ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 707-710

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 707-710

УДК 621.794.4 : 546.681/682'19

ISSN 1729-4428

З.Ф. Томашик, Е.М. Лукіянчук, В.М. Томашик

Хімічне травлення монокристалів InAs та GaAs в розчинах систем H_2O_2 – неорганічна кислота

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного розчинення монокристалів InAs та GaAs уF розчинах систем H_2O_2-HNO_3, H_2O_2-H_3PO_4, H_2O_2-HCl і H_2O_2-H_2SO_4. Визначено основні закономірності хімічного травлення вказаних напівпровідникових матеріалів та встановлено концентраційні межі розчинів, що можуть бути використані при розробці травильних композицій для хіміко-динамічного полірування InAs та GaAs.

Ключові слова: травлення, поверхня, кінетика, механізм, індій арсенід, галій арсенід.

Стаття поступила до редакції 09.08.2003; прийнята до друку 23.09.2003.

I. Вступ

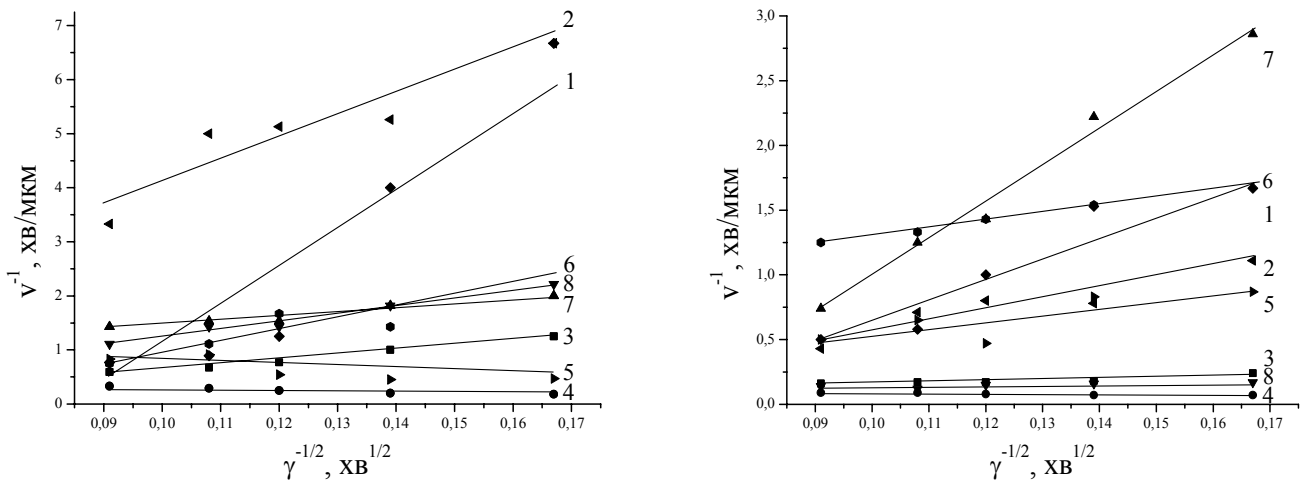
Хімічна обробка поверхні монокристалічних зразків і плівок InAs та GaAs і її вплив на властивості і якість матеріалу є надзвичайно важливими, оскільки саме якість підготовлюваної поверхні є одним з найголовніших критичних параметрів при виробництві різноманітних приладів на основі зазначених матеріалів. При розробці травильних композицій необхідно в першу чергу встановлювати основні закономірності, що визначають кінетику процесу розчинення матеріалів, роль та вплив основних компонентів складу травника, їх участь у формуванні елементного та фазового складу поверхневих шарів і властивостей оброблюваної поверхні [1].

Завдяки сильній окисній здатності гідроген пероксид часто входить до складу різноманітних травильних композицій для хімічної обробки монокристалів напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^{V}$. Так, наприклад, розчини системи H_2O_2-H_2SO_4-H_2O можуть бути використані для селективного травлення GaAs та твердих розчинів $GaAs_xP_{1-x}$ $Ga_xAl_{1-x}As$ [2]. В залежності від співвідношення компонентів розчинів вказаної системи вони можуть застосовуватися і для хімічного полірування поверхні галій арсеніду [3]. Згідно даних [4] промивка поверхні GaAs розчинами системи H_2O_2-H_2SO_4-H_2O не призводить до утворення пасивуючих оксидних шарів, однак в результаті такої обробки вона збагачується арсеном ([As]/[Ga] = 1,15) [4,5]. Оксидні фази на поверхні GaAs формуються в результаті наступної витримки протравленої поверхні на повітрі [4]. Необхідно відмітити, що для хімічного травлення GaAs можна також використовувати розчини системи H_2O_2-H_3PO_4-H_2O [6]. При цьому морфологія обробленої поверхні такими розчинами сильно залежить від співвідношення компонентів травильної композиції та від часу травлення [7].

Зважаючи на перспективність використання розчинів гідроген пероксиду в мінеральних кислотах як для хімічного травлення, так і для хімічної пасивації поверхні та відсутності систематичних досліджень характеру фізико-хімічної взаємодії InAs та GaAs з такими розчинами, метою даної роботи є систематичне експериментальне дослідження хімічної взаємодії InAs та GaAs з розчинами систем H_2O_2-H_2SO_4(H_3PO_4, HNO_3, HCl), визначення залежності швидкості розчинення (v) вказаних матеріалів від концентрації та швидкості перемішування розчину, а також впливу на процес травлення розчинів з різною концентрацією окиснювача.

II. Методика експерименту

Концентраційну залежність швидкості травлення InAs та GaAs в розчинах досліджуваних систем вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, на установці для хіміко-динамічного полірування. Для проведення досліджень використовували монокристалічні зразки InAs, орієнтовані в напрямку (111), а також зразки GaAs *n*-типу, орієнтовані в напрямку (100). Досліджувані зразки мали поверхню площею приблизно 0,5 $см^2$ та товщину 1,5-2 мм.



а) б)

Рис. 1. Залежність швидкості розчинення InAs (1, 2) та GaAs (3, 4) у розчинах систем H_2O_2-HNO_3 (1, 3) і H_2O_2-H_3PO_4 (2, 4) (а) та H_2O_2-HCl (1, 3) і H_2O_2-H_2SO_4 (2, 4) (б) від змісту H_2O_2.

Перед травленням їх механічно шліфували спочатку абразивним порошком марки М5, а потім М1, полірували алмазними пастами і знежирювали ацетоном. Далі зразки приклеювали піцеїном на скляні підкладки і поміщали їх у пристрій, який дозволяв проводити процес розчинення в режимі диску, що обертається (швидкість обертання змінювалася в межах від 36 до 120 хв$^{-1}$). Після травлення зразки промивали дистильованою водою і висушували на повітрі. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини зразків до і після травлення з використанням годинникового індикатора ИЧ-1. Одночасно розчиняли від 2 до 4 зразків, при цьому відхилення у вимірюваній товщині не перевищувало 5%. Мікроструктуру отриманих після травлення поверхонь досліджували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×.

У роботі використовували 35%-ну H_2O_2 і 37,5%-ну HCl марки х. ч., а також 95%-ну H_2SO_4, 86%-ну H_3PO_4 і 70%-ну HNO_3 марки ос. ч. Після приготування розчини витримували впродовж 120 хв для встановлення рівноваги хімічної взаємодії H_2O_2 з кислотами:

$H_2O_2 + 2HCl = 2H_2O + Cl_2$;

$H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O + H_2SO_5$;

$H_2O_2 + HNO_3 = H_2O + HNO_4$;

$H_2O_2 + H_3PO_4 = H_2O + H_3PO_5$

III. Результати та їх обговорення

Концентраційні залежності швидкості розчинення InAs та GaAs у розчинах систем H_2O_2-HNO_3, H_2O_2-H_3PO_4, H_2O_2-HCl і H_2O_2-H_2SO_4 представлені на рис. 1. Необхідно відзначити, що, розчини системи H_2O_2-HNO_3 у досліджуваному інтервалі концентрацій 5-100 об.% H_2O_2 після змішування компонентів суміші набували бурого кольору і спостерігалося виділення NO_2. При цьому швидкість розчинення InAs змінюється від 1 до 5 мкм/хв і характеризується наявністю трьох піків при різному молярному співвідношенні компонентів травника (рис. 1,а). В залежності від співвідношення $[H_2O_2]/[HNO_3]$ можна припустити протікання наступних реакцій:

$2H_2O_2 + 6HNO_3 = 4H_2O + 2HNO_4 + O_2 + NO_2$,
(пік 1, H_2O_2/HNO_3 = 1 : 3);

$H_2O_2 + HNO_3 = H_2O + HNO_4$,
(пік 2, H_2O_2/HNO_3 = 1 : 1);

$3H_2O_2 + HNO_3 = 3H_2O + HNO_4 + O_2$,
(пік 3, H_2O_2/HNO_3 = 3 : 1);

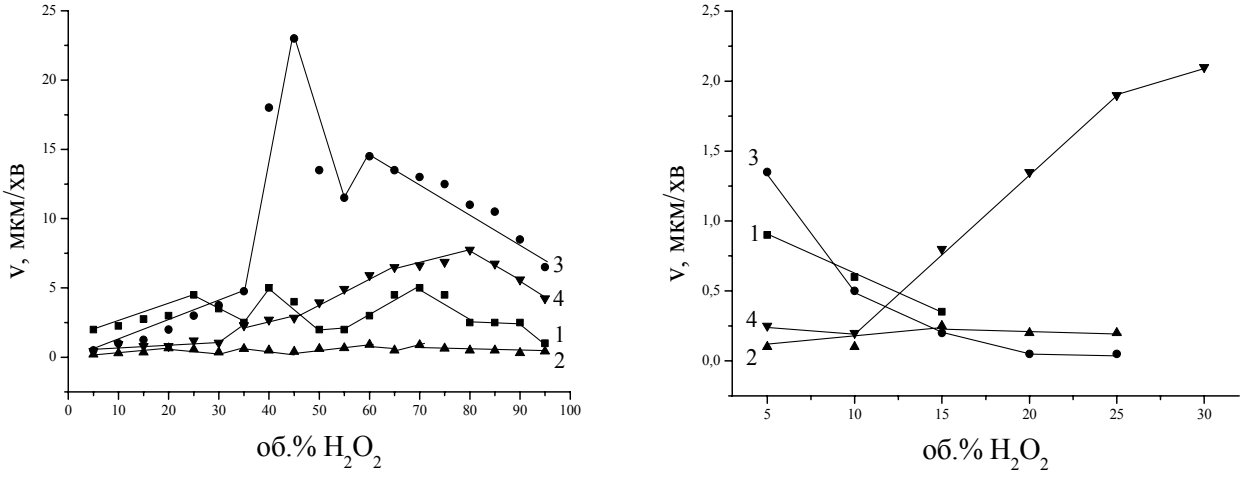
З рис. 1 видно, що найбільше значення швидкості розчинення InAs (5 мкм/хв) досягається при молярному співвідношенні H_2O_2/HNO_3 = 1 : 1 (при цьому об'ємні співвідношення розчинів використовуваних в даній роботі концентрацій складає 40 об.% H_2O_2 та 60 об.% HNO_3). При обробці поверхні монокристалів розчинами досліджуваної системи, що містять 5-20 об.% H_2O_2, на ній утворюється біла плівка.

Для галій арсеніду значення швидкості травлення в розчинах системи H_2O_2-HNO_3 коливається в межах 0,5-23 мкм/хв та характеризується наявністю двох піків при різному молярному співвідношенні компонентів травника. В залежності від співвідношення $[H_2O_2]/[HNO_3]$ можна припустити протікання наступних реакцій:

$H_2O_2 + HNO_3 = H_2O + HNO_4$,
(пік 1, H_2O_2/HNO_3 = 1 : 1);

$8H_2O_2 + 4HNO_3 = 9H_2O + 2HNO_4 + 5O_2 + N_2O$,
(пік 2, H_2O_2/HNO_3 = 2 : 1).

Взаємодія компонентів суміші згідно останньої хімічної реакції може, очевидно, протікати завдяки присутності в системі галій арсеніду, оскільки у випадку взаємодії InAs з такими ж розчинами екстремуму на концентраційній залежності швидкості розчинення при H_2O_2/HNO_3 = 2 : 1 не



а) б)

Рис. 2. Залежність швидкості розчинення InAs (а) GaAs (б) у розчинах систем H_2O_2-H_2SO_4 (1 – 15 об.% H_2O_2, 2 – 25 об.% H_2O_2), H_2O_2-HNO_3 (3 – 30 об.% H_2O_2, 4 – 80 об.% H_2O_2), H_2O_2-HCl (5 – 5 об.% H_2O_2, 6 – 15 об.% H_2O_2) і H_2O_2-H_3PO_4 (7 – 20 об.% H_2O_2, 8 – 70 об.% H_2O_2) від швидкості обертання диску в координатах $v^{-1} – \gamma^{-1/2}$.

виявлено. Як і для індій арсеніду, найбільше значення швидкості розчинення монокристалів GaAs досягається при молярному співвідношенні H_2O_2/HNO_3 = 1 : 1. В інтервалі концентраціїй 5-25 об.% H_2O_2 на протравленій поверхні галій арсеніду утворюється біла плівка.

В розчинах системи H_2O_2-H_3PO_4 досліджуваний інтервал концентрацій складав 5-100 об.% H_2O_2. Максимальна швидкість травлення InAs в таких розчинах складає 0,9 мкм/хв при вмісті в суміші 60 об.% H_2O_2 (рис. 1,а). Швидкість травлення галій арсеніду в таких розчинах перевищує в декілька разів швидкість травлення InAs і складає 7,8 мкм/хв при вмісті 80 об.% H_2O_2. В результаті хімічного травлення поверхня GaAs ставала дзеркально блискучою, в той час як протравлена аналогічними розчинами поверхня InAs набувала металевого блиску, але не була полірованою.

Швидкість розчинення індій арсеніду в розчинах системи H_2O_2-H_2SO_4 (рис. 1,б), яку досліджували в інтервалі концентрацій 5-30 об.% H_2O_2, досягала максимальних значень (0,2 мкм/хв) при вмісті 15 об.% H_2O_2., тоді як швидкість розчинення галій арсеніду зростала із збільшенням вмісту H_2O_2 і при вмісті 30 об.% H_2O_2 досягала 2,1 мкм/хв. При обробці в усіх розчинах даної системи поверхня InAs у процесі травлення мала лише металевий блиск, а поверхня GaAs була дзеркально гладкою. Необхідно відмітити, що при приготуванні вихідних розчинів даної системи суміш нагрівається і відбувається бурхливе газовиділення, проте розчини при цьому залишаються прозорими.

Для розчинів системи H_2O_2–HCl (досліджуваний інтервал концентрацій складав 5-30 об.% H_2O_2) спостерігається лінійна залежність швидкості розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів від вмісту гідроген пероксиду, причому швидкість розчинення зменшується із зростанням об’ємної частки H_2O_2 (рис. 1,б). Для InAs максимальне значення швидкості розчинення складає 0,9 мкм/хв, а для GaAs – 1,4 мкм/хв. При цьому поверхня GaAs, як і при використанні розчинів вище описаних систем, стає дзеркально гладкою, а протравлена поверхня InAs характеризується металевим блиском, але не є полірованою. При зливанні вихідних компонентів розчини набувають жовтуватого кольору внаслідок виділення елементарного хлору, причому жовтий колір був найбільш інтенсивним при вмісті в суміші 5 об.% H_2O_2. По мірі збільшення вмісту H_2O_2 колір втрачав свою інтенсивність, що можна пояснити частковою хімічною взаємодією хлору з гідроген пероксидом.

Для розчинів всіх досліджуваних систем були встановлені залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску у координатах v^{-1} від $\gamma^{-1/2}$ (рис. 2). В результаті проведених експериментів показано, що для складів з поліруючих областей такі залежності можна екстраполювати в початок координат (рис. 2,а, прямі 1, 2, 6; рис. 2,б, прямі 1, 7), що свідчить про дифузійне лімітування процесу розчинення. Для розчинів з неполіруючих областей зазначені залежності описуються прямими, паралельними осі абсцис (рис. 2,а, прямі 3-5, 7, 8 і рис. 2,б, прямі 2-6, 8), що характерно для кінетичних обмежень процесу розчинення [8, 9].

Отримані при дослідженні залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску експериментальні результати були підтверджені дослідженнями температурних залежностей швидкості розчинення, за результатами яких були розраховані уявні енергії активації процесу хімічного травлення. Встановлено, що у випадку дифузійного лімітування процесу розчинення уявна енергія активації не перевищує 35-40 кДж/моль, а при кінетичному обмеженні вона має набагато більші значення.

IV. Висновки

Таким чином, в результаті проведених експериментів досліджено характер взаємодії InAs та GaAs з розчинами систем H_2O_2-HNO_3, H_2O_2-H_3PO_4, H_2O_2-HCl і H_2O_2-H_2SO_4. Побудовано концентраційні залежності швидкостей розчинення, встановлено кінетику і механізм розчинення та визначено лімітуючі стадії процесу хімічного травлення. Експериментальні дослідження показали, що практично у всіх досліджених нами системах існують області розчинів, які можуть бути використані при розробці травильних композицій для хімічного полірування поверхні InAs та GaAs.

Томашик З.Ф.– кандидат хімічних наук, ст. наук. співробітник;
Лукіянчук Е.М. – аспірант;
Томашик В.М.– доктор хімічних наук, професор.

[1] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества,* (2), сс. 5-29 (1995).
[2] E. Haroutiounian, J.P. Sandino. Electrochemical and Photoelectrochemical Behavior and Selective Etching of III-V Semiconductors in H2O2 as Redox System // *J. Electrochemical Soc.: Electrochem. Sci. and Technol.,* **131**(1), pp. 27-34 (1984).
[3] I. Barycka, I. Zubel. Chemical Etching of (100) GaAs in a Sulphuric Acid-Hydrogen Peroxide-Water System // *J. Mater. Sci.*, **22**, pp. 1299-1304 (1987).
[4] J.P. Contour, J. Massies, A. Saletes. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of GaAs (001) and InP (001) Cleaning Procedures Prior to Molecular Beam Epitaxy // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(7), pp. L563-L565 (1985).
[5] H.J. Yoon, M.H. Choi, I.S. Park. The Study of Native Oxide on Chemically Etched GaAs (100) Surfaces // *J. Electrochem. Soc.*, **139**(11), pp. 3229-3234 (1992).
[6] Y. Mori, N. Watanabe. A New Etching Solution System, H_3PO_4-H_2O_2-H_2O, for GaAs and Its Kinetics // *J. Electrochemical Soc.: Solid-State Sci. and Technol.*, **125**(9), pp. 1510-1514 (1978).
[7] M.P. Sinha, S. Mahapatra. SEM Study of Etching of GaAs Substrates in the H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O System // *Microelectron. J.*, **18**(2), pp. 48-51 (1987).
[8] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi. Observation of Dislocations in CdTe by Cathodoluminescence Spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.*, **34**(9), pp. 574-576 (1979).
[9] D. Rose, K. Durose, W. Palosz et al. Method of Dislocation Distribution Analysis and Inclusion Identification with Application to CdTe and (Cd, Zn)Te // *J. Phys. D: Appl. Phys*, **31**(8), pp. 1009-1016 (1998).

Z.F. Tomashik, E.M. Lukiyanchuk, V.M. Tomashik

Chemical Etching of the InAs and GaAs Single Crystals in the Solutions of the H_2O_2-Unorganic Acid Systems

'V.E. Lashkarev' Institute of Semiconductor Physics of NAS Ukraine,
41, Nauky Av., Kyiv-28, 03028, Ukraine e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

The nature of chemical dissolution of InAs and GaAs single crystals in the solutions of the H_2O_2-HNO_3, H_2O_2-H_3PO_4, H_2O_2-HCl and H_2O_2-H_2SO_4 systems in reproducible hydrodynamics conditions has been unvestigated. The main pecularities of chemical etching of these semiconductor materials and concentration regions of solutions which can be used for the development of etching compositions fot the chemico-dynamic polishing of InAs and GaAs were determined.