposure System.
- [22] Operation Manual OAI series 200, Collimated U.V. Lightsources.
- [23] Operation Manual OAI series 200, 500W Near U.V. Constant Intensity Controller.