



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS

**FABRICACION DE ESPEJOS MICROSCOPICOS EN
InAs Y GaSb PARA SU APLICACION EN
LASERES DE EMISION SUPERFICIAL.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**

P R E S E N T A

GUILLERMO HUERTA CUELLAR.

ASESORES

**DR. SALVADOR GUEL SANDOVAL.
DR. FRANCISCO JAVIER DE ANDA SALAZAR.**

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto 2004





UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS

**FABRICACION DE ESPEJOS MICROSCOPICOS EN
InAs Y GaSb PARA SU APLICACION EN
LASERES DE EMISION SUPERFICIAL.**

Ing. Físico Guillermo Huerta Cuéllar.

Dr. Salvador Guel Sandoval (Asesor).

Dr. Francisco Javier de Anda Salazar (Asesor).

Dr. Adriana Gaona Couto (Sinodal).

Dr. Andrei Yu Gorbachev (Sinodal).

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto 2004



Existen dos clases de hombres:

- *Los que pasan la vida soñando
y los que dan vida a sus sueños*
 - *Los que sueñan con logros
y los que logran sus sueños*
 - *Los que siguen las huellas
y los que las dejaron*
- *Los que ven para poder creer
y los que creen antes de ver*
 - *Los que te pisan al subir
y los que suben a ayudar*
 - *Los que te dan confianza
y los que te la quitan*
- *Los que dan sin pedir a cambio
y los que te piden el cambio*
 - *Los que escogen una de dos
y los que toman las dos*
- *Los que se asoman por la ventana
y los que se salen por ella*
 - *Los que hacen, se reproducen y mueren
y los que nacen, producen y nunca mueren...*

AGRADECIMIENTOS

De una manera muy respetuosa quiero agradecer a todas las personas que de forma directa o indirecta han estado conmigo y me han apoyado durante la realización de este trabajo.

Principalmente, quiero agradecer al Dr. Salvador Guel que me dio la oportunidad de llevar a cabo este proyecto del cual se tienen expectativas a futuro que me gustaría poder realizar o ver realizadas. Le agradezco por el tiempo que me brindó y por su interés en que la relación alumno-maestro no fuera solo de trabajo y estudio, sino que también se llevara en un ambiente de amistad.

Al Dr. Francisco de Anda porque siempre tuvo tiempo para atender las dudas que yo tuviera, por su apoyo para llevar a cabo la realización del presente trabajo y por todo lo que puso de su parte para mi aceptación en l'Université Montpellier, que aunque no se pudo realizar ese proyecto, hizo más de lo que yo esperaba.

A mis sinodales Dr. Andrei Gorvatchev y Dra. Adriana Gaona por sus consejos para mejorar el trabajo y por el tiempo que dedicaron para revisarlo.

Al Maestro José G. Nieto porque desde la licenciatura siempre se ha mostrado con interés de apoyarme y darme su tiempo para cualquier tipo de duda que yo haya tenido. Por hecharme la mano en cualquier ocasión, aquí en el instituto o desde Francia.

Al Dr. Alfonso Lastras, Director del IICO, por darme la oportunidad de realizar los estudios de Maestría en este institutito.

A todos los investigadores del IICO que me compartieron sus enseñanzas, en especial al Dr. Víctor Hugo Méndez que me apoyó al final del trabajo con las mediciones del Microscopio de Fuerza Atómica.

A mi Mamá y mis hermanos que me animan para seguir mirando hacia adelante para lograr las metas que me he planteado.

A Adriana del Carmen Hernández por estar a mi lado y brindarme su apoyo, su entusiasmo y su interés para yo culminara esta etapa de mi vida.

A Vanessa, Gabriela y Octavio que desde antes de que yo comenzara la Maestría me apoyaron y ahora que estoy finalizándolo siguen animándome y compartiéndome su amistad.

A Perla y Tello que han compartido conmigo tantos momentos en las buenas y las malas y me han apoyado tanto para que este trabajo se lleve a cabo.

A mis compañeros Jorge, Irasema, Mario, Paco, Elvia, Noe, porque cualquiera de ellos tuvieron la disposición comentar algún asunto conmigo o de compartir algún momento.

Al CONACYT por otorgarme la beca económica para llevar a cabo mis estudios de Maestría (contrato 172560).

RESUMEN

En este trabajo se muestra un método innovador de ataque químico asistido con luz láser, diseñado específicamente para obtener cavidades parabólicas sobre la superficie de GaSb tipo n y que puede ser aplicado a otros semiconductores al utilizar los atacantes correctos.

Las soluciones que se utilizaron para realizar los ataques químicos fueron 1M de HCl y 0.2M de H₂SO₄ diluidas en agua. Se encontró que con estas soluciones se obtuvieron buenos resultados al poder realizar las superficies parabólicas en GaSb tipo n, pero no en GaSb sin dopar y tipo p. Un análisis de las cavidades obtenidas muestra que la velocidad de ataque tiene una tendencia lineal con respecto al tiempo.

Al final este método se sugiere una posible aplicación en Láseres de Emisión Superficial, proponiendo que las cavidades obtenidas por su tamaño (profundidad $< 1 \mu\text{m}$ y diámetro $\cong 200 \mu\text{m}$), puedan ser usadas como lentes en el haz de salida y aumenten la coherencia espacial, al desviar los modos de orden superior.

INDICE

CAPITULO UNO

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO DOS

LASERES DE EMISION SUPERFICIAL.....	5
-------------------------------------	---

2.1 Antecedentes.....	5
2.2 Los láseres de emisión superficial.....	7
2.2.1 Láseres de emisión superficial con cavidad vertical.....	9
2.2.2 Láseres de emisión superficial con rejillas desacopladas.....	10
2.2.3 Láseres de emisión superficial con deflector de haz integrado.....	11
2.3 Láseres de alta potencia.....	12
2.4 Aplicaciones.....	13
2.5 El futuro.....	13

CAPITULO TRES

ATAQUE QUIMICO DE MATERIALES.....	15
-----------------------------------	----

3.1 Ataque químico en soluciones.....	15
3.2 Química del ataque en soluciones.....	17
3.3 Ataque asistido por luz.....	20
3.4 Dependencia de la longitud de onda en el ataque controlado por luz.....	24
3.5 Ventajas del ataque fotoquímico.....	26

CAPITULO CUATRO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	28
4.1 Arreglo experimental.....	29
4.2 Limpieza de las muestras.....	31
4.3 Ataque químico fotoselectivo en GaSb.....	32
4.4 Ataque químico fotoselectivo en InAs.....	34

CAPITULO CINCO

RESULTADOS Y DISCUSION.....	35
------------------------------------	-----------

CAPITULO SEIS

CONCLUSIONES.....	43
--------------------------	-----------

APENDICE A

LIMPIEZA DE SEMICONDUCTORES.....	45
---	-----------

APENDICE B

SOLUCIONES DE ATACANTES TIPICOS PARA METALES.....	48
--	-----------

APENDICE C

SOLUCIONES DE ATACANTES TIPICOS PARA SEMICONDUCTORES.....	50
--	-----------

APENDICE D

FIGURAS OBTENIDAS DE LOS PERFILES DE ATAQUE.....	53
---	-----------

REFERENCIAS.....	66
-------------------------	-----------

CAPITULO UNO

INTRODUCCION

El ataque químico en soluciones líquidas ha sido una técnica ampliamente usada desde hace algunos años en la tecnología de procesado de semiconductores y aún hoy continua siendo un método importante.^[1] Las funciones del ataque químico incluyen: la remoción de material dañado en la superficie causado por medios mecánicos, la limpieza de superficies, el revelado de imperfecciones, la eliminación de defectos en la superficie del material, la formación de patrones, la delineación de aberturas a través de varias capas del semiconductor, ataque in situ de superficies de alta calidad por crecimiento epitaxial, etc.^[2]

Se tiene reporte de un trabajo llevado a cabo por S. Guel Sandoval, S. D. Hersee, A. H. Paxton y J. G. McNerney, en donde se explica un método de ataque químico asistido por luz láser para producir canales laterales con formas parabólicas en semiconductores. Dicho método fue exitosamente probado en la fabricación de láseres de emisión lateral.^[3]

En este trabajo se presenta un tipo de ataque químico que de cierta manera es semejante al mencionado anteriormente, pero con resultados diferentes. Dicho método está diseñado para formar cavidades parabólicas en las superficies de semiconductores, sumergiéndolos en una solución atacante y haciéndoles incidir radiación láser con un cierto tiempo de exposición y un área de luz determinada sobre la superficie. Para esto, es necesario que el haz de luz incidente en la muestra tenga una energía mayor que la energía de banda prohibida de semiconductor utilizado.

Actualmente la tecnología láser es utilizada en todo el mundo ya que los láseres son dispositivos que cubren una gama muy amplia de aplicaciones, por su uso en impresoras, detectores, holografía, aparatos electrónicos, comunicaciones, etc. En muchos de los casos es necesario que el haz de luz tenga muy buena coherencia espacial, como es el caso de las comunicaciones ópticas. El procedimiento de ataque químico que se muestra tiene como fin precisamente el proporcionar una mayor coherencia espacial para láseres de emisión superficial. El objetivo es simple; con la utilización de conocimientos básicos de óptica geométrica se puede ver que en un espejo convexo, toda la luz que incide es reflejada y dispersada a un punto con diferente dirección de la que incidió excepto la parte de la luz que incide en el centro del espejo y este fenómeno ocurre en cualquier otro sistema en donde la luz tenga que ser reflejada o atravesar por cualquier superficie con geometría parabólica. Utilizando ese principio de la óptica geométrica se puede entender el objetivo que se busca al fabricar superficies con forma parabólica, esto es, utilizar solamente el modo central del láser que es el que no sufre desviación cuando la luz incide o pasa a través de dichas formas geométricas. Al darle esta forma parabólica a la superficie de un láser de emisión superficial de tal forma que la luz que no se encuentra en el centro del haz sea dispersada rápidamente, se asegura una mayor coherencia de láser ya que solo se estará utilizando la parte central de la emisión de luz de dicho láser.

En principio, el procedimiento para la fabricación de cavidades es sencillo, el haz de luz que sale de un láser de argón, con modo TEM_{00} , tiene una forma gaussiana (que en el centro es aproximadamente de forma parabólica), que es el patrón que se debe seguir para hacer los ataques. Este haz se hace incidir sobre una lente que del otro lado formará un punto en donde se enfoque la luz. Justo en donde queda enfocada la luz que sale de la lente se coloca la muestra del material a atacar que se encuentra sumergido en la solución atacante. Al incidir la luz en el semiconductor, ya que la energía del haz es mayor que la energía de banda prohibida del material, ocurre un proceso de recombinación electrón-hueco entre la superficie del material y un agente oxidante de la solución atacante que provoca la oxidación del área iluminada.^[4] Después de que se ha oxidado el área elegida, el atacante remueve el óxido para dejar el material expuesto a una nueva oxidación que

después también será removida y así sucederá mientras el haz de luz este incidiendo en el semiconductor.

En el capítulo siguiente se habla de los antecedentes que dieron paso para realizar los láseres de emisión superficial, así como su funcionamiento y la arquitectura de estos láseres. También se comenta como es que en estos dispositivos se puede lograr una potencia alta, incluso mayor a la lograda por algunos láseres de gas. Para finalizar con el capítulo se mencionan algunas de las aplicaciones que se les están dando a estos láseres y algunas expectativas para el futuro.

Se menciona, en el capítulo tres, el funcionamiento de un ataque químico y la utilidad que tiene en el aspecto de eliminar y corregir defectos en los materiales a los que se les aplica. También se explica la reacción química que ocurre al atacar con soluciones a un semiconductor y el efecto de este tipo de ataque cuando se le añade luz. En este mismo capítulo se explica como puede o no ocurrir ataque químico al incidirle luz de una cierta longitud de onda al material y las ventajas que se tienen al utilizar este método de ataque sobre otros métodos.

En el capítulo cuatro se explica la técnica de limpieza que utilizamos para llevar a cabo los ataques sobre InAs y GaSb, así como la elección de las soluciones que se utilizaron para llevar a cabo los ataques, el sistema óptico que resulto más conveniente y los resultados de los ataques que se realizaron a cabo para lograr las cavidades parabólicas que se buscaban.

Para terminar, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones así como sugerencias para trabajos futuros, que se planean llevar a cabo dentro del marco del Proyecto de Cooperación México-Francia: ANUIES-ECOS-Nord, con clave M01-P02 y cuyo título es "*Láseres y Fotodetectores para la Detección de Contaminantes Atmosféricos*".

Además se presentan cuatro apéndices en donde se explica en general como se debe llevar a cabo la limpieza de materiales que son utilizados para procesamiento químico, se muestra una tabla en donde se encuentran las soluciones que son más usadas para llevar a cabo el ataque de metales y otra tabla con los atacantes típicos usados en semiconductores y también se muestran algunas de las figuras de los perfiles obtenidos por algunos de los ataques que se realizaron.

Al final del trabajo, se presenta una lista con las referencias de los libros y artículos con temas que se utilizaron en este trabajo, para los lectores interesados en profundizar sobre el tema.

CAPITULO DOS

LASERES DE EMISION SUPERFICIAL

Dado que el método de ataque químico descrito en este trabajo tiene una potencial aplicación en el desarrollo de nuevas estructuras de láseres de emisión superficial (LES), en este capítulo se describen a groso modo algunos de estos sistemas explicando tanto el método de fabricación como el de funcionamiento. Se mencionan también algunas expectativas a futuro para este tipo de láseres.

2.1 Antecedentes

A principios de los 70s, el énfasis en la investigación de láseres semiconductores se dirigió hacia la obtención de la emisión luminosa en operación continua con potencia de varios mW, un modo espacial de emisión y eficiencia del dispositivo resonante, principalmente para aplicaciones en fibras ópticas. Esos objetivos se pueden obtener de una mejor manera, fabricando cavidades de láseres con materiales semiconductores y usando cristales con planos perfectos obtenidos por simples técnicas de clivado. Estas facetas de clivado parcialmente reflejante, de las cuales se puede reducir o aumentar su reflectividad

mediante cubiertas, permiten que la luz láser salga acoplada por uno o ambos ejes del dispositivo.

Para finales de los 70s y principio de los 80s, la investigación hacia los láseres se dirigió hacia láseres de más alta potencia (decenas o cientos de mW) con un modo especial de emisión y una divergencia de haz de campo lejano reducida. A mediados de los 80s se fabricaron los láseres semiconductores con emisión lateral con potencia de salida mayor a los 100 mW en un modo controlado desde un dispositivo sencillo y se reportaron eficiencias eléctrica y óptica alrededor de un 50%.^[5] Esos resultados fueron obtenidos para láseres de AlGaAs emitiendo en la región de 0.8 a 0.9 μm .

Casi al mismo tiempo se fabricaron láseres semiconductores basados en InGaAsP que emitieron alrededor de 1.3 μm y 1.5 μm . Para aplicaciones en fibras ópticas, esos láseres de gran longitud de onda requerían de operación con una longitud de onda dinámica monomodo que se llevo a cabo usando una compuerta para distribución por retro-alimentación (DRA) o distribución de reflexión de Bragg (DRB). Actualmente, numerosas compañías están produciendo comercialmente láseres semiconductores de AlGaAs y InGaAsP. Solamente en la industria de los discos compactos son requeridos algunos millones de láseres de AlGaAs mensualmente. La producción comercial de dispositivos de InGaAsP está estimada en unas decenas del total de la producción de los dispositivos de más corta longitud de onda.

En 1995, S. Guel Sandoval, A. H. Paxton, S. T. Srinivasan, Shang-Zhu S. y S. D. Hersee mostraron un láser de emisión lateral en donde se logró una alta potencia de emisión.^[6] Para poder lograr esto, se fabrico una cavidad parabólica a lo largo del semiconductor que se coloco entre la primer y segunda región de la guía de onda. Las cavidades fueron fabricadas utilizando un método de ataque químico asistido por luz y en donde la intensidad de la luz juega un papel importante para lograr los ataques.

Utilizando las ventajas de los láseres de emisión superficial, en este trabajo se plantea un nuevo método de ataque químico asistido por luz para lograr mayor coherencia y potencia en los láseres de emisión superficial.

2.2 Los láseres de emisión superficial

A mediados de los 80s, el desempeño demostrado por los diodos láser sugirió que estos podrían ser usados para aplicaciones extensivas mas allá de las fibras ópticas, discos compactos ópticos y grabación óptica. Estos pueden remplazar lámparas destellantes como bombeo láser de estado sólido, provisto de interconexiones ópticas entre circuitos integrados o con computadoras y posiblemente remplazar poco a poco, en lo que se refiere a alta potencia, a los grandes láseres de gas y estado sólido y a las aplicaciones con alta coherencia como la comunicación por satélite, maquinado y soldadura. Esas nuevas aplicaciones causaron un incremento en el interés por la tecnología de los láseres semiconductores de emisión superficial en un esfuerzo por encontrar la mejor configuración del dispositivo para una aplicación o nivel de desempeño dado. Una expectativa fue que la emisión superficial permitiera aproximar la combinación de potencia de cientos o miles de dispositivos, en un monolito del tamaño de un grano de sal, a baja potencia con arreglos de alta potencia coherente de láseres semiconductores manteniendo la eficiencia y propiedades espectrales de los láseres semiconductores de emisión lateral.

Adicionalmente a sus características que los hacen atractivos como reemplazo, en algunas aplicaciones de los láseres semiconductores de emisión lateral, los láseres de emisión superficial pueden proveer de fundamentos para el uso de la óptica en un gran número de tecnologías que no pueden ser fácilmente usados los láseres de emisión lateral.^[5]

Una característica sobresaliente de los emisores superficiales es que se pueden crecer, fabricar, probar y usar en una tecnología planar que es similar a la tecnología usada para los circuitos integrados electrónicos. Por ejemplo, los láseres convencionales de emisión lateral no se pueden integrar fácilmente en un circuito optoelectrónico integrado

(COEI) ya que al clivarlo, se separa el láser del resto del chip. Este problema puede ser reducido parcialmente usando técnicas de ataque o de micro clivado para definir las caras del láser en el circuito. De cualquier forma, en muchas aplicaciones de integración es deseable tener el láser conectado a un chip de guía de onda o tener el láser comunicado a otro chip. Desafortunadamente, en el caso de los láseres de emisión lateral, una cara atacada o microclivada no esta preparada para unirse a una guía de onda monolítica, además, el láser es localizado al extremo del circuito y es difícil tener acceso a la emisión lateral. Los láseres de emisión superficial, por otro lado, se pueden localizar en cualquier parte del COEI con la característica importante de que en todos los emisores superficiales, la luz es emitida en dirección perpendicular (o cercana) a la superficie de la oblea para ser usada en una variedad de aplicaciones. Como dato extra, la luz producida por algunos tipos de emisores superficiales puede, adicionalmente, ser guiada alrededor de la oblea y ser usada para interconectar láseres coplanares y otros dispositivos ópticos como interruptores, moduladores y detectores.

La tecnología de láseres semiconductores de emisión superficial también hace posible la fabricación de arreglos monolíticos en dos dimensiones. Los arreglos de fase cerrada se obtienen interconectando ópticamente el láser con el chip usando también otro chip o medios externos de acoplamiento óptico. Así es como los arreglos bidimensionales ofrecen la promesa de muy altas potencias con divergencias cercanas al haz.

Históricamente, la emisión superficial data desde el principio de los láseres semiconductores cuando Melngailis (1965) de los Laboratorios Lincoln de MIT reporto lo que ha sido conocido como estructuras de cavidad vertical.^[5] El concepto (Kogelnick y Shank, 1972)^[7] y demostración (Kogelnick y Shank, 1971)^[8] que los láseres de retroalimentación permiten ampliamente la emisión en rejillas superficiales de láseres semiconductores, mostró la dificultad de fabricar rejillas de retroalimentación de primer orden que requieren periodos desde 0.1 μm a longitudes de onda alrededor de 0.85 μm . El segundo, tercer y cuarto orden en rejillas de retroalimentación distribuida y rejillas de distribución de Bragg son mucho más fáciles de fabricar y también la luz acoplada sale de la superficie en bajos ordenes de emisión.^[5]

Simultáneamente fueron reportados resultados de demostraciones iniciales de emisión de superficie rugosa por los grupos Xerox, (Burnham, 1975), el Instituto Físico Técnico A. F. Ioffe, (Alferov, 1975) e IBM (Zory y Comford, 1975).^[5] Pocos años más tarde, los resultados fueron publicados por Bell Northern, (Springthorpe, 1977).^[5] Esas demostraciones permanecieron relativamente sin cambio hasta 1980, principalmente a causa de las dificultades de fabricación y complicadas aplicaciones relacionadas al desempeño de los láseres semiconductores comunes. Enseguida se describen los tres tipos básicos de láseres de emisión superficial.^[5]

2.2.1 Láseres de emisión superficial con cavidad vertical

En esta estructura, se colocan unos espejos de retroalimentación paralelos a las superficies superior e inferior de la oblea de semiconductor como en la fig. 2.1. La región activa puede tener un espesor de varias micras o puede ser tan pequeña como de unas decenas de angstroms.

El láser de emisión superficial con cavidad vertical (LESCV) se ha producido extensamente desde 1977 en el Instituto de Tecnología en Tokio.^[5] En los últimos años, se han realizado muchas investigaciones adicionales que han contribuido al mejoramiento de los láseres con cavidad vertical. Para este tipo de láseres, se han reportado corrientes de umbral menores a 1mA y se tienen datos de densidades de empaquetamiento de aproximadamente un millón de láseres por centímetro cuadrado.

A causa de su emisión vertical, área pequeña y baja corriente de umbral, estos dispositivos son ideales para interconexiones ópticas con consumo de potencia bajo. Los LESCV también se han tomado en cuenta por su generación de alta potencia y se ha demostrado su uso en arreglos bidimensionales (Orenstein, 1991).^[5]

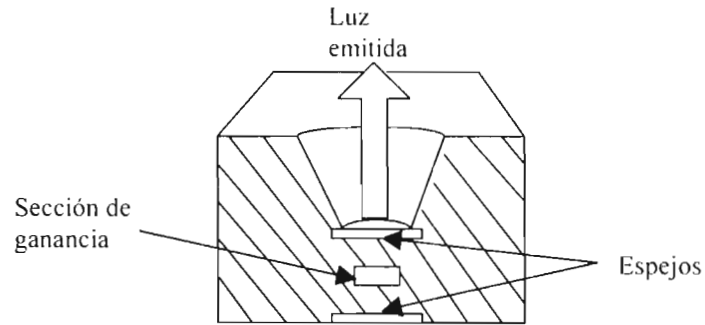


Fig. 2.1. Láser de emisión superficial con cavidad vertical.

2.2.2 Láseres de emisión superficial con rejillas desacopladas

En estos dispositivos (fig. 2.2), las rejillas proveen de reflexión en el plano de retroalimentación para la oscilación del láser y también un desacople entre ellas. En los arreglos coherentes de láseres de emisión superficial con rejillas desacopladas (ESRD), las rejillas también permiten transmisión suficiente para proveer el acoplamiento óptico.

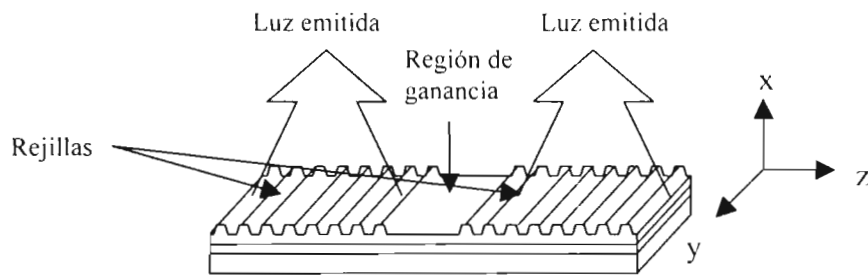


Fig. 2.2. Láser de emisión superficial con rejillas desacopladas.

En años recientes, muchos grupos de investigación han continuado con la creación de diferentes versiones de los láseres ESRD, porque se tiene una común y continua guía de onda en todas las secciones de la oblea en un láser ESRD. La integración monolítica en un

arreglo coherente de 2D o con otros dispositivos optoelectrónicos planares esta en franco avance. Adicionalmente, una gran fracción (>50%) de las superficies de dos dimensiones puede emitir ópticamente. Se han reportado por arreglos ESRD con potencias de onda continua mayores de 3 W y picos de potencia sobre los 30 W.

2.2.3 Láseres de emisión superficial con deflector de haz integrado

Otro tipo de láseres de emisión superficial, es conocido como *láser con deflector de haz integrado* o *láser con cavidad carpeta*, una versión de estos dispositivos se muestra en la fig. 2.3. En una versión común de este dispositivo, una o ambas caras perpendiculares son remplazadas por una cara perpendicular atacada y un espejo deflector de haz integrado. Esta tecnología para emisores superficiales se ha investigado extensamente a finales de los 80's y principios de los 90's.

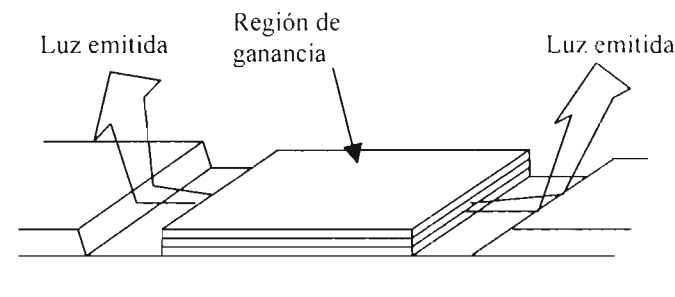


Fig. 2.3. Láseres de emisión superficial con deflector de haz integrado

El uso de los primeros espejos deflectores de calidad de haz, único para sistemas InGaAsP, obtuvo un desempeño equivalente a los dispositivos láser de emisión lateral (Liau y Walpole, 1985). Además la mayor confianza en estas áreas se ha dedicado a la fabricación de arreglos incoherentes, un arreglo bidimensional coherente de emisión lateral demostró que se podía usar como un láser externo para el oscilador maestro.

2.3 Láseres de alta potencia

Los arreglos coherentes bidimensionales de láseres semiconductores prometen niveles de muy alta potencia produciendo una divergencia muy cercana al haz con aspecto de proporción unitaria. Como es el caso de arreglos emisores en una dimensión, mantener la coherencia lateral sobre un área grande es un reto mayor en arreglos bidimensionales. La coherencia es de mayor importancia para aplicaciones que requieren potencia en lugares definidos, como un sistema satelital. Para un arreglo de N elementos, cada uno produciendo la misma potencia de salida P , el eje de potencia en el campo lejano es aproximadamente NP para un arreglo incoherente, pero N^2P para un arreglo coherente.^[5]

Aunque los arreglos coherentes en dos dimensiones han demostrado buen alcance, los tres tipos de arreglos de emisión superficial mostrados anteriormente, existen muchos obstáculos para mantener la coherencia y la operación a frecuencia simple a muy altas potencias. Como los arreglos 2D incrementan en tamaño, el número de modos incrementa y la discriminación de modos se vuelve un problema. Ya que los espejos láser no son formados por facetas cristalinas ideales, la calidad de los espejos para todos los tipos de emisores láser es crítica, requiriendo cuidado y sofisticadas técnicas de fabricación para obtener un buen desempeño y calidad en el haz. No solo las composiciones y el grosor de cada capa deben ser elegidas para un alto desempeño, una excelente uniformidad y textura óptica se deben utilizar sobre áreas grandes.

Otra importante aproximación para la realización de diodos de emisión superficial de alta potencia y coherencia se ha demostrado^[5] por el uso de amplificadores de potencia (AP) de emisores superficiales con rejillas desacopladas monolíticamente integradas con un oscilador maestro (OM) DRA o DRB. En el dispositivo amplificador de potencia de oscilador maestro (APOM) las rejillas de salida están diseñadas para operar a longitudes de onda las cuales no están a la resonancia de la reflexión de Bragg. Los haces emitidos emergen a un ángulo cercano a la perpendicular de la superficie, el cual se escoge para amplificar la reflexión lo suficientemente para evitar oscilaciones por todo el dispositivo.

2.4 Aplicaciones

Los arreglos de emisores superficiales bidimensionales se llevan a cabo para encontrar aplicaciones en áreas en donde los convencionales, pero de baja energía eficiente, láseres de estado sólido y de gas son utilizados. Adicionalmente, en estos se espera encontrar nuevas aplicaciones que pueden explotar sus cualidades únicas, como el tener una rejilla de desacople para que funcione como un lente enfocado. La potencia, eficiencia y propiedades de haz de los emisores de superficie individual y arreglos de superficies emisoras, hacen de ellos que sean ideales para muchas aplicaciones convencionales en almacenamiento de datos, medicina, impresión láser, interruptores activados por luz, bombeo para láser de estado sólido, iluminación, rastreadores de alcance, detectores de proximidad y espacio y comunicaciones por fibra óptica. La naturaleza planar de los emisores superficiales permiten tener aplicaciones en el procesado óptico, computación óptica, redes neuronales y en circuitos de optoelectrónica integrada en donde las interconexiones ópticas proveen soluciones a los problemas de comunicación entre los chips de circuitos integrados (CI). Algunas aplicaciones de los emisores superficiales como interconexiones ópticas, pueden beneficiar la capacidad del haz dirigido permitiendo la configuración de su arquitectura en tiempo real (Hammer y Hendricks, 1989).^[6]

2.5 El futuro

En años recientes, las eficiencias de potencia de salida en los láseres de emisión superficial se han incrementado y su densidad de corriente de umbral se ha disminuido, por eso el mejor desempeño reportado de los tres tipos de láseres de emisión superficial es rápidamente aproximado o igualado al desempeño de los láseres convencionales de emisión lateral. La investigación de los empaquetamientos térmicos de alto desempeño, para láseres de emisión superficial de alta potencia es realizada en varios laboratorios.^[5] En los mejores dispositivos la capacidad de remover calor es necesaria, pero solo cerca de la mitad de la potencia de entrada es convertida en potencia óptica.

En los próximos años, esperamos ver configuraciones coherentes en 2D de láseres de emisión superficial con divergencias circulares de menos de miliradianes, con una eficiencia de conversión de potencia del 50%, haz con calidad de difracción limitada y con arreglos de elementos de direccionamiento individual como parte de circuitos integrados en computadoras y redes neuronales.

En los láseres de emisión lateral, desde hace algún tiempo, se han logrado avances para aumentar la coherencia de emisión así como la potencia del haz emitido.^[3] Utilizando la idea de que al formar cavidades parabólicas en un láser de emisión lateral se puede aumentar la coherencia del haz y la potencia de la emisión.

En este trabajo se muestra la posibilidad de mejorar los resultados al fabricar cavidades parabólicas en la última capa crecida de un láser de emisión superficial. Se muestran resultados con ataques químicos, cuyo objetivo es el de fabricar cavidades parabólicas en semiconductores que sean colocados sobre la zona en donde el haz láser sale del semiconductor. De esta forma y por la geometría de los ataques, solo el modo central del haz permanecerá en la dirección de la emisión para aumentar la coherencia y la potencia del haz (fig. 2.4). Así es como el trabajo presentado en esta tesis propone una aplicación en los láseres de emisión superficial que será relevante en el futuro de estos dispositivos.

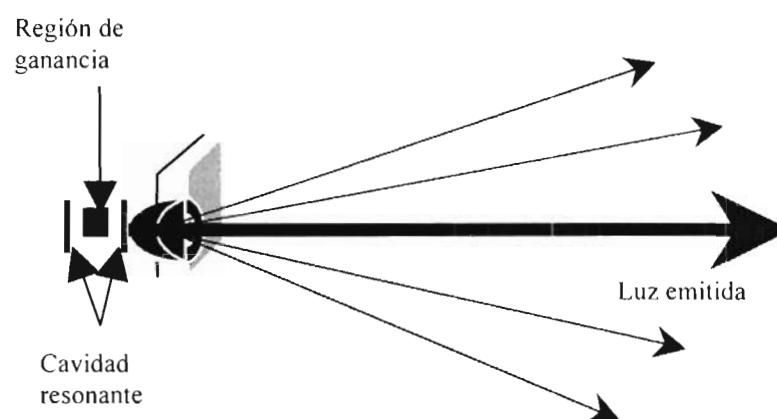


Fig. 2.4. Láser de emisión superficial modificado con una cavidad parabólica a la salida del haz, para tener mayor coherencia y potencia.

CAPITULO TRES

ATAQUE QUIMICO DE MATERIALES

3.1 Ataque químico en soluciones

El ataque químico de cualquier material en soluciones puede ser considerado como una secuencia de tres pasos: transporte del reactivo a la superficie, reacción en la superficie y movimiento de los productos de la reacción en el volumen de la solución atacante. En ataques químicos como este se puede limitar la velocidad del ataque, dependiendo de la concentración de los químicos, y entonces dominar por completo el proceso.

Un proceso que está limitado por la velocidad de la reacción en la superficie, tenderá a aumentar la rugosidad de la superficie y promover caras cristalográficas, ya que la actividad de la superficie es una fuerte función de defectos localizados y orientación cristalográfica. Por otro lado, el ataque puede estar limitado por la velocidad de difusión del atacante a través de un estancamiento en la capa que cubre la superficie. Lo anterior resulta en un ataque que puede tener características de pulido; por ejemplo, una superficie rugosa con muchas protuberancias en las caras del cristal tenderá a ser suave en este proceso.

La eliminación de los productos de la reacción también puede ser un factor que limite la velocidad de ataque. En práctica esto determina un equilibrio entre el aumento en el producto de la reacción, material oxidado, que está dejando el substrato y el material que

se comienza a oxidar en el sustrato. Esto también sirve como una capa adicional a la película estancada a través de la cual el reactivo se debe difundir después de que el ataque ocurre; entonces, eso puede reducir la velocidad de ataque.

Las características dependientes de la temperatura de ataque pueden ser usadas como ventaja en situaciones en donde es esencial mantener en un mínimo la contaminación residual en la superficie. Aquí, la estrategia es usar una alta dilución con agua desionizada, y mantener una velocidad de ataque razonable para operar a alta temperatura. En otras situaciones, cuando se desea un control preciso de la velocidad de ataque, el uso de una solución atacante fría es lo indicado, ya que en esta situación el ataque ocurre lentamente.

Diferentes tipos de reactivos químicos, y sus mezclas, son usados para propósitos de ataque. Muchos de esos son aceptados para tener pureza en la fabricación de transistores y preferidos para minimizar la contaminación del semiconductor durante el procesado. El agua es un componente intrínseco de esos reactivos. Sobre todo, el agua desionizada es usada como diluyente invariablemente. Las concentraciones que comúnmente se usan en reactivos acuosos se dan en la tabla 3.1. ^[9]

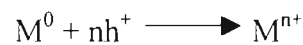
Reactivo	Peso %
HCl	37
HF	49
H ₂ SO ₄	98
H ₃ PO ₄	85
HNO ₃	70
HClO ₄	70
CH ₃ COOH	99
H ₂ O ₂	30
NH ₄ OH	29

Tabla 3.1. Concentraciones de reactivos acuosos comúnmente usados.

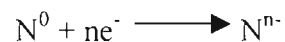
3.2 Química del ataque en soluciones

El ataque de semiconductores en fase líquida incluye la simple disolución del semiconductor en solventes, así como procesamiento en dos pasos, llevando a cabo la oxidación del material y por otro lado conversión del material en un compuesto soluble. Para el caso anterior, la oxidación es típicamente requerida para convertir el sólido en un material soluble. El proceso de oxidación y disolución es usualmente llevado a cabo simultáneamente por una mezcla de agentes en la misma solución.

Las reacciones fundamentales bajo la superficie del semiconductor en el proceso de ataque, con o sin la presencia de luz, son de naturaleza electroquímica, y están acompañadas por la transferencia de carga eléctrica a través de la interfase solución/semiconductor. Estos envuelven, típicamente, reacciones de oxidación-reducción, seguidas por una disolución de los productos de la oxidación. Un ejemplo de reacciones electroquímicas simples es incluido enseguida. El semiconductor es convertido a un estado de alta oxidación en un sitio anódico localizado por la reacción:^[10]



En donde M^0 representa el material semiconductor, y M^{n+} es el producto de la oxidación. La reacción de oxidación requiere n huecos para su ejecución. La reducción ocurre simultáneamente en un sitio catódico localizado, y esta acompañada, por ejemplo, por el consumo de electrones:



En donde N^0 representa la solución oxidante y N^{n-} es su forma reducida. La reacción entera, la cual tiene carga neutral, esta dada por:



En el caso de oxidación-disolución espontánea de un material, no está claramente definido un ánodo o un cátodo ya que en la superficie del semiconductor, se pueden localizar puntos aleatorios como ánodos o cátodos.^[10] Si la proporción de tiempo para atacar cada área del material es la misma, ocurre un ataque uniforme. En adición, materiales semiconductores son frecuentemente atacados por una aplicación de influencia externa, como una densidad de corriente, lo cual entonces define una superficie anódica o catódica. El electropulido de semiconductores es un buen ejemplo de esta técnica en donde la velocidad y selectividad del ataque puede ser controlada por el potencial aplicado o la densidad de corriente.

La oxidación electrolítica de los semiconductores, el primer paso en el ataque, está siempre asociada con los huecos en la banda de valencia, mientras que la reducción electrolítica de los semiconductores está correlacionada con los electrones de la banda de conducción. Al atacar fotoquímicamente un semiconductor tipo n o uno del tipo p, pueden ocurrir esos procesos de oxidación y reducción, cuando los átomos de la solución atacante interactúan con los electrones o huecos en la superficie del semiconductor.

En el momento en que la luz de un láser ilumina el material, ocurre un movimiento de los portadores minoritarios a la superficie del semiconductor (figura 3.1) y al interactuar esos portadores minoritarios con la solución atacante, es cuando el proceso de oxidación o el de reducción se hacen presentes. La presencia de huecos en la superficie es equivalente a la ausencia de electrones en los estados de enlace de la banda de valencia. Esto debilita los enlaces entre los átomos vecinos y los hace más susceptibles a la interacción con los electrones de los reactivos nucleofílicos. El debilitamiento inicial de los enlaces depende de la localización de la función de onda electrónica. Todos los átomos superficiales están estáticamente involucrados, pero los átomos en algún sitio particular, campos de estrés, dislocaciones u otros defectos de red, estarán especialmente favorecidos para captura de huecos. La interacción de los átomos o moléculas en la solución al donar electrones, causará una localización final de huecos formando nuevos enlaces químicos.

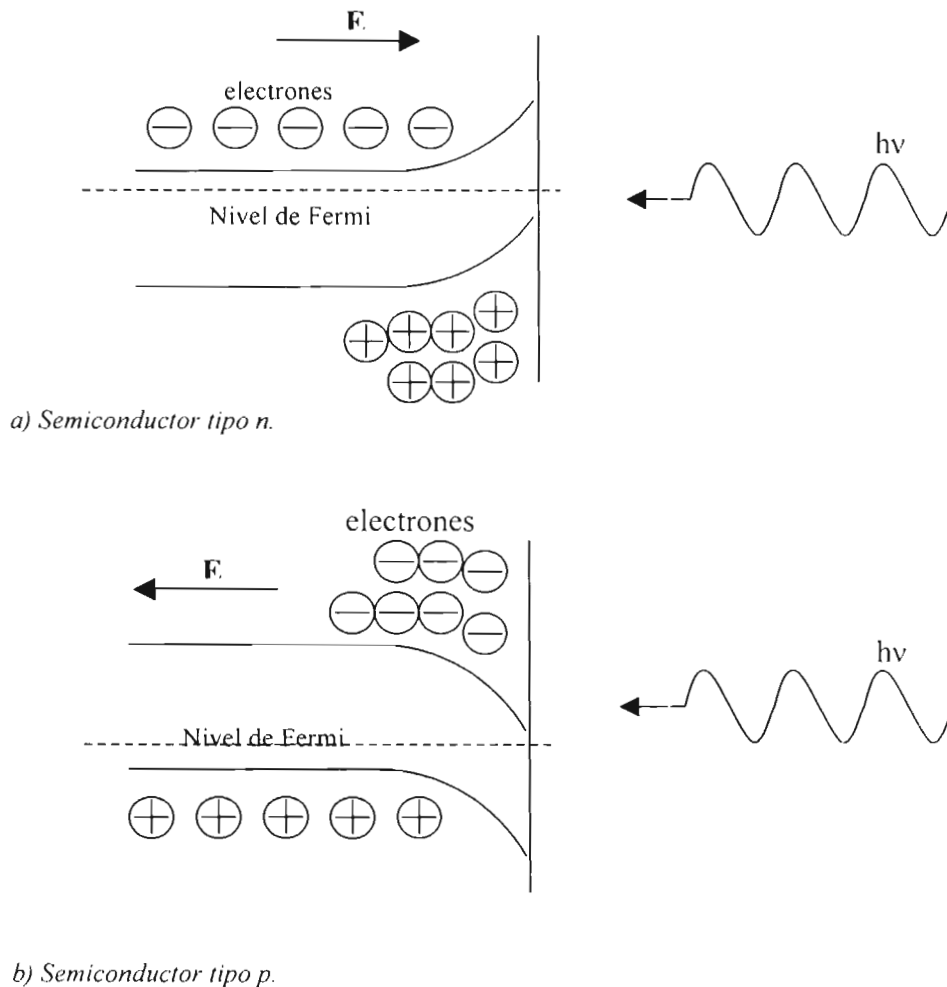


Fig. 3.1. Movimiento de electrones y huecos en materiales semiconductores tipo n y p al absorber radiación luminosa.

El mismo, pero eléctricamente opuesto rol, puede atribuírsele a los electrones de la banda de conducción. Si ellos ocupan estados antienlace, su localización causa igual debilitamiento de los enlaces, haciendo este sitio susceptible a la interacción con reactivos electrofílicos de la solución. Por la formación de nuevos enlaces vecinos, los estados reducidos son estabilizados y la descomposición puede proceder.

La formación de un óxido presenta un aislante o barrera de difusión molecular para una futura oxidación del semiconductor, por eso es necesario suministrar químicos

adicionales para su disolución en compuestos solubles en agua o complejos. Para este propósito pueden ser usados ácidos o bases. Por ejemplo, el ácido fluorhídrico es una elección típica para ataque en sistemas de silicio.^[10]

En el ataque en sistemas semiconductores como el de GaAs, son usados frecuentemente los ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico así como el hidróxido de amonio.^[12] La solubilidad relativa de los óxidos formados se puede expresar como función del pH de la solución.^[10] En las soluciones químicas con un valor de pH menor que 3 y mayor que 11, los óxidos de algunos semiconductores pueden ser removidos rápidamente dependiendo de ese valor del pH y el tipo de semiconductor que se use.^[10]

Otro parámetro importante en el ataque en fase líquida es la temperatura de la solución de ataque y de la muestra. Esta variable fue históricamente la primera en ser explorada en el ataque por láser.^[10] En ese caso, un láser actúa como una fuente de calor que puede introducir reacciones activadas térmicamente. En muchos casos un modesto aumento de la temperatura de 10 °C puede incrementar al doble el factor de ataque.^[10]

En aquellos casos en los que las concentraciones de electrones y huecos se agotan durante el ataque, la fuente de portadores minoritarios en la superficie del semiconductor puede ser el factor que limita la velocidad de oxidación y disolución. La velocidad del ataque puede incrementarse de diferentes formas, por ejemplo el hecho de calentar la solución atacante y la muestra, crea portadores extra en la superficie. La fotogeneración de pares electrón-hueco, que es una simple y eficiente forma de incrementar la concentración de portadores minoritarios y entonces la velocidad de ataque.

3.3 Ataque asistido por luz

La excitación óptica de un sistema semiconductor/solución puede ser llevada a cabo mediante reacciones químicas por diferentes mecanismos, incluyendo fotogeneración de portadores. En general, la energía del fotón incidente puede ser depositada en el medio

atacante y/o en la muestra del semiconductor. Una fracción de la energía del fotón será transformada en energía química que es usada en las reacciones químicas. En este caso la solución atacante tiene una fuerte absorción de luz y esto permite involucrar la fotoexcitación o fotodisociación de moléculas en la solución. Cuando la luz incidente es absorbida primeramente en el semiconductor, dos efectos diferentes pueden ocurrir. Primero, la radiación luminosa absorbida puede ser transformada en calor. La temperatura resultante en el material crece y puede activar térmicamente la velocidad de reacción u otros procesos térmicos. Segundo, los portadores fotogenerados pueden, bajo ciertas condiciones, participar directamente en reacciones de ataque en la superficie del sólido.

Consideraremos primero el caso en el que la solución en contacto con la muestra semiconductor, parcialmente absorbe el proceso luminoso. En la reacción, los electrones pasan de una molécula excitada al semiconductor o viceversa. Esto da un aumento a una reacción fotoquímica irreversible, llevando a la oxidación o reducción en la superficie del semiconductor.

Una segunda aproximación al ataque asistido por luz usa el calentamiento de la superficie del semiconductor. En este esquema un láser de iones de argón enfocado, con intensidades del orden de 10^6 a 10^7 W/cm², es usado para fabricar huecos, figuras y perforaciones en silicio inmerso en una solución de KOH. Para remover el material, se postulo que el ablandante y/o la vaporización contribuyen a la directa remoción del material.

Una ventaja importante de esta técnica de ataque, es que materiales conductores y no conductores eléctricos pueden ser atacados o micromaquinados; lo cual representa una importante ventaja para el empaquetamiento electrónico. El calentamiento del sustrato, por otro lado, puede introducir en muchos casos daños irreversibles en el material. Por ejemplo, compuestos semiconductores, como HgCdTe y GaAs, pueden perder fácilmente su estequiometría, o formar dislocaciones, si se expone a ciclos termodinámicos.^[10] En adición, en el procesado láser a alta temperatura, la turbulencia convectiva expande la

región procesada y la hace incompatible con la escala de resolución micrométrica frecuentemente requerida por la electrónica de semiconductores.

En el tercer caso, la existencia de un exceso de portadores en la interfase semiconductor/solución reduce la fuerza de atracción entre los átomos del semiconductor. Esto lleva a un aumento en la velocidad de la reacción química en la superficie, por ejemplo la oxidación, la cual puede ser aumentada mediante iluminación, así como la velocidad de ataque puede ser aumentada usando luz siempre y cuando los óxidos sean altamente solubles en ácido o base. En este caso, la velocidad de fotoataque será proporcional a bajas intensidades para el flujo de fotones incidentes. Note que en ese caso niveles de luz extremadamente bajos (de aproximadamente 10^{-4} W/cm²), son suficientes para atacar la superficie del semiconductor.^[10]

En el ataque sensible a la luz por portadores inducidos, muchas soluciones químicas son usadas como atacantes. De cualquier forma, las soluciones son altamente diluidas para reducir o eliminar el ataque en la oscuridad y la absorción óptica en fase líquida. Algunas soluciones típicas son listadas en la tabla 3.2.^[10]

Existen tres importantes métodos de ataque químico sensible a la luz sobre semiconductores, basados en generación de pares electrón-hueco. El primer tipo es ataque fotoquímico bajo generación anódica. Con electrodos semiconductores de tipo *n*, en el límite del régimen de corriente, la velocidad de ataque es limitada por el abastecimiento de huecos en la superficie del electrodo. La iluminación cumple como una adicional fuente de huecos, por eso es que las regiones iluminadas se disuelven más rápido que las no iluminadas.

El segundo tipo es el de iluminación de un semiconductor en una solución no oxidante sin un agente externo que contribuya al ataque. La iluminación no uniforme de una muestra que no reacciona con la solución en la oscuridad produce gradientes en el potencial de la superficie y en la concentración de portadores minoritarios a lo largo de la superficie. En las regiones iluminadas de la superficie del semiconductor ocurren

reacciones químicas, como es la disolución del material y toman lugar procesos como evolución del hidrógeno, reducción de oxígeno disuelto, etc.

SOLUCIÓN	RELACIÓN DE VOLUMEN	SUBSTRATO
H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ :H ₂ O	1:1:100	GaAs
HNO ₃ :H ₂ O	1:10, 1:20	GaAs, AlGaAs
HF:H ₂ O	1:20	Si, GaAs, InP, AlGaAs
HF:HNO ₃ :H ₂ O	10:1:100	Si, GaAs, AlGaAs
HCl:HNO ₃ :H ₂ O	1:1:20	InP
HNO ₃ :H ₃ PO ₄ :H ₂ O	10:1:100	AlGaAs, GaAs
NH ₄ OH:H ₂ O ₂	1:500	GaAs
NH ₄ OH:H ₂ O	1:100	GaAs, InP
KOH:H ₂ O	1:20	GaAs

Tabla 3.2. Soluciones típicas usadas en el ataque de semiconductores asistido por luz.

Un tercer tipo de ataque es el de iluminación de un semiconductor en una solución oxidante, sin una influencia externa. Aquí el ataque ocurre aún en la oscuridad pero la velocidad de ataque es limitada por el suministro de portadores minoritarios en la superficie. Por esa razón en la oscuridad la velocidad de ataque es lenta. La iluminación sirve como una fuente adicional de portadores minoritarios y esto acelera el ataque.

3.4 Dependencia de la longitud de onda en el ataque controlado por luz

Por muchos años, ha sido bien conocido que la iluminación en la superficie de un semiconductor por fotones con energía mayor que la energía de la banda prohibida del semiconductor, puede permitir reacciones químicas cuando las muestras están inmersas en una solución.^[10] No ha sido generalmente apreciado, de cualquier forma, que la física y química básica de esas reacciones cambia cuando la energía del fotón excede la banda prohibida del semiconductor.

De la curva de absorción,^[14] mostrada en la fig. 3.2, es aparente que los pares electrón-hueco generados al aplicar luz ultravioleta interactúan de diferente manera con las especies en la superficie que con los portadores generados. En cristales de InGaAs, los fotones de luz visible son absorbidos por transiciones electrónicas y el exceso de fotoenergía es transferido solo a los electrones.^[15] Además, la mayoría de los portadores son creados relativamente bajo la superficie del semiconductor, entonces una relajación de la energía ocurre durante la difusión de estos portadores en la superficie. Usando un modelo físico y datos de velocidad para electrones calientes en GaAs,^[16] se estima que el tiempo correspondiente a la energía de relajación para los huecos en el experimento es cercano a 10^{-12} s.^[10] La estimación sugiere que la mayoría de los huecos excitados por la radiación luminosa pueden alcanzar la interfase líquido-sólido con suficiente exceso de energía para ingresar, por ejemplo, al nivel redox H_2O/O_2 .^[10]

Una consecuencia de esos portadores es que la química en la interfase está alterada bajo iluminación ultravioleta. Por ejemplo, se ha mostrado que la luz ultravioleta tiene suficiente actividad para que las reacciones químicas ocurran rápidamente en agua desionizada pura.^[17] Con luz visible bajo las mismas condiciones, no pueden ser observados efectos de magnitud comparable, aun existiendo una larga exposición. La iluminación ultravioleta en agua, de alguna forma, da un sustancial crecimiento de óxido en la superficie de GaAs aún a muy bajas intensidades de láser ($< 1 \text{ W/cm}^2$).

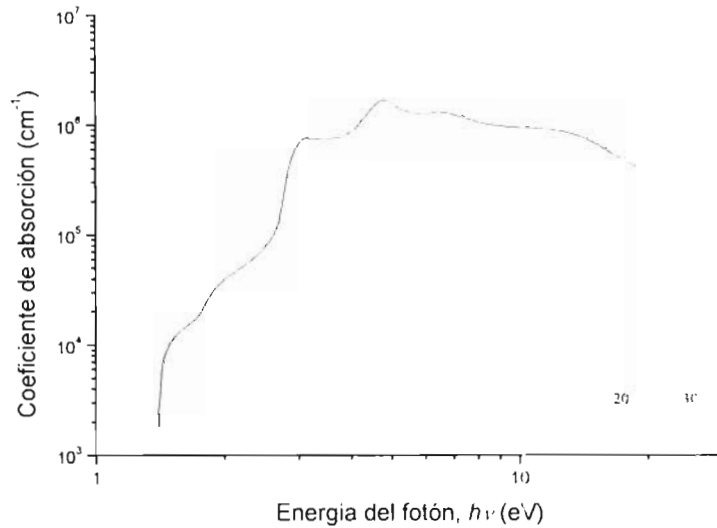


Fig. 3.2. Gráfica log-log del coeficiente de absorción óptica α .

El resultado anterior puede ser usado para mostrar que bajo iluminación ultravioleta, agua pura en la solución atacante juega un papel significativo en la rápida oxidación de la superficie de GaAs. Una razón importante para estudiar la química de la oxidación del GaAs es que la disolución del semiconductor siempre involucra un cambio en su estado de oxidación. La rápida activación de agua desionizada en la solución, requiere una inyección de huecos del GaAs al nivel redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.^[10]

Si es deseado remover material o atacarlo, la capa de óxido crecida por irradiación, en la superficie de un semiconductor se puede lograr por el decremento del pH bajo 3 o incrementándolo sobre 11, respectivamente. Dichos valores pH de las soluciones atacantes, permiten una rápida disolución de los óxidos producidos por los fotones incidentes.^[10]

Debe acentuarse que la diferencia entre el ataque con luz ultravioleta y luz visible en la región de baja intensidad no puede ser explicada por el hecho de que más portadores minoritarios son creados cerca de la superficie bajo iluminación ultravioleta que bajo iluminación visible. Es conocido que para GaAs tipo n, los huecos fotogenerados son conducidos hacia la superficie por un campo eléctrico, debido a la curva de bandas en el

semiconductor. A causa de la alta energía por fotón y las altas reflexiones en el ultravioleta, la producción total volumétrica de huecos por unidad de intensidad láser incidente es más pequeña en el ultravioleta que en el visible.^[19]

Experimentos reportados previamente al utilizar irradiación visible han mostrado una fuerte dependencia al tipo del dopante.^[10] La diferencia entre materiales tipo n, semiaislantes y tipo p es atribuida a la diferencia en la eficiencia de colección de portadores.^[20] Por ejemplo, en la mayoría de las soluciones acuosas, los materiales tipo p forman una pequeña superficie de campo eléctrico que se opone a la difusión de huecos a la superficie, por otro lado, para materiales tipo n el campo eléctrico promueve la acumulación de huecos en la superficie. Para el caso de luz ultravioleta, los cristales tipo p pueden ser atacados con eficiencia, mucho menor que para tipo n, a causa de un sustancial número de huecos que serán generados en las primeras tres o cuatro capas atómicas en donde la termalización no es completada.

3.5 Ventajas del ataque fotoquímico

El ataque fotoquímico tiene varias ventajas sobre las técnicas mas convencionales de procesamiento.^[21]

1. El procesamiento fotoquímico usa bajas energías reactantes (fotones cuya energía es más grande que la energía de la banda prohibida del semiconductor) a diferencia de lo que ocurre con las altas energías usadas en plasmas y ataques líquidos, por lo cual es un proceso libre de riesgos para la persona que lo utilice.
2. La velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad de la iluminación, entonces la variación en la intensidad de la luz permite la misma variación en la velocidad de ataque.
3. Diferentes materiales pueden ser atacados selectivamente con una longitud de onda específica para una banda prohibida en particular. Esta particularidad es conveniente para heteroestructuras multicapa.

-
- 4. La intensidad luminosa es directamente proporcional al ataque por eso el proceso del ataque puede ser monitoreado fácilmente.
- 5. El procesamiento puede ser hecho para dopante específico tipo n o p , aunque con mayor facilidad para el tipo n , ya que los portadores minoritarios fotogenerados son uno de los reactantes.

-

Los semiconductores del tipo n pueden ser atacados selectivamente por medio de una oxidación fotoinducida en la red permitiendo la disolución del semiconductor en las regiones iluminadas. La superficie de un semiconductor tipo p puede ser reducida selectivamente usando electrones fotogenerados en la banda de conducción.

CAPITULO CUATRO

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En los ataques químicos selectivos que se pueden encontrar en la literatura sobre este tema se han utilizado principalmente materiales como silicio y GaAs, los cuales son cubiertos por una capa de fotoresist y son atacados con luz ultravioleta. En las siguientes paginas se muestra un tipo de ataque químico fotoselectivo en el cual solo se utiliza un sistema óptico para controlar el área de ataque, soluciones atacantes y el haz de un láser de argón con longitud de onda de 514 nm.

En este trabajo, se muestra un método para obtener superficies parabólicas con diámetros entre 200 y 250 μm y con profundidades de aproximadamente 0.5 μm . Lo anterior se logra utilizando la forma del haz que sale del láser con un modo TEM_{00} que tiene una forma gaussiana. De esta forma gaussiana solo se necesita la curva que tiene en el punto máximo, que es la parte en donde esta función tiene mayor parecido a una parábola.

Para lograr nuestro objetivo se hicieron varios experimentos utilizando GaSb y InAs como materiales a atacar y soluciones de 1M de HCl y 0.2M de H_2SO_4 , diluidos en agua desionizada. Los resultados obtenidos se muestran la sección correspondiente.

4.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental (fig. 4.1), consta principalmente de equipo óptico que sirve para controlar la distancia a la cual se debe llevar a cabo el ataque químico de los materiales estudiados.

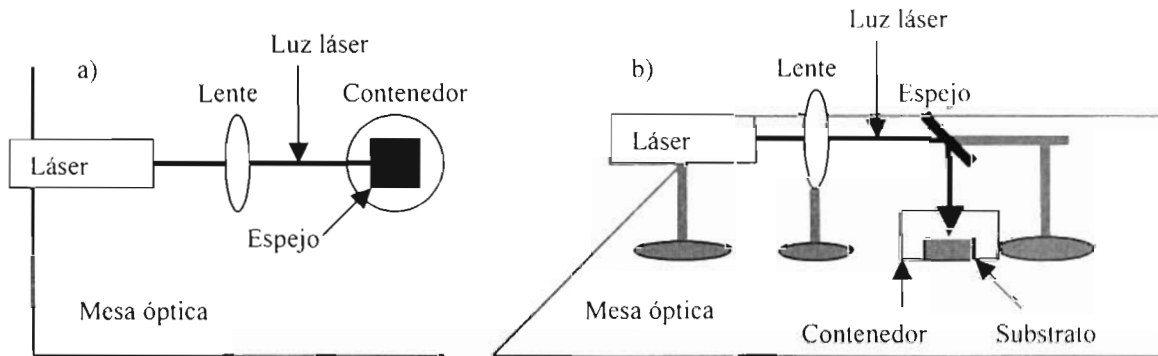


Fig. 4.1. Arreglo experimental utilizado para realizar los ataques: a) visto desde arriba, b) visto de lado.

El sistema se montó sobre una mesa óptica la cual tiene patas con amortiguadores de aire para reducir las vibraciones que pueden afectar los experimentos ya que al haber movimiento en la solución atacante, el haz de luz que se utiliza en el proceso se puede desviar, dando así resultados no deseados. En el sistema se utiliza una lente que va a recibir la luz que sale del láser, esta lente enfoca toda la luz que pasa a través de ella a una distancia relacionada con su distancia focal, en la fórmula (4.1.3). El radio del haz que sale del láser es especificado por el fabricante al igual que la longitud de onda de la luz que emite el láser. Mediante la siguiente fórmula es posible obtener el radio que el haz tiene cuando es enfocado por la lente, al utilizar los valores de los demás parámetros y el de la distancia d_1 que se define:

$$w_0 = \frac{w_p}{\left(\frac{d_1}{f_p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\pi \cdot w_p^2}{\lambda_p \cdot f_p}\right)^2} \quad (4.1.1)$$

en donde f_p es la longitud focal de la lente, w_p es el radio del haz del láser, λ_p es la longitud de onda del láser y d_1 es la distancia del láser al lente y esta dada por

$$d_1 = 1400 \text{ mm} + (x) \text{ mm} \quad (4.1.2)$$

el valor de 1400mm es la longitud que va desde donde ocurre la emisión láser, especificada por el fabricante, hasta la salida del láser y el valor $(x)mm$ es elegido dependiendo de las necesidades del experimento o del espacio que se tenga disponible, ya que no es un valor que afecte significativamente el resultado, para ese valor tomamos 380 mm.

La distancia a la que se debe colocar la muestra depende de los parámetros que se mencionaron anteriormente y esta dada como sigue

$$d_2 = f_p + \frac{d_1 - f_p}{\left(\frac{d_1}{f_p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\pi \cdot w_p^2}{\lambda_p \cdot f_p}\right)^2} \quad (4.1.3)$$

Los parámetros que se utilizaron para poder obtener el diámetro que se busca y la distancia a la cual se colocó la muestra se dan enseguida y después se muestra en la figura 4.2 la ubicación de cada uno de esos parámetros en el experimento:

- $w_p = 0.6 \text{ mm}$.
- $\lambda_p = 514 \text{ nm}$.
- $f_p = 250 \text{ mm}$.
- $d_1 = 1780 \text{ mm}$.
- $d_2 = 269 \text{ mm}$.

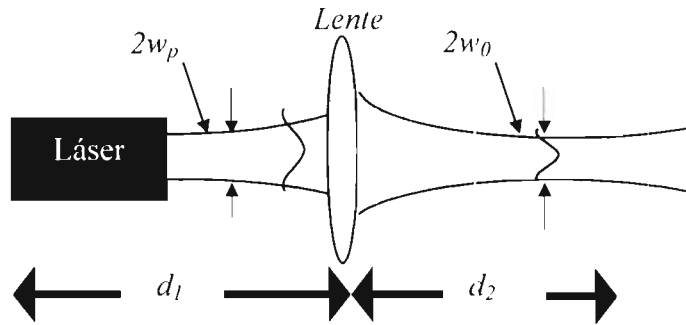


Fig. 4.2. Forma en que se aplican los parámetros utilizados.

Con los valores anteriores aplicados a las fórmulas (4.1.1), (4.1.2) y (4.1.3), se obtuvieron las dimensiones del diámetro y de la distancia a la que se debe tomar entre la lente y la muestra. El valor de la distancia d_2 nos da como resultado la distancia a la cual el haz es enfocado, pero nos podemos salir de esa distancia para ajustar el diámetro que se necesite en caso de que la longitud focal de la lente no sea la ideal para el experimento, aunque de esa manera se corre el riesgo de aumentar los defectos en la superficie atacada.

4.2 Limpieza de las muestras

Los materiales seleccionados para los experimentos de ataque químico, primero deben ser cortados en pequeños rectángulos de dimensiones adecuadas para llevar a cabo los ataques y después de esto, siempre se deben limpiar para eliminar impurezas o grasas que se encuentran en la superficie a causa del manejo del material. Las muestras se cortaron del tamaño necesario para desarrollar los ataques químicos, utilizando un cortador con punta de diamante y una regla para trazar las líneas de corte. En los procesos de limpieza que se realizaron, se utilizaron metanol y tricloroetileno como agentes limpiadores.

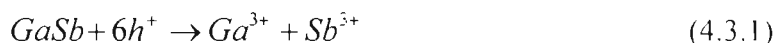
En el proceso de limpieza, las muestras primero se sumergen en tricloroetileno y el contenedor que se utiliza se pone a calentar, aproximadamente a 70 °C, y se deja que

burbujea por un tiempo de aproximadamente 10 minutos para eliminar las impurezas que estén en la superficie. Después, las muestras se sacan del recipiente con tricloroetileno y se sumergen en un vaso con metanol que a su vez es colocado en un baño de ultrasonido por 5 minutos. Al término de ese tiempo las muestras se sacan, se enjuagan y se vuelven a sumergir en metanol nuevo para aplicarles otros 5 minutos de ultrasonido. Lo anterior se considera suficiente para tener una buena limpieza del material. Después de la limpieza, las muestras son secadas una por una utilizando nitrógeno a presión.

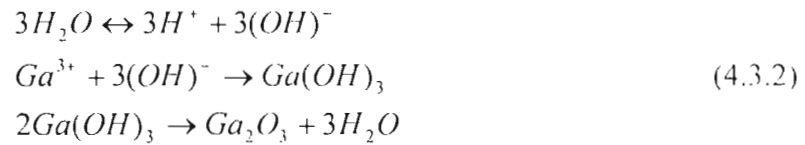
4.3 Ataque químico fotoselectivo en GaSb

El procesado químico del GaSb es particularmente difícil debido a su reactividad, pequeña banda prohibida y solubilidad limitada de los productos de reacción.^[4] El procesamiento fotoquímico de semiconductores puede ser implementado para llevar a cabo procesos de ataque fotoselectivo. Para llevar a cabo el ataque fotoquímico, el semiconductor es colocado en un electrolito que influye en él formando una región de carga en la interfase semiconductor-solución. El semiconductor es iluminado con luz emitida por un láser de argón cuya energía (2.41 eV) es más grande que la energía de la banda prohibida del GaSb (0.73 eV),^[4] creando así pares electrón-hueco. Los portadores minoritarios fotogenerados en la región de espacio cargado migran a la interfase semiconductor-solución en donde pueden participar en las reacciones electroquímicas como el ataque. Si la velocidad de reacción es limitada por el suministro de huecos fotogenerados en la superficie, la velocidad del proceso fotoquímico es proporcional a la intensidad de la luz.

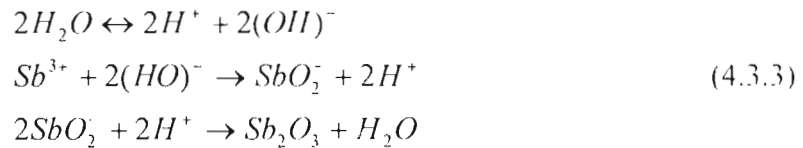
Aquí, en el proceso del ataque químico de GaSb ocurren las siguientes reacciones químicas,^[9] en donde primero se obtienen los estados iónicos del galio y el antimonio (Ga^{3+} y Sb^{3+}), formados por acción anódica al absorber los fotones de la luz que incide.



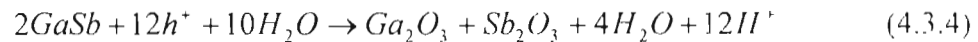
La reacción para el galio al interactuar el agua ocurre como sigue



En el caso del antimonio al reaccionar con el agua se tiene



Entonces, al final la reacción completa queda como se muestra enseguida



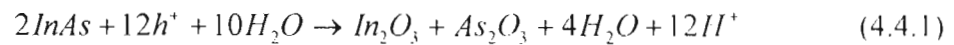
El agua juega el papel principal en la formación de óxidos y la continua oxidación esta sustentada por el suministro de huecos debido a la iluminación aplicada.

Para llevar a cabo el ataque químico del GaSb, este es sumergido en soluciones acuosas de 1M de HCl y 0.2M de H₂SO₄ como atacantes y expuesto a la radiación de un haz de argón por cierto tiempo. Para variar la profundidad del ataque se varía el tiempo de exposición. En el proceso se pudo ver que para el material con dopaje tipo n se obtuvieron resultados satisfactorios al poco tiempo de iniciado el ataque y las muestras sin dopaje y con dopaje tipo p no mostraron resultados al ser atacadas.

4.4 Ataque químico fotoselectivo en InAs

El InAs ha sido usado para fabricar estructuras de diodos túnel en aplicaciones de microondas así como para interruptores de alta velocidad y circuitos de frecuencia lock-in. El InAs tiene una alta movilidad de portadores y un gran despliegue en las bandas de valencia y conducción, al compararlo con los demás materiales III-V, que hacen que sea ideal para ser usado en estructuras de paredes cuánticas.^[21]

Para llevar el ataque químico del InAs, primero se obtienen los estados iónicos del In y el As (In^{3+} y As^{3+}), formados por acción anódica al incidir la luz sobre las superficies de estos materiales. La reacción química que ocurre para que se lleve a cabo el ataque químico es similar a la que se mostró para el GaSb, teniendo al final el siguiente resultado.



El procesamiento fotoquímico es la reacción selectiva de un semiconductor iluminado en contacto con un electrolito. Los semiconductores tipo n pueden ser oxidados selectivamente por huecos foto-inducidos, dejando el área iluminada libre para una disolución del semiconductor al estar sumergido en una solución atacante. Los semiconductores tipo p necesitan recibir electrones fotogenerados en la banda de conducción.

CAPITULO CINCO

RESULTADOS Y DISCUSION

Se llevaron a cabo varias series de ataques, a temperatura ambiente, sobre las muestras de GaSb tipo n, tipo p y sin dopar e InAs tipo n, tipo p y sin dopar y los resultados arrojados muestran que en el caso del GaSb-n existe ataque debido a que por la forma de las bandas de energía de este material existe un gran movimiento de huecos a la superficie que son los que toman parte en el proceso de oxidación-reducción. En el caso del GaSb-p y GaSb sin dopar, las bandas de energía no permiten movilidad de los huecos a la superficie del semiconductor y de ahí que el ataque químico no se pueda realizar.

En el caso del InAs los resultados no fueron los que se esperaban ya que de igual forma que en el GaSb-n, se esperaba que en el InAs tipo n se pudiera llevar a cabo el ataque químico. Por lo que es necesario hacer pruebas con otros tipos de químicos para lograr ese ataque.

A continuación se muestran en la tabla 5.1 algunos de los resultados obtenidos en una serie de fotoataques realizados sobre las muestras de GaSb-n con 0.2M de H_2SO_4 y una potencia de 10 mW. El valor de d_1 utilizado para esta serie de ataques fue de 38 cm y $d_2=26.9$ cm.

Ataque	Tiempo de exposición (s)	Profundidad (Å) ± 50 Å	Diámetro (μm)	Figura
ATQ301	15	7545	163.9	A1
ATQ302	15	6832	160.9	A2
ATQ303	15	5652	159.9	A3
ATQ304	15	5539	158.9	A4
ATQ305	20	6362	160.0	A5
ATQ306	20	6522	160.9	A6
ATQ307	20	6578	161.9	A7
ATQ308	30	11310	166.9	A8
ATQ309	30	9535	163.9	A9

Tabla 5.1. Lista de resultados de un fotoataque químico sobre GaSb-n con H₂SO₄

Enseguida se muestra la figura 5.1, en donde se puede ver la comparación entre la forma obtenida por uno de los ataques y el ajuste a una forma gaussiana.

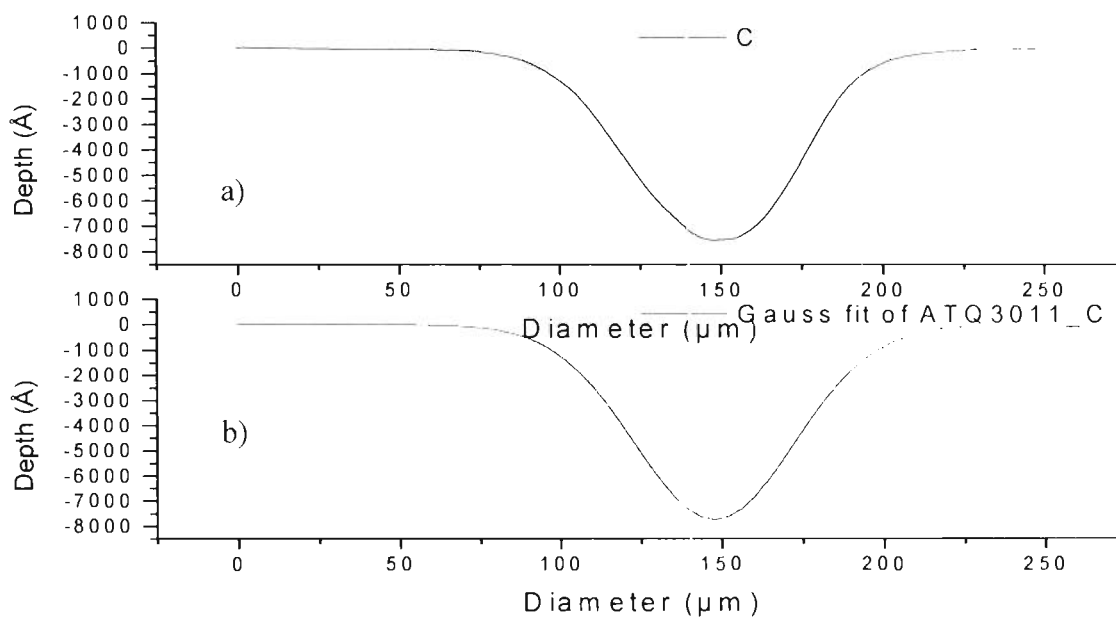


Fig. 5.1. a) Forma del perfil obtenido en el ATQ301, b) Aproximación gaussiana del perfil obtenido

En la fig. 5.2 se puede ver que la línea con triángulos, la aproximación gaussiana que se muestra en la figura 5.1 b), muestra similitud en la forma con el perfil obtenido por el ataque químico ATQ301 que se obtuvo.

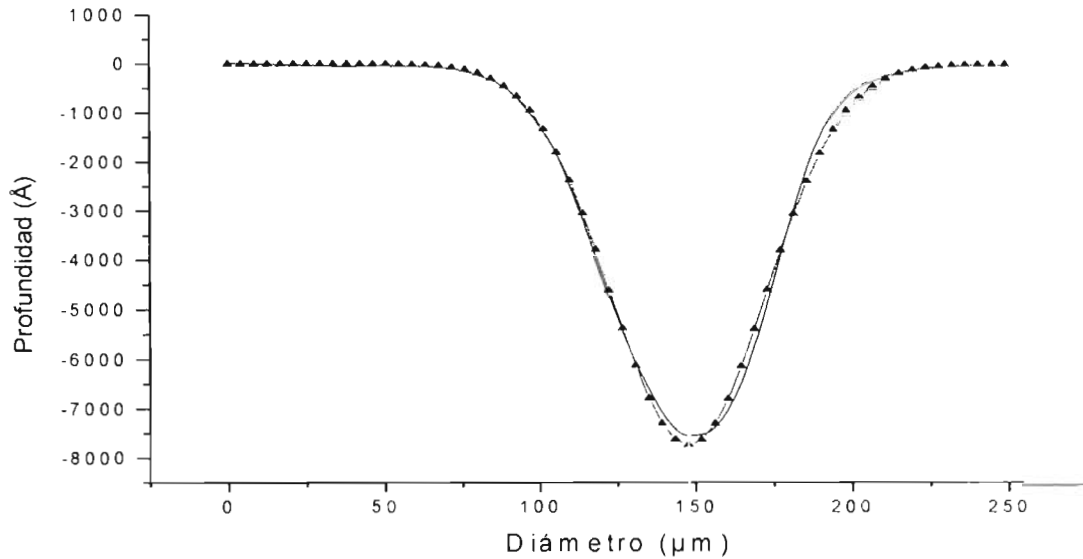


Fig. 5.2. Perfil obtenido del ataque ATQ301, con la superposición de una forma gaussiana.

Todos los ataques anteriores tienen la forma que se busca, pero el diámetro y la profundidad no, así que se realizaron otros experimentos y se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 5.2, para poder lograr esos resultados se tubo que cambiar el valor de d_2 a 29.5 cm.

Debido a que al alejar la distancia de la lente a la muestra el haz se abre, se pueden obtener resultados como los que se muestran en la tabla 5.2, pero el inconveniente que existe es el de que si la lente tiene algún defecto, polvo o grasa en la superficie, se afecta en mayor cantidad la forma del ataque cuando mas grande sea la imperfección en la superficie, al alejar la muestra del punto de enfoque. En los experimentos que se hicieron es posible limpiar de grasa las lentes, pero en el ambiente siempre hay polvo ya que no se cuenta con un cuarto de alta limpieza. En la fig. 5.3 se puede ver uno de los resultados que se estaban buscando comparándolo con una aproximación a una forma gaussiana.

Ataque	Tiempo de exposición (s)	Profundidad (Å) ± 50 Å	Diámetro (μm)	Figura
ATQ322	15	5450	220.2	A10
ATQ323	15	5310	219.1	A11
ATQ326	10	3481	227.3	A12
ATQ327	10	3903	229	A13
ATQ329	10	4203	227.3	A14
ATQ32A	15	4382	220.3	A15
ATQ32B	15	4413	223.3	A16
ATQ32C	15	4589	220.3	A17
ATQ32D	15	5199	227.3	A18
ATQ32E	15	5336	229.3	A19
ATQ32F	10	3293	227.3	A20
ATQ3210	10	3267	227.3	A21
ATQ3211	10	3383	229	A22

Tabla 5.2. Lista de resultados de fotoataque químico sobre GaSb-n con H₂SO₄

Después se llevaron a cabo una serie de ataques sobre una muestra de GaSb-n, para comparar la profundidad de ataque contra el tiempo y de esa forma obtener una velocidad de ataque. En todos los resultados que se muestran, los substratos de GaSb-n fueron atacados con una potencia de 10 mW y el diámetro de haz de aproximadamente 230 μm.

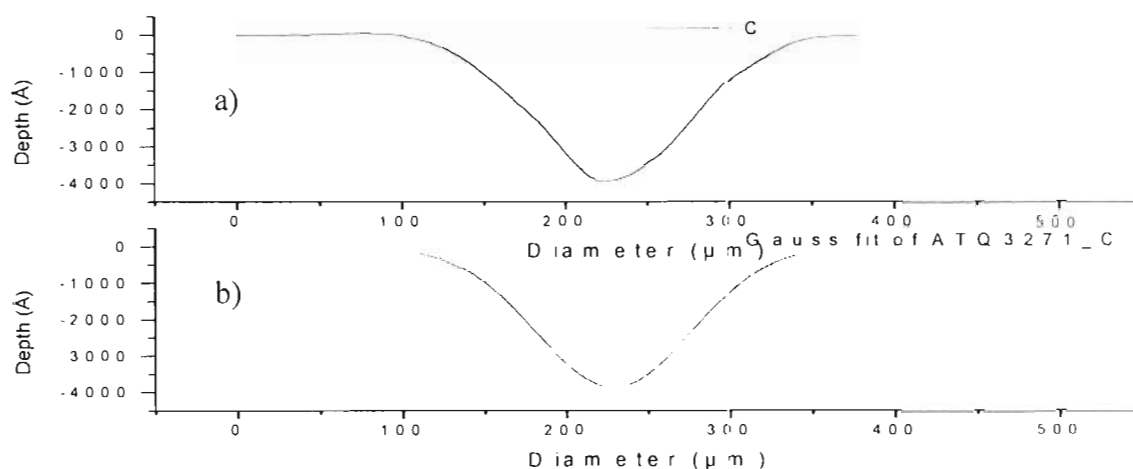


Fig. 5.3. a) Forma del perfil obtenido en el ATQ327, b) Aproximación gaussiana del perfil obtenido.

En la fig. 5.4, se muestra una gráfica en donde se hace una comparación entre el tiempo de exposición del haz láser sobre la muestra sumergida en la solución utilizada para los ataques anteriores contra profundidad de ataque en el material atacado, en donde se obtuvieron diámetros de aproximadamente 230 μm , aumentando el tiempo de exposición en 5 segundos con relación a cada ataque anterior al realizado, utilizando una potencia de 10 mW.

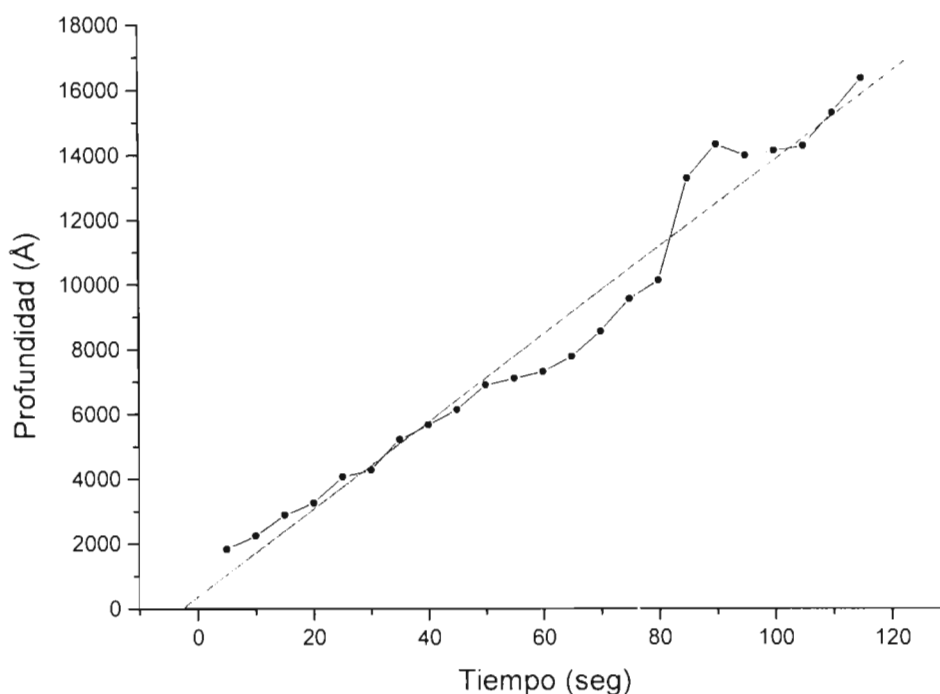


Fig. 5.4. Relación tiempo de ataque contra profundidad atacada en una muestra de GaSb-n atacada con H_2SO_4 , con diámetro de 230 μm .

Con los datos que arroja la gráfica de la fig. 5.4 y tomando la línea de ajuste, se obtiene como resultado que para la intensidad utilizada la velocidad de ataque es de 0.85 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Después de los resultados anteriores que se obtuvieron al utilizar la solución con H_2SO_4 , se llevaron a cabo otras series de ataques para comparar los resultados al atacar el

semiconductor con HCl con otros resultados al utilizar H₂SO₄. De esas series de ataques tenemos lo que se muestra en las tablas 5.3 y 5.4.

Ataque	Tiempo de exposición (s)	Profundidad (Å) ± 50 Å	Diámetro (μm)	Figura
AQ21	10	10130	140.8	A23
AQ23	10	8422	137.8	A24
AQ26	15	12140	141.8	A25
AQ28	15	12300	138.8	A26
AQ210	20	17910	138.8	A27
AQ212	20	19330	137.8	A28

Tabla 5.3. Resultados obtenidos de la serie de ataques AQ2, en donde se utilizo H₂SO₄.

A continuación se muestran en la tabla 5.4 los resultados de la serie de ataques AQ3, en donde se comparan los resultados obtenidos y se puede ver la diferencia entre las soluciones atacantes.

Ataque	Tiempo de exposición (s)	Profundidad (Å) ± 50 Å	Diámetro (μm)	Figura
AQ32	10	9501	116.7	A29
AQ33	10	8686	120.7	A30
AQ36	15	14950	117.7	A31
AQ38	15	14990	118.7	A32
AQ311	20	20039	129.7	A33
AQ312	20	18910	123.7	A34

Tabla 5.4. Resultados obtenidos de la serie de ataques AQ3, en donde se utilizo HCl.

En los resultados que se muestran en las dos tablas anteriores, se puede ver un cierto parecido entre las profundidades de los ataques realizados ya que las velocidades de ataque son rápidas para las dimensiones en amstrongs, pero en los diámetros obtenidos al atacar con HCl se puede ver que existe una pequeña diferencia en el tamaño. La diferencia que hay entre los diámetros es del orden de 14 μm, entre el diámetro más grande obtenido los ataques de HCl y el diámetro más chico obtenido por los ataques de H₂SO₄. Con la concentración de HCl utilizada, la velocidad de ataque es similar a la del H₂SO₄, pero como

se muestra en la fig. 5.5, el HCl ataca de una forma más selectiva. Si la concentración de los ácidos utilizados fuera la misma que la utilizada en H_2SO_4 , entonces la velocidad de ataque en el HCl disminuye y se podría ver como resultado un material con puntos distribuidos en la zona que fue iluminada con la luz láser.

Después de obtener los resultados anteriores, las muestras de los ataques AQ2 y AQ3 fueron revisadas en el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA). El objetivo principal de las mediciones con el MFA, fue el de encontrar las rugosidades en las zonas atacadas con los dos ácidos que se utilizaron, para ver completamente la calidad de las superficies atacadas. Los resultados obtenidos en el MFA, figura 5.5, muestran que las superficies atacadas con HCl son menos suaves que las atacadas con el H_2SO_4 .

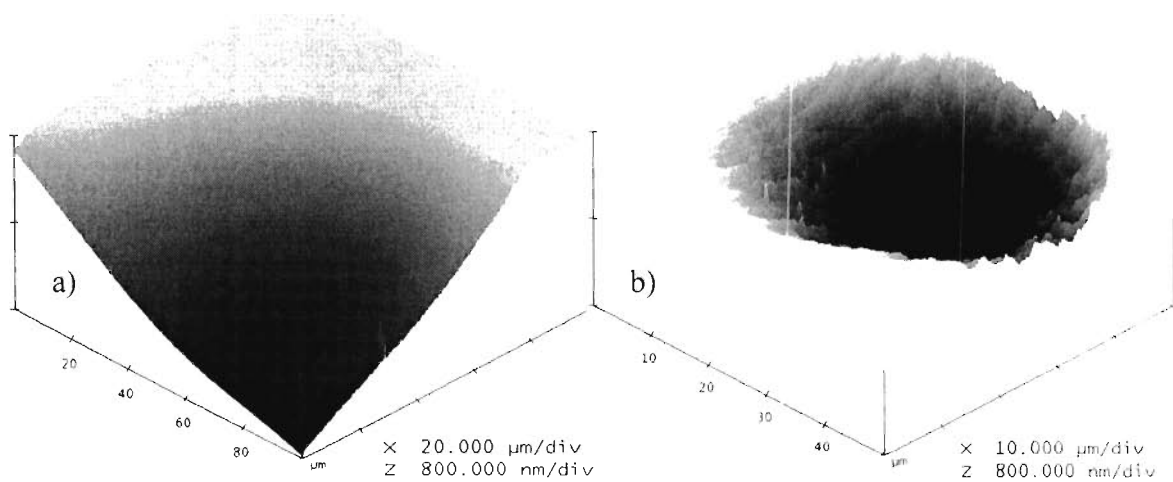


Fig. 5.5. Imágenes de ataques químicos obtenidas con el MFA; a) Ataque químico sobre GaSb-n con 0.2M de H_2SO_4 , b) Ataque químico sobre GaSb con 1M de HCl.

De las figuras anteriores es evidente que el ataque químico con 1M de HCl es más agresivo que el que se realiza con 0.2M de H_2SO_4 , de cualquier forma, al tomar la parte atacada de las imágenes anteriores y aplanarlas para que la profundidad de las cavidades no interfiera en el valor de la rugosidad que se obtuvo (figura 5.6), se puede confirmar la

diferencia en la rugosidad de los ataques con cada uno de los ácidos utilizados. La rugosidad obtenida al utilizar 0.2M de H_2SO_4 , tuvo como máximo un valor RMS de 11 nm y en el caso de la muestra atacada con 1M de HCl la rugosidad RMS obtenida fue de 57nm.

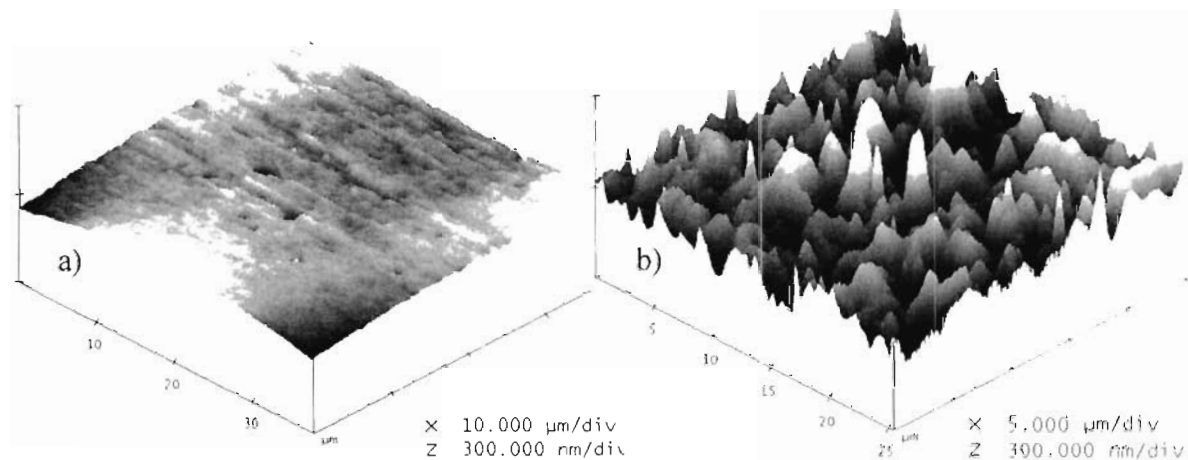


Fig. 5.6. Imágenes planas de ataques químicos obtenidas con el MFA; a) Ataque químico sobre GaSb-n con 0.2M de H_2SO_4 , b) Ataque químico sobre GaSb con 1M de HCl.

Las figuras con los perfiles de los ataques se muestran en el apéndice D, en donde se pueden hacer las comparaciones con lo que se expone en las tablas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4. En dichas figuras se puede ver la relación que existe entre cada uno de los perfiles menores y mayores a 200 μm , así como las diferencias entre los perfiles entre las series de ataque AQ2 y AQ3. Como se había mencionado anteriormente, al alejar la muestra de la distancia de enfoque obtenida de la formula (4.1.3), las formas de los ataques se distorsionan y los defectos que hubiese en cualquier parte del sistema se acentúan haciendo que los ataques pierdan la calidad requerida.

CAPITULO SEIS

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos propuesto un método de ataque químico en donde solamente con la acción del láser utilizado se lleva a cabo el procesamiento de los semiconductores que se atacaron. De esta forma, al sumergir el sustrato en una solución atacante, los diámetros así como la profundidad y velocidad del ataque dependen solamente de la distribución de intensidad luminosa que se este aplicando.

Los ataques químicos logrados, pueden ser controlados en diámetro y profundidad, al controlar el tiempo de exposición de la luz incidente y la distribución de intensidad en la superficie del semiconductor. También se puede ver que la relación entre el tiempo de ataque y la profundidad atacada es lineal (al menos en los primeros 110 seg. de ataque) y de esta forma se puede tener un mejor control sobre la velocidad de ataque al aplicarle una cierta intensidad.

Con los valores obtenidos de las rugosidades que se midieron en los ataques realizados con 0.2M de H_2SO_4 , se puede suponer que las superficies procesadas funcionan correctamente para darles aplicación como espejos ya que el valor mas alto encontrado como rugosidad RMS es menor a 12 nm.

A partir de los resultados obtenidos hemos podido de mostrar que es posible formar cavidades parabólicas en la superficie de un semiconductor al atacarlo químicamente, con lo cual se abre la posibilidad de experimentar con otros tipos de semiconductores y de esta manera darles una aplicación conveniente.

Como se mencionó en la introducción, el objetivo que se tiene es llevar a cabo una aplicación práctica con las cavidades obtenidas al aplicarlas a láseres de emisión superficial, con lo cual se pretende aumentar la coherencia de este tipo de láseres al igual que su potencia. Dicha aplicación es parte de un proyecto de cooperación entre México y Francia que tiene el nombre de "*Proyecto de Cooperación México-Francia: ANUIES-ECOS-Nord*" con clave M01-P02 y cuyo título es "*Láseres y Fotodetectores para la Detección de Contaminantes Atmosféricos*".

El proyecto de aplicación de los espejos obtenidos se llevará a cabo en los laboratorios del Centro de Electrónica y Microelectrónica de Montpellier, Francia. Mientras tanto, las muestras que fueron atacadas, cuyos perfiles se encuentran en el apéndice, fueron llevadas a Francia para depositarles material dieléctrico y probarlas como espejos.

APENDICE A

LIMPIEZA DE SEMICONDUCTORES

Las obleas de semiconductores están expuestas a manejo físico durante el proceso de corte, pulido y empaquetado. Esto permite que exista contaminación en la superficie de los materiales. Incluyendo en la lista de contaminantes encontramos algunos como son (a) bacterias arrastradas por el aire, (b) grasa o cera de aceites para corte y manejo físico, (c) partículas abrasivas (usualmente carburo de silicio, alumina y polvo de diamante) provenientes de operaciones de afilado y aserrado y, (d) una variedad de pegamentos que provienen de los contenedores y cubiertas en las cuales las obleas son manejadas y enviadas. La remoción de estos contaminantes es el primer paso para llevar a cabo la limpieza de la oblea y esto se hace aumentando la temperatura de solventes orgánicos como tricloroetano o xileno, acompañado por agitación ultrasónica o jets de gas comprimidos.^[9]

En esas obleas también están presentes contaminantes iónicos y resultan de una limpieza impropia o de pasos atacantes durante el proceso, así como el abrir una ventana de delineación de un patrón de interconexión en un metal. Esos iones (usualmente ligeros como los iones de sodio y potasio), son debidos a las impurezas en los atacantes y a la adherencia a la superficie del semiconductor por absorción física o por absorción química.

La contaminación de ion-metal en la barrera de óxido de los microcircuitos basados en MOS es particularmente indeseable, ya que se pueden causar inestabilidades en el voltaje de saturación. La completa eliminación de estos generalmente requiere de una reacción química con la superficie del semiconductor, acompañada por calentamiento para remover los productos solubles de la reacción. Los tratamientos con HCl son especialmente efectivos para ese propósito.

También pueden estar presentes impurezas de metales pesados como contaminantes en la superficie del semiconductor y usualmente vienen por electro-deposición fuera de la solución atacante durante la fabricación del dispositivo. Cobre, oro, níquel, acero y plata son impurezas comunes encontradas en la mayoría de los químicos de grado electrónico, los cuales son usados en la fabricación de microcircuitos. Además, presentes en unas pocas partes de millón, estas representan un significativo aumento en la contaminación química, especialmente en microcircuitos en donde el control del tiempo de vida de portadores minoritarios es importante. El proceso de ataque puede permitir generalmente solo pequeños aumentos (menores que 10^{-3} cm^{-2}) de esas impurezas en la superficie ya que esto remueve material semiconductor, con un continuo flujo fuera de los productos reaccionantes en la superficie. Agentes oxidantes como H_2O_2 y HNO_3 , los cuales son constituyentes de los atacantes, tienden a formar una delgada cubierta protectora en el semiconductor, de esta forma la contaminación de metales pesados no es tan severa cuando estos químicos son usados.

Principalmente, la contaminación por metales pesados ocurre en el proceso por el cual se disuelven los óxidos protectores del semiconductor, pero dejan la superficie sin atacar. Un ejemplo es cuando una ventana se abre en una capa de óxido o de nitruro, anterior a la difusión. Aquí, puede ocurrir un desplazamiento electroquímico, ya que una gran diferencia entre los potenciales de oxidación del semiconductor y los iones de metal en la solución resultan en niveles de contaminación de 10^{16} cm^{-2} .

La tolerancia a la contaminación iónica y atómica y entonces el apropiado tratamiento de limpieza en la superficie, es función de la operación del dispositivo.

Entonces la solución limpiadora envuelve el uso de materiales limpiadores basados en sodio (NaOH, NaOCl, etc.) solo que se debe usar una solución limpiadora para remover la contaminación resultante del sodio. De aquí que la limpieza de la superficie sea llevada a cabo de mejor forma si se usan químicos que contengan especies volátiles en su composición. Químicos como HCl, HF, HNO₃, NH₄OH, H₂O₂ y H₂O son favorables para este propósito.^[9]

Todas las superficies semiconductoras deben recibir una limpieza en solventes orgánicos calientes. Adicionalmente, las obleas se deben limpiar después de cada paso en la secuencia de fabricación y especialmente antes de cada operación con alta temperatura. Tan frecuente como sea posible, el mismo proceso de limpieza debe ser usado en cada punto y hacerlo como rutina si es posible para evitar un error de operación.

APENDICE B

SOLUCIONES DE ATACANTES TIPICOS PARA METALES^[22]

Metal	Potencial normal (eV)	Reactivo u oxidante	Reactivo complejo	Diluyente o medio	Aditivo
Mg	-2.37	HNO ₃	-	C ₂ H ₅ OH	-
Be	-1.85	Cu ₂ SO ₄	-	H ₂ O	-
		AuCl	-		
		AgNO ₃	-		
		HCl	-	H ₂ O, C ₂ H ₅ OH	-
Al	-1.66	Cu ²⁺ , Ni ²⁺	-	HCl	-
		Cr ³⁺ , Fe ³⁺	-		
V	-1.5	HNO ₃	HF	-	-
Nb	-1.1	HNO ₃	HF	H ₂ O	Glicerol
		FeCl ₃	HF+HCl	H ₂ O	-
Te	-0.92	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	-
		CrO ₃	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	-
		H ₂ SO ₄	-	-	-
Se	-0.78	H ₂ SO ₄	-	-	-
		HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	-
		Br ₂	-	CH ₃ OH	-
Zn	-0.763	Orgánico	-	H ₂ O	-
		Acidos inorgánicos		Alcoholes	
				Glicerina	
		NaOH	-	H ₂ O	
		KOH		CH ₃ OH	
		NH ₄ OH		C ₂ H ₅ OH	
		Cr ³⁺ , Fe ³⁺	-	H ₂ O, alcoholes	-
		Br ₂	-	CH ₃ OH, Glicerina	-

Tabla A1. Soluciones de atacantes típicos para metales.

Metal	Potencial normal (eV)	Reactivo u oxidante	Agente complejo	Diluyente o medio	Aditivo
Fe	-0.44	HNO ₃	-	Alcohol	-
		Fe ³⁺	-	CH ₃ OH	-
		Fe ³⁺	-	H ₂ O+C ₂ H ₅ OH	CuCl ₂ *2H ₂ O
		Hg ²⁺	-	H ₂ O+C ₂ H ₅ OH	-
Cd	-0.403	HCl	-	C ₂ H ₅ OH	Ácido oleico
		CrO ₃	-	H ₂ O+CH ₃ COOH	H ₂ SO ₄
Co	-0.277	I ₂	-	CH ₃ OH	-
Ni	-0.25	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
		I ₂	-	CH ₃ OH	-
Mo	-0.2	H ₂ O ₂	-	H ₂ O	-
Pb	-0.126	CH ₃ COOH	-	H ₂ O	-
Cu	-0.337	H ₂ O ₂	-	CH ₃ COOH	-
		HNO ₃	-	H ₂ OC ₂ H ₅ OH	-
		Br ₂ , I ₂		CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	HCl
		FeCl ₃ *6H ₂ O	-	C ₂ H ₅ OH, C ₄ H ₉ OH	-
Ag	0.799	H ₂ O ₂	NH ₄ OH	H ₂ O	-
Bi	0.215			H ₂ O, H ₂ SO ₄	
		HNO ₃ , H ₂ SO ₄	-	Ácidos orgánicos	
				Alcoholes	
		I ₂ , Br ₂	-	Alcoholes	
		Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺	-	H ₂ O	-
Sb	0.212	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	-
		HNO ₃	HF	H ₂ O ₂ , HAc	Br ₂
		FeCl ₃	HCl	H ₂ O	-
		FeCl ₃	-	CH ₃ OH	-
W	?	H ₂ O ₂	-	H ₂ O	-
		HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
		NaOH, KOH	K ₃ Fe(CN) ₆	H ₂ O	-
		CuSO ₄	NH ₄ OH	H ₂ O	-
Ta	?	HNO ₃	HF	H ₂ O	H ₂ SO ₄
		H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	H ₂ SO ₄

Tabla A1. Soluciones de atacantes típicos para metales (continuación).

APENDICE C

SOLUCIONES DE ATACANTES TIPICOS PARA SEMICONDUCTORES^[22]

Sustancia	Oxidante o reactivo	Agente complejo	Diluyente o medio	Aditivo
Ge	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	
	H ₂ O ₂	HCl, CH ₃ COOH	H ₂ O	
	H ₂ O ₂	Oxálico o ácido tartárico	H ₂ O	
	K ₃ (Fe(Sn) ₆)	KOH	H ₂ O	
	HNO ₃	HF	H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂
	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	AgNO ₃
	HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	I ₂ +KI
	CrO ₃	HF	H ₂ O	-
	I ₂	-	H ₂ O	KI
Si	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
	CrO ₃	HF	H ₂ O	-
	H ₃ PO ₄	-	-	-
Bi ₂ Se ₃	H ₂ O ₂	HCl	-	
	HNO ₃	HCl	C ₂ H ₅ OH	I ₂ o Br ₂
Bi ₂ Te ₃	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
GaAs	HNO ₃	-	H ₂ O	-
	HNO ₃	HF	H ₂ O	-
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
	HNO ₃	-	H ₂ O	AgNO ₃
	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	-
	Fe ³⁺	HCl	-	-

Tabla A2. Soluciones de atacantes típicos para semiconductores.

Sustancia	Oxidante o reactivo	Agente complejo	Diluyente o medio	Aditivo
GaP	HNO ₃	HCl	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
	CrO ₃	HF	H ₂ O	AgNO ₃
	NaOH	-	H ₂ O	-
GaSb	Br ₂	-	C ₂ H ₅ OH	-
	HNO ₃	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
	HNO ₃	Acido tartárico	H ₂ O	-
	H ₂ O ₂	HCl	H ₂ O	-
GaSe	Br ₂	-	CH ₃ OH	-
	HNO ₃	HF	HCl	-
InAs	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
	HNO ₃	HF ₃	CH ₃ COOH	-
	HCl	-	H ₂ O	-
	HNO ₃	HF	H ₂ O	AgNO ₃ , Cu(NO ₃) ₂
	Fe ³⁺	-	HCl	-
InP	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
	HCl	-	-	-
	F ³⁺	-	HCl	-
InSb	NO ₃ H	HF	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
	HNO ₃	HCl	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	n- butilthiobutano
	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	-
	Fe ³⁺	-	HCl	-
BeO	HNO ₃	HF – ácido láctico	H ₂ O	-
	NaOH	-	H ₂ O	-
ZnO	HNO ₃	-	H ₂ O, CH ₃ COOH	-
CdS	H ₃ PO ₄	-	-	-
	HCl	-	Vapor, C ₂ H ₅ OH	-
	HNO ₃	CH ₃ COOH	H ₂ O	-
	K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	H ₂ O	-
	CrO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O	-
CdSe	HNO ₃	HCl	-	-
	I ₂	-	C ₂ H ₅ OH	-
CdTe	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	-
HgSe	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
HgTe	HNO ₃	HCl	H ₂ O	-
	HNO ₃	HCl	-	-

Tabla A2. Soluciones de atacantes típicos para semiconductores (continuación).

Sustancia	Oxidante o reactivo	Agente complejo	Diluyente o medio	Aditivo
PbS	HCl	Tiourea	H ₂ O	-
	HCl, H, SO ₄	KX, NH ₄ X (X= Cl, Br, I)	H ₂ O	-
PbSe	NaOH	Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O	-
PbTe	NaOH	Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O	-
	NaOH	NaIO ₃ , I ₂	H ₂ O	-
ZnS	K ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	H ₂ O	-
	H ₂ O ₂	-	H ₂ O	-
ZnSe	Br ₂	-	CH ₃ OH	-
	HCl	-	H ₂ O	-
ZnTe	H ₂ O ₂	HF	H ₂ O	-
	HNO ₃	HF	H ₂ O	-

Tabla A2. Soluciones de atacantes típicos para semiconductores (continuación).

APENDICE D

FIGURAS OBTENIDAS DE LOS PERFILES DE ATAQUE

A continuación se muestran algunas de las figuras de los perfiles obtenidos en los fotoataques químicos realizados sobre GaSb-n utilizando una solución de 0.2M de H_2SO_4

Los ataques realizados se llevaron a cabo por series las cuales tienen primero el número de serie y después el número del ataque en esa serie. Para la serie de ataques ATQ30, se muestran los siguientes 9 perfiles de ataque, en los cuales la solución atacante es 0.2M de H_2SO_4 , la distancia de la lente a la muestra es de 269 mm y la potencia de ataque de 10 mW a temperatura ambiente, los datos de profundidad y diámetro de las cavidades se exponen después de cada figura.

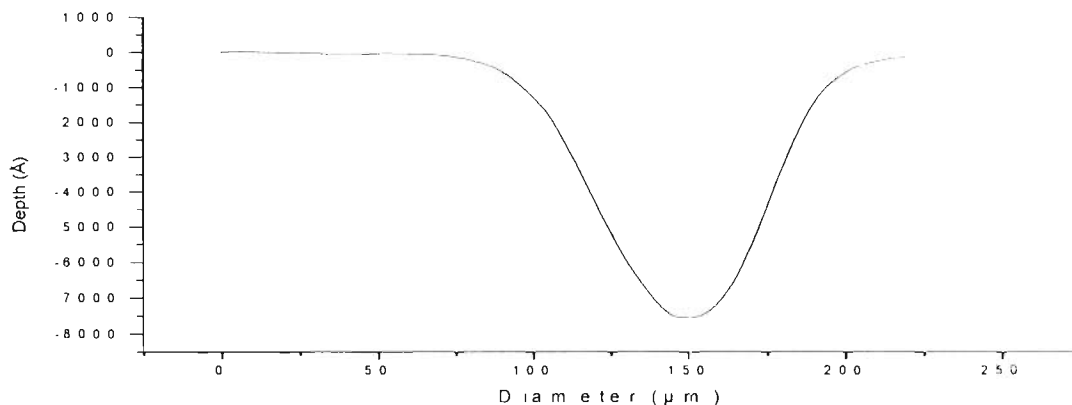


Fig. A1. ATQ301; diámetro = 163.9 μm, profundidad = 7545 Å.

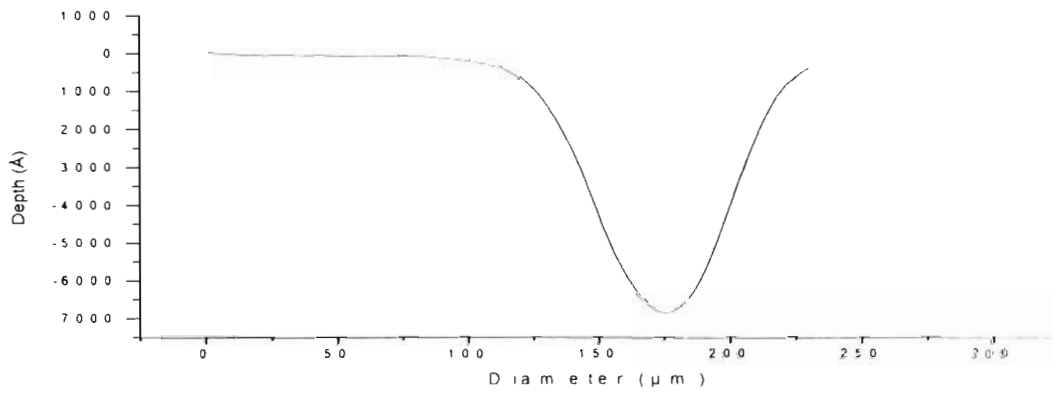


Fig. A2. ATQ302; diámetro = 160.9 μm, profundidad = 6832 Å.

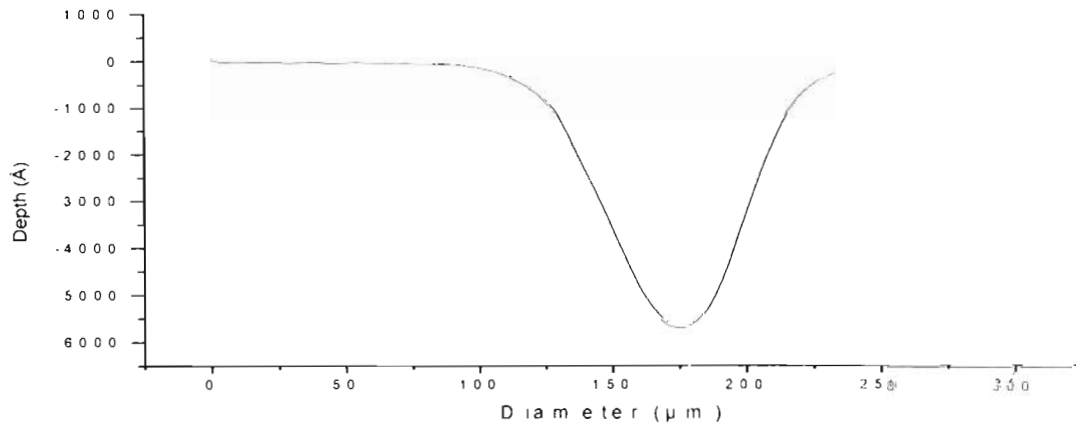


Fig. A3. ATQ303; diámetro = 159.9 μm, profundidad = 5652 Å.

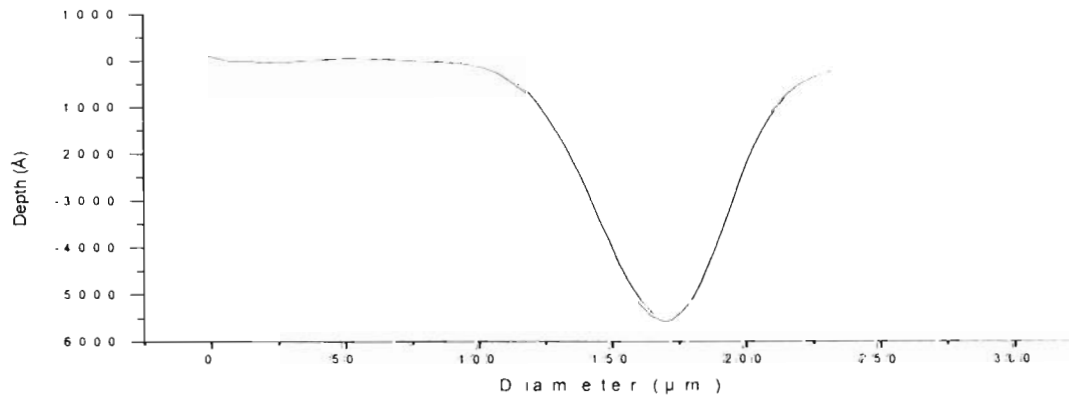


Fig. A4. ATQ304; diámetro = 158.9 μm, profundidad = 5539 Å.

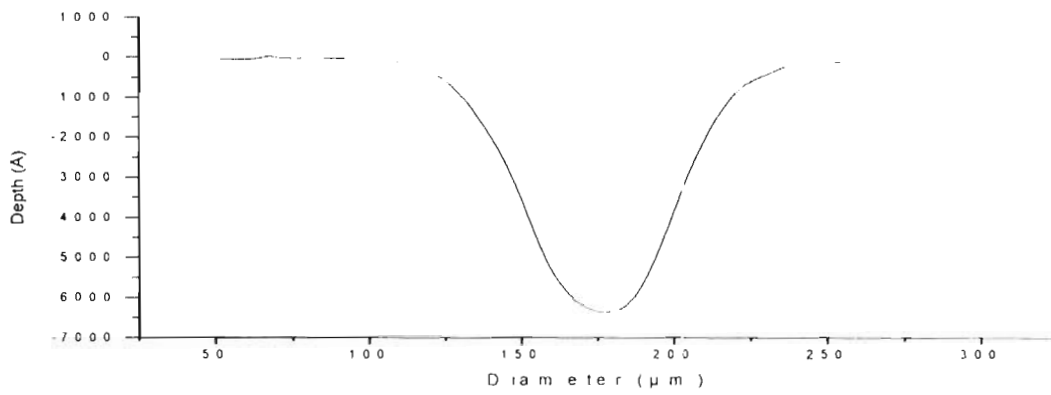


Fig. A5. ATQ305; diámetro = 160.9 μm, profundidad = 6362 Å.

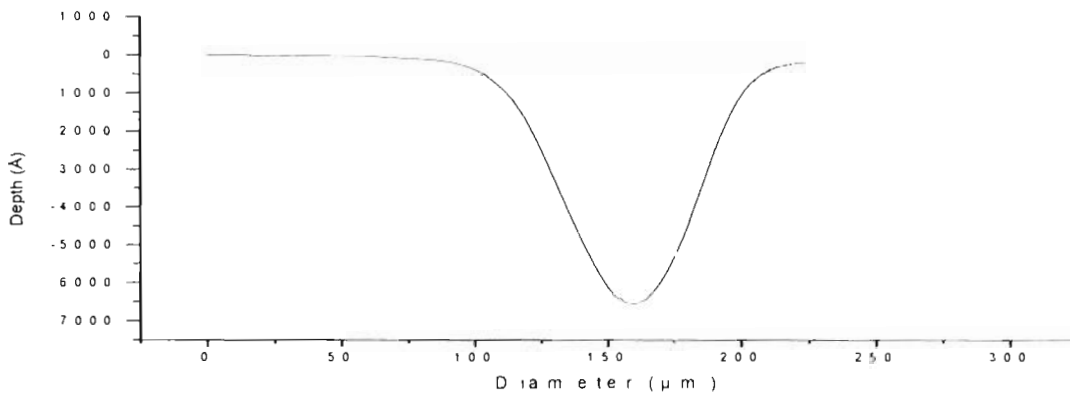


Fig. A6. ATQ306; diámetro = 160.9 μm, profundidad = 6522 Å.

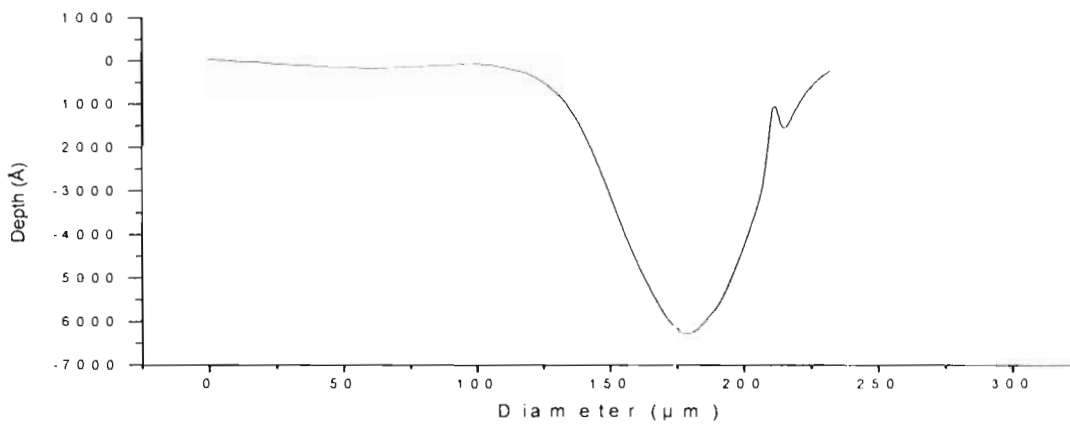


Fig. A7. ATQ307; diámetro = 161.9 μm, profundidad = 6578 Å.

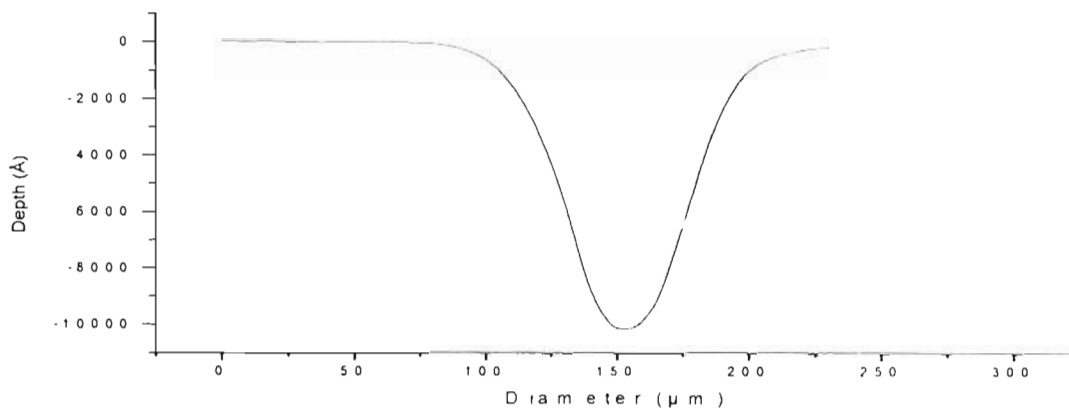


Fig. A8. ATQ308; diámetro = 166.9 μm , profundidad = 11310 \AA .

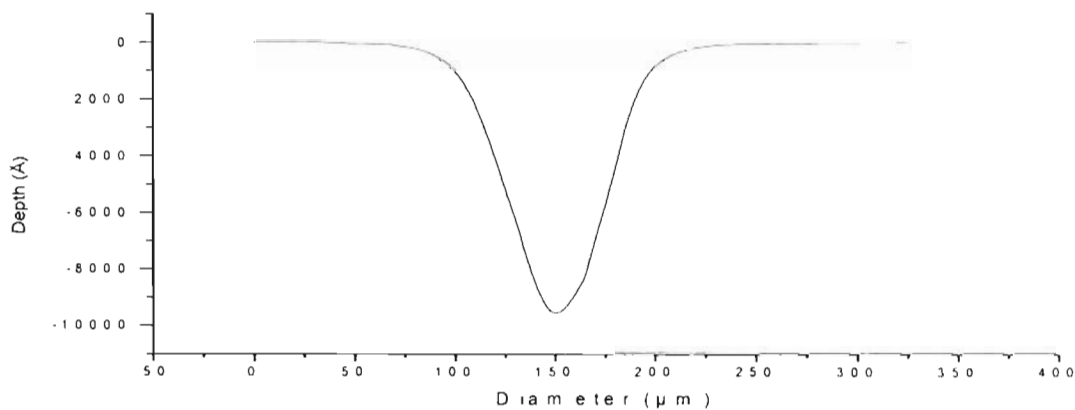


Fig. A9. ATQ309; diámetro = 163.9 μm , profundidad = 9535 \AA .

Para la serie de ataques ATQ32, se muestran los siguientes 13 perfiles de ataque, en los cuales la solución atacante es 0.2M de H_2SO_4 , la distancia de la lente a la muestra es de 295 mm y la potencia de ataque de 10 mW a temperatura ambiente.

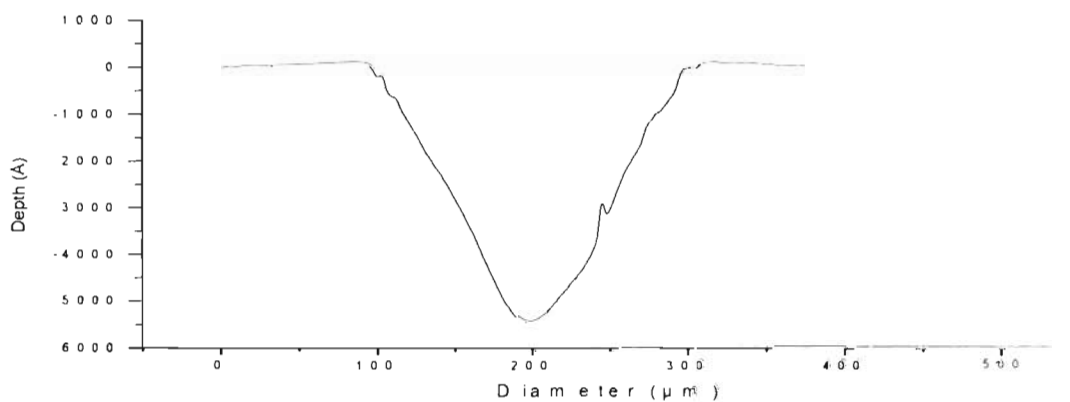


Fig. A10. ATQ322; diámetro = 220.2 μm , profundidad = 5450 \AA .

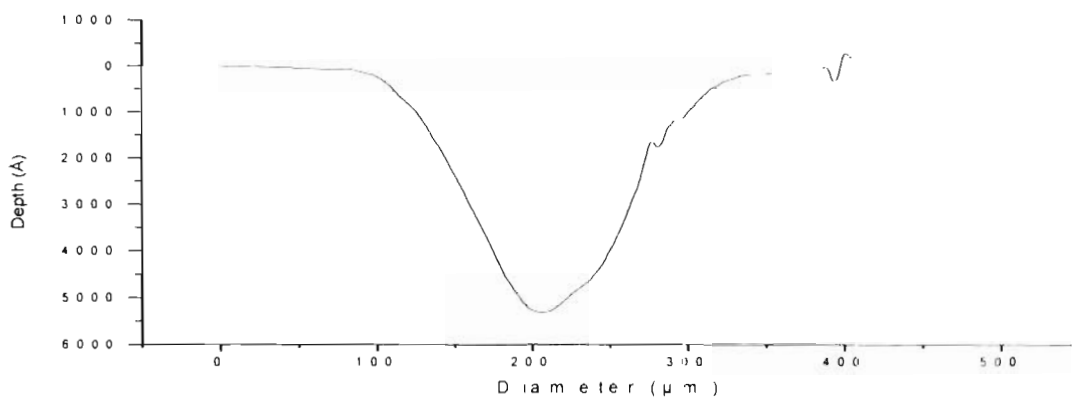


Fig. A11. ATQ323; diámetro = 219.1 μm, profundidad = 5310 Å.

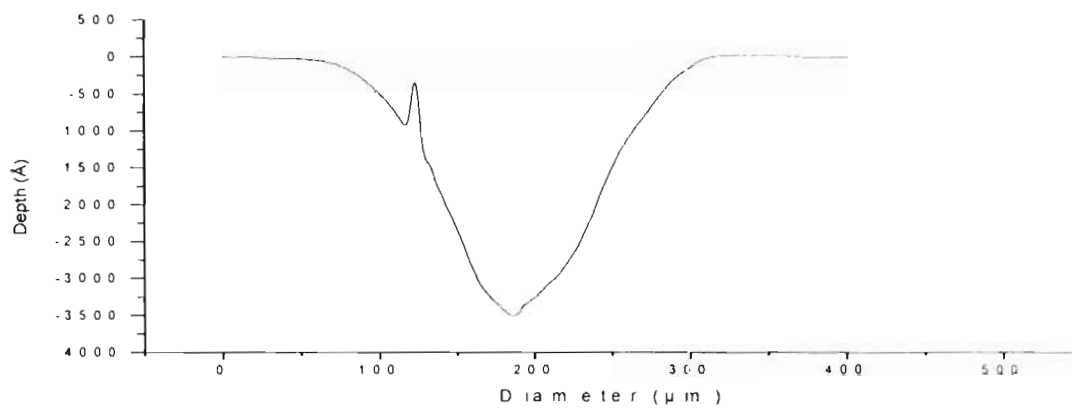


Fig. A12. ATQ326; diámetro = 227.3 μm, profundidad = 3481 Å.

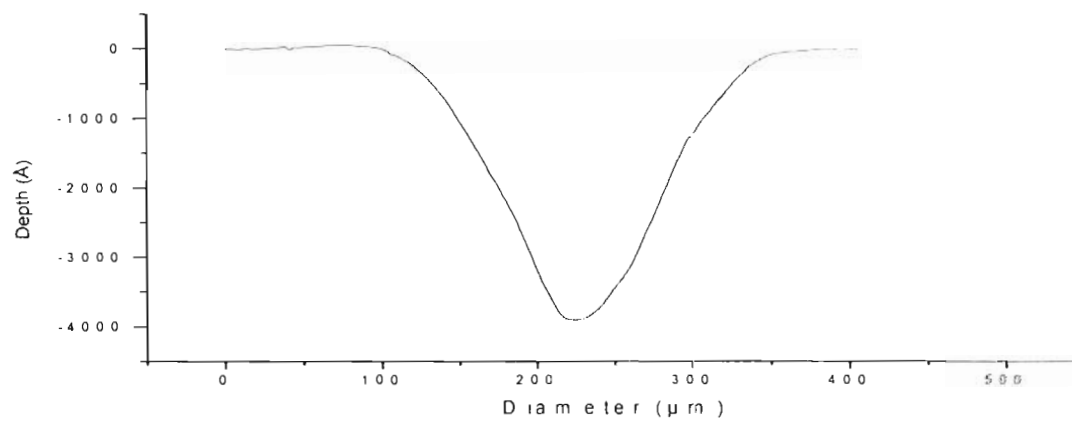


Fig. A13. ATQ327; diámetro = 229 μm, profundidad = 3903 Å

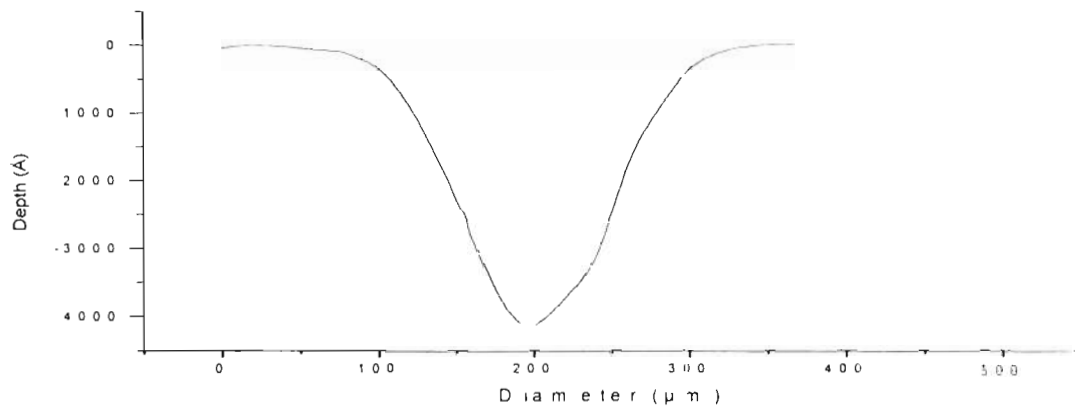


Fig. A14. ATQ329; diámetro = 227.3 μm, profundidad = 4203 Å.

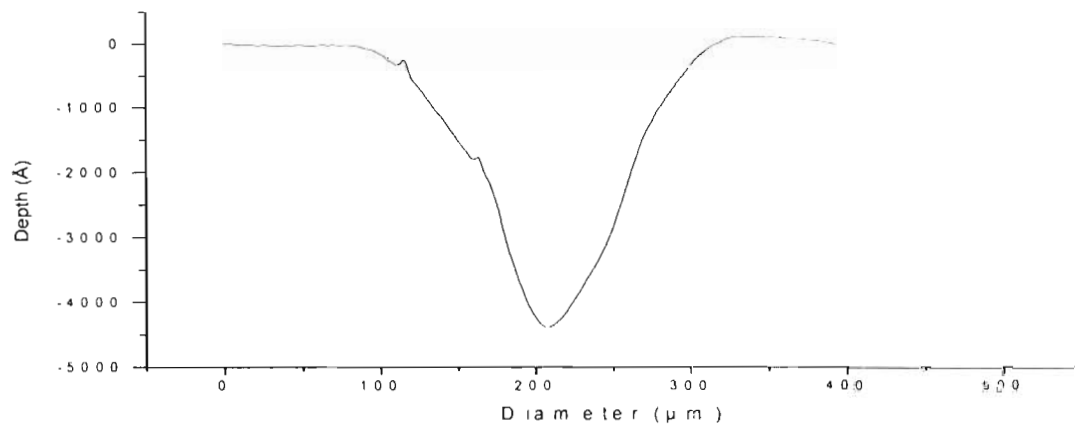


Fig. A15. ATQ32A; diámetro = 220.3 μm, profundidad = 4382 Å.

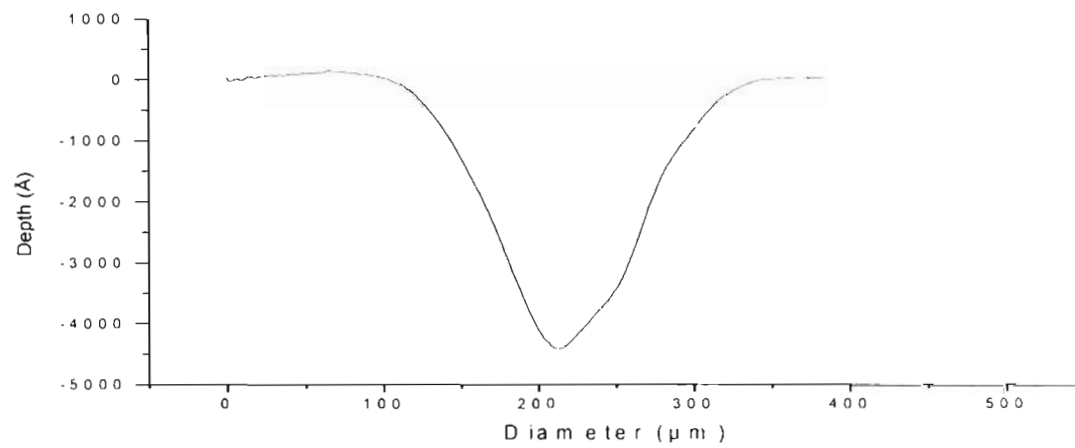


Fig. A16. ATQ32B; diámetro = 223.3 μm, profundidad = 4413 Å.

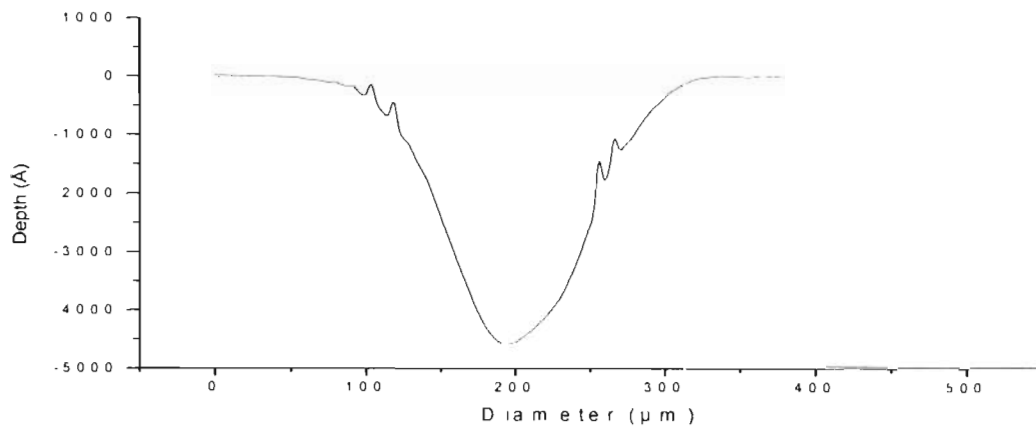


Fig. A17. ATQ32C; diámetro = 220.3 μm, profundidad = 4589 Å.

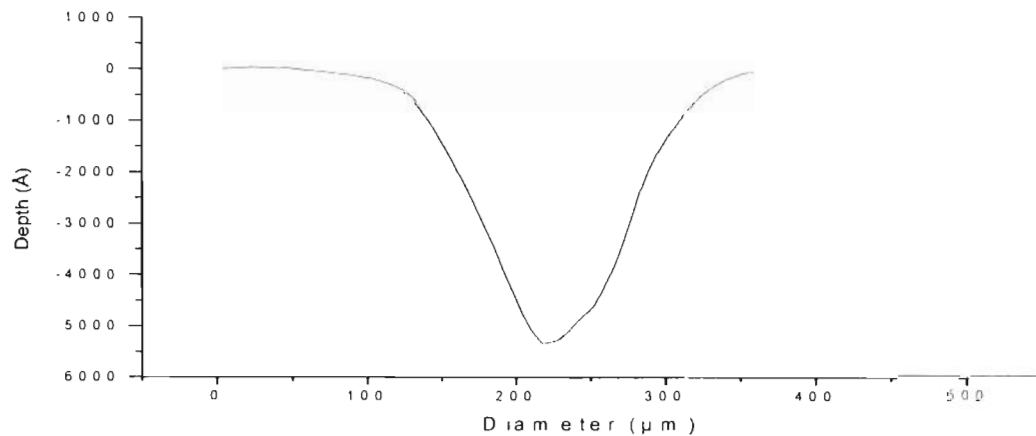


Fig. A18. ATQ32D; diámetro = 227.3 μm, profundidad = 5199 Å.

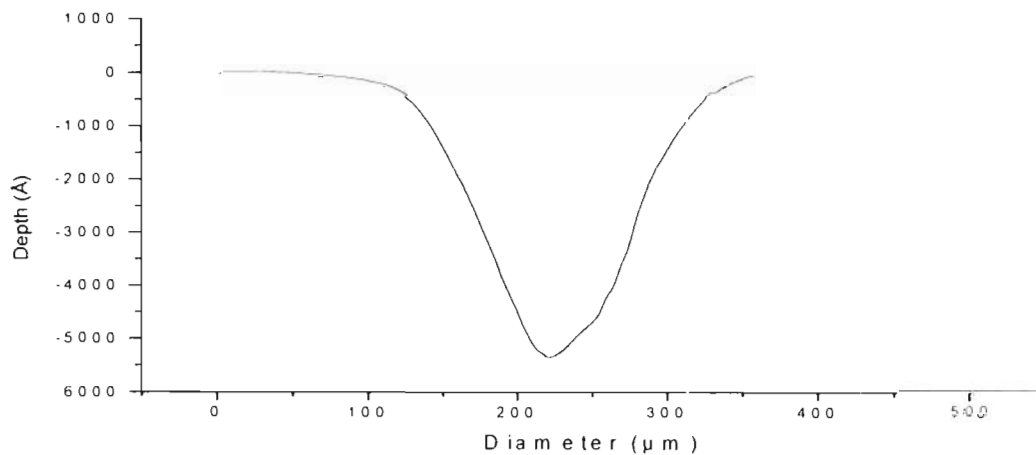


Fig. A19. ATQ32E; diámetro = 229.3 μm, profundidad = 5336 Å.

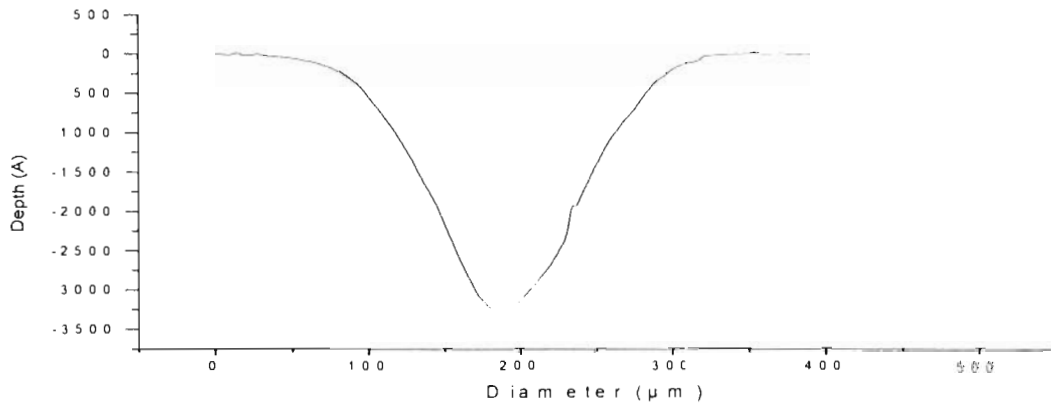


Fig. A20. ATQ32F; diámetro = 227.3 μm, profundidad = 3293 Å.

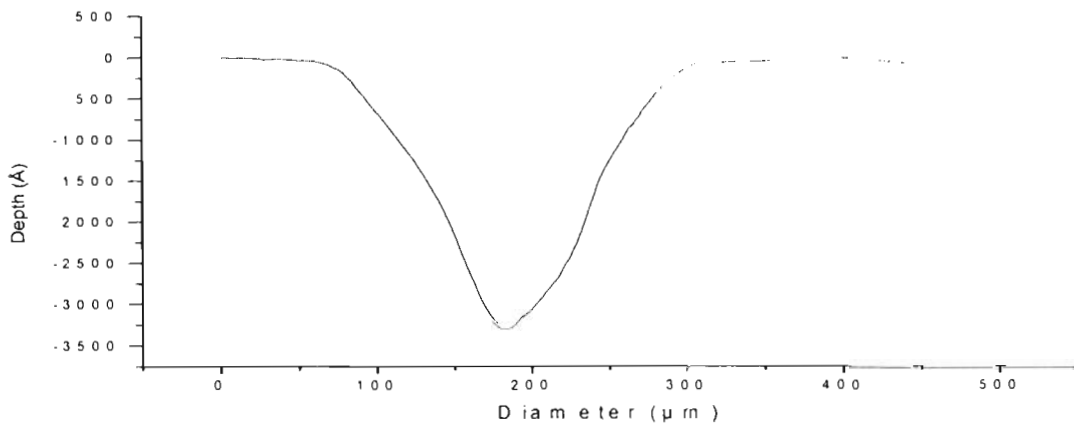


Fig. A21. ATQ3210; diámetro = 227.3 μm, profundidad = 3267 Å.

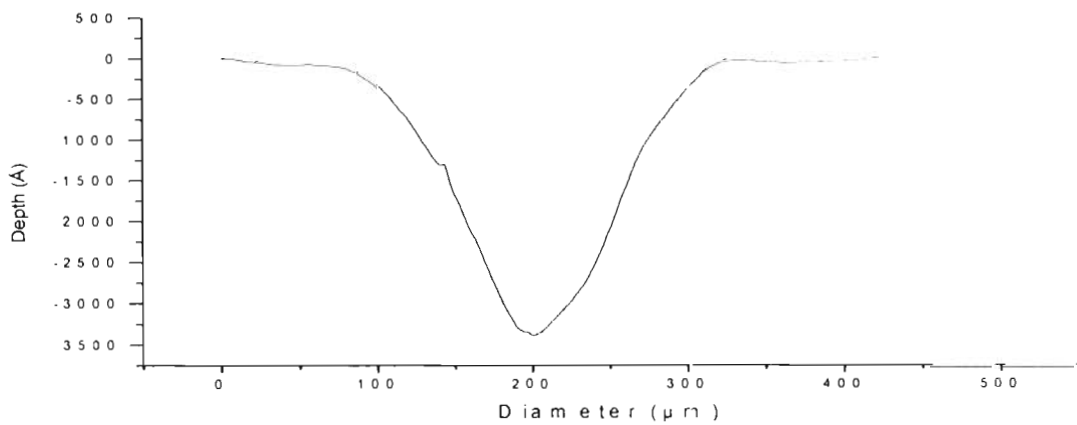
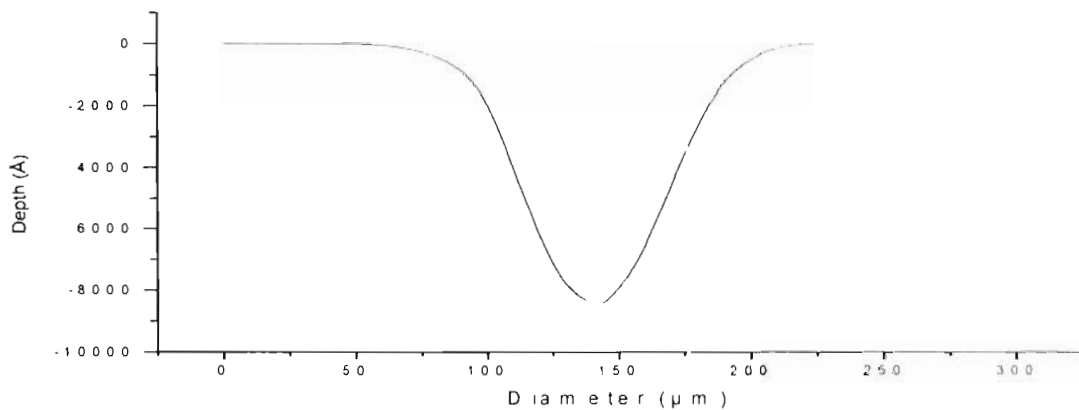
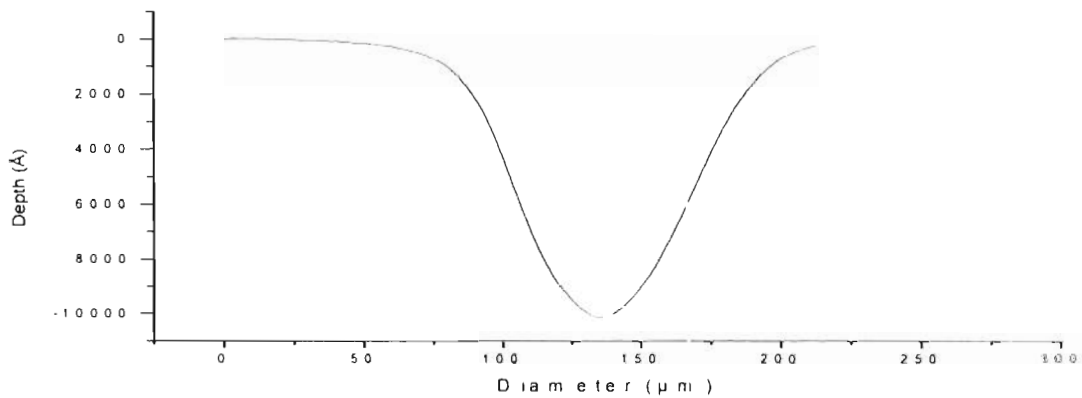


Fig. A22. ATQ3211; diámetro = 229 μm, profundidad = 3383 Å.

Para la serie de ataques AQ2, se muestran 6 perfiles de ataque, en los cuales la solución atacante es 0.2M de H_2SO_4 , la distancia de la lente a la muestra es de 260 mm y la potencia de ataque de 10 mW a temperatura ambiente. El objetivo principal de esta serie de ataques es el de comparar los resultados con los que se obtuvieron al atacar con 1M de HCl utilizando los mismos parámetros.



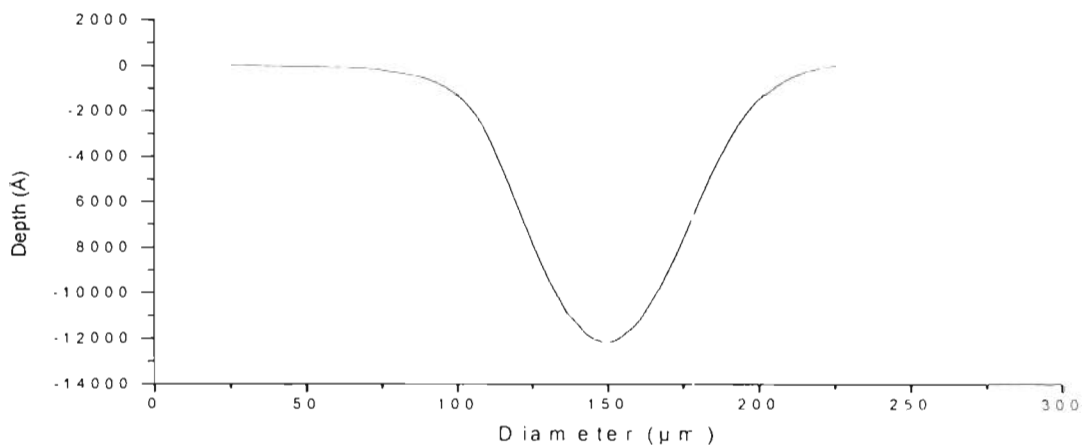


Fig. A25. AQ26; diámetro = 141.8 μm, profundidad = 12140 Å.

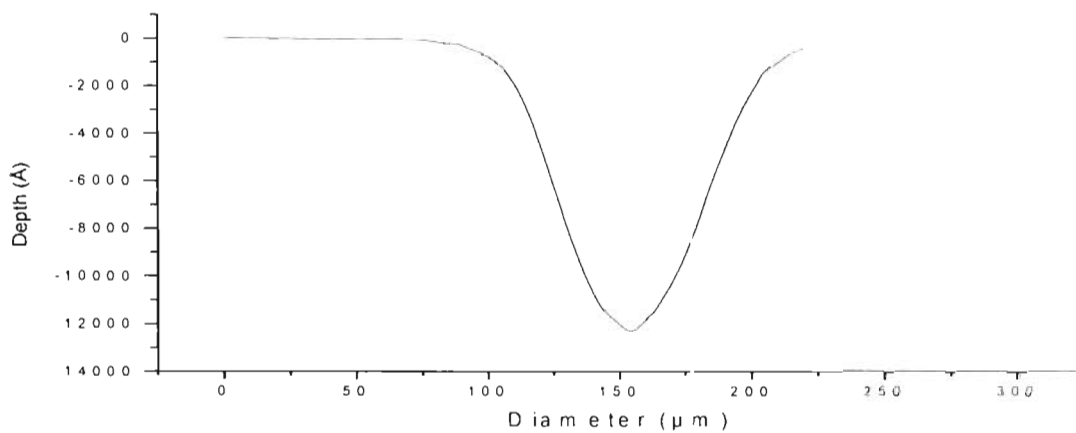


Fig. A26. AQ28; diámetro = 138.8 μm, profundidad = 12300 Å.

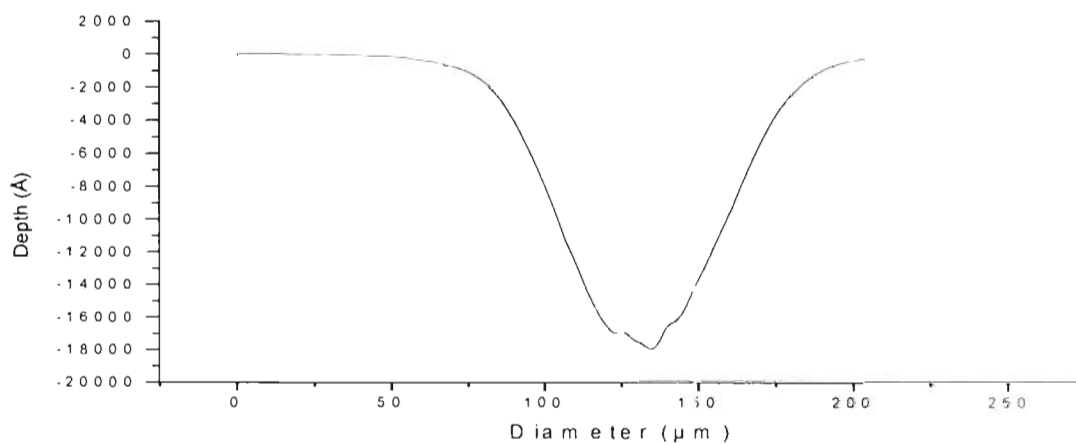


Fig. A27. AQ210; diámetro = 138.8 μm, profundidad = 17910 Å.

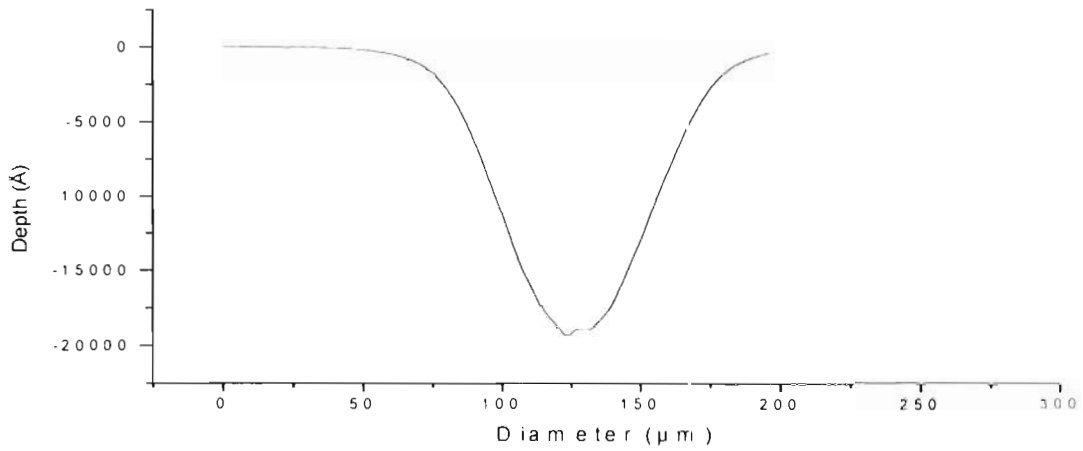


Fig. A28. AQ212; diámetro = 137.8 μm , profundidad = 19330 Å.

Para la serie de ataques AQ3, se muestran 6 perfiles de ataque, en los cuales la solución atacante fue 1M de HCl, la distancia de la lente a la muestra es de 260 mm y la potencia de ataque de 10 mW a temperatura ambiente. El objetivo principal de esta serie de ataques es el de comparar los resultados con los que se obtuvieron al atacar con 0.2M de H_2SO_4 .

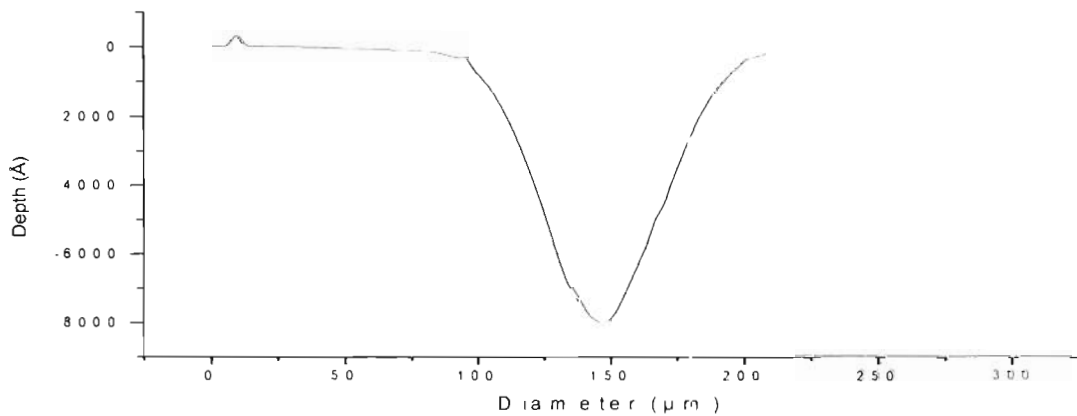


Fig. A29. AQ33; diámetro = 115.7 μm , profundidad = 9501 Å.

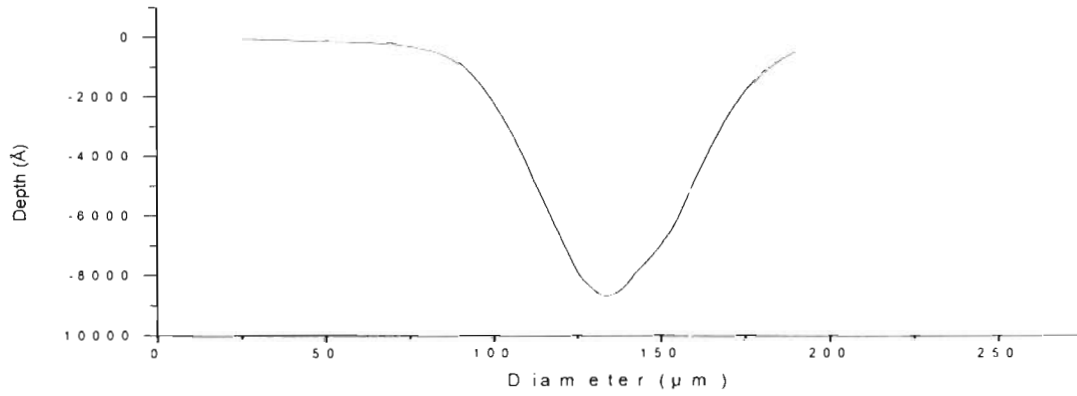


Fig. A30. AQ34; diámetro = 120.7 μm, profundidad = 8006 Å.

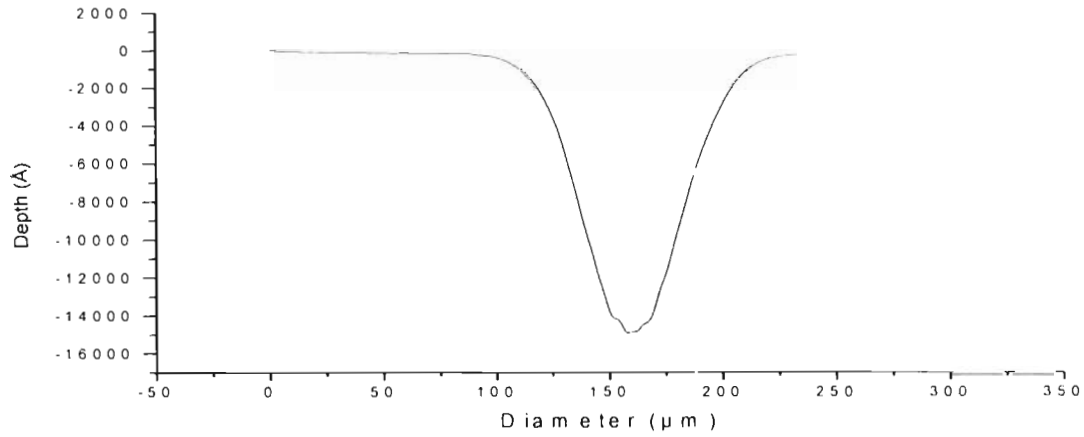


Fig. A31. AQ36; diámetro = 117.7 μm, profundidad = 14950 Å.

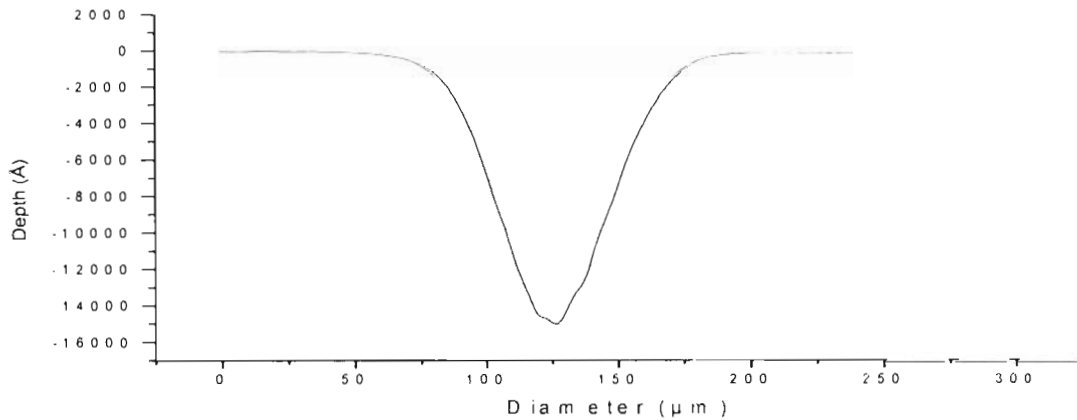


Fig. A32. AQ38; diámetro = 118.7 μm, profundidad = 14990 Å.

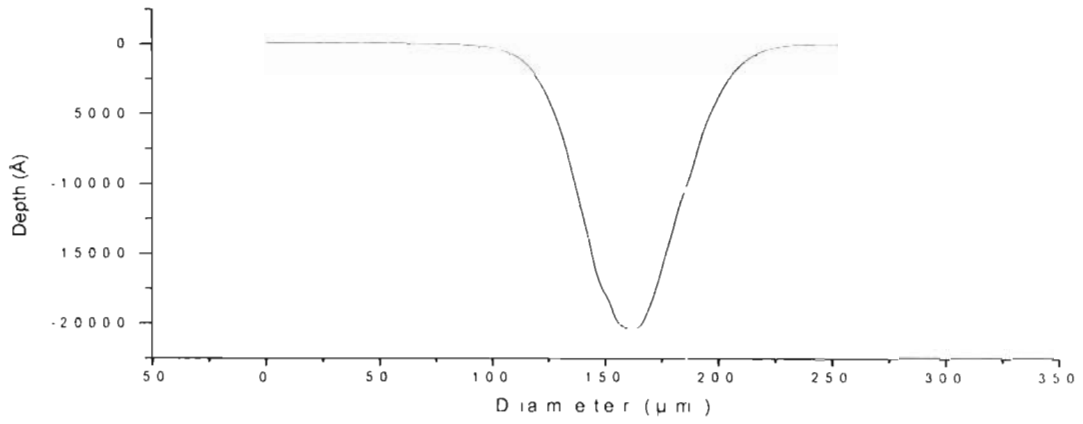


Fig. A33. AQ311; diámetro = 130.7 μm, profundidad = 20039 Å.

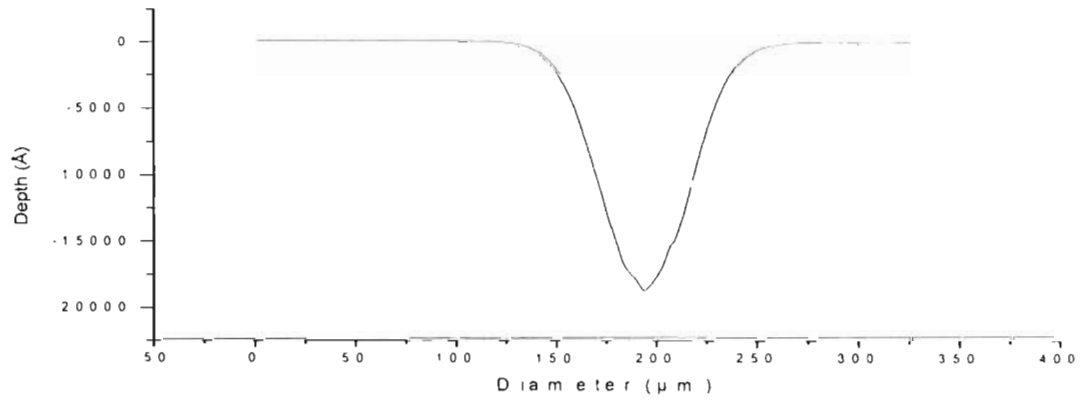


Fig. A34. AQ313; diámetro = 121.7 μm, profundidad = 18910 Å.

REFERENCIAS

- [1] J. W. Faust, H Gatos, "*The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors.*" Wiley, New York, p. 173, 1960.
- [2] W. Kern and C. A. Deckert, *Thin Film Processes*, Academic, New York, p. 401-96, 1978.
- [3] Salvador Guel Sandoval, Stephen D. Hersee, Alan H. Paxton and John G. McInerney, "*Continuous Graded Cavity for Unstable Resonator Laser Diodes by Laser-Assisted Chemical Etching.*" American Institute of Physics, p. 372-375, 1996.
- [4] Eric K. Propst, Kirkland W. Vogt, Paul A. Kohl, "*Photoelectrochemical Etching of GaSb,*" J. Electrochemical Soc., Vol. 140, No. 12, p. 3631-3635, december 1993.
- [5] Gary A. Evans, Jacob M. Hammer, *Surface Emitting Semiconductor Lasers and arrays*, Academic Press, Inc., San Diego, 1993.
- [6] Salvador Guel Sandoval, Alan H. Paxton, Swaminathan T. Srinivasan, Shang-Zhu S. and Stephen D. Hersee, "*Novel High-Power and Coherent Semiconductor Laser whit a Shaped Unstable Resonator,*" Appl. Phys. Lett. 66 (16), p. 2048-2050, April 1995.
- [7] Kogelnick H. and Shank C. V. "*Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback lasers,*" J. Appl. Phys., 43, 2237, 1972.

- [8] Kogelnick H. and Shank C. V. "Simulated Emission in a Periodic Structure," Appl. Phys. Lett., 18, 4, 152, 1971
- [9] Sorab K. Ghandhi, *VSLI Fabrication Principles*, a Wiley-Interscience Publication, 1994.
- [10] K. G. Ibbs, R. M. Osgood, *Laser Chemical Processing For Microelectronics*, Cambridge University Press, 1989.
- [11] Gerischer H., "The Stability of Semiconductor Electrodes Against Photodescomposition," J. Electroanal. Chem., 82, 133, 1977.
- [12] M. Pourbair, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, New York, 1996.
- [13] R. J. von Gutfeld and R. J. Hodgson, "Laser Enhanced Electroplating and Maskless Pattern Generation," Appl. Phys Lett., 35, 651, 1982.
- [14] J. S. Blakemore, "Semiconducting and Other Major Properties of Gallium Antimonide" J. Apply. Phys., 53, 123, 1982.
- [15] H. C. Casey, D. D. Sell and K. W. Wecht, "Concentration Dependence of the Absorption Coefficient for n- and p-type GaAs Between 1.3 and 1.6 eV," J. Apply. Phys., 46, 250, 1975.
- [16] C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny and Jagdeep Shah, "Dynamics of Photoexcited GaAs Band-Edge Absorption with Subpicosecond Resolution," Phys. Rev. Lett., 42, 112, 1979.
- [17] D. V. Podlesnik, H. H. Gilgen and R. M. Osgood, "Laser-Controlled Chemical Processing of Surfaces," North-Holland, Amsterdam, p.82-9, 1984.

[18] A. E. Willner, O. J. Glembocki, D. V. Plodlesnik, E. D. Palik and R. M. Osgood, Proc. SPIE 750, p. 110, 1988.

[19] R. H. Wilson, "*A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes*," J. Appl. Phys., 38, 4292, 1977.

[20] G. C. Tisone and A. Wayne Johnson, "*Laser Controlled Etching of Chromium-Doped 100 GaAs*," Appl. Phys. Lett., 42, 530, 1983.

[21] Derek Harris, Paul A. Kohl, Jack Winnick "*Photoelectrochemical Etching of InAs*", J. Electrochemical Soc., Vol. 141, No. 5, 1274-1277. May 1994.

[22] K. Sangwal, *Etching of Crystals*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, vol.15,1987.

[18] A. E. Willner, O. J. Glembocki, D. V. Plodlesnik, E. D. Palik and R. M. Osgood, Proc. SPIE 750, p. 110, 1988.

[19] R. H. Wilson, "*A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes.*" J. Appl. Phys., 38, 4292, 1977.

[20] G. C. Tisone and A. Wayne Johnson, "*Laser Controlled Etching of Chromium-Doped 100 GaAs,*" Appl. Phys. Lett., 42, 530, 1983.

[21] Derek Harris, Paul A. Kohl, Jack Winnick "*Photoelectrochemical Etching of InAs*". J. Electrochemical Soc., Vol. 141, No. 5, 1274-1277, May 1994.

[22] K. Sangwal, *Etching of Crystals*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, vol.15,1987.