ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 693-699

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 693-699

УДК 542.61 : 546.681'19/86

ISSN 1729-4428

О.С. Чернюк[1], З.Ф. Томашик[2], В.І. Гриців[1], В.М. Томашик[2], В.М. Кашпор[1]

Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем HNO_3-HBr(HCl)-H_2O

[1]Житомирський педагогічний університет ім. І. Франка,
вул. В. Бердичівська 40, Житомир, Україна; e-mail: chernuk@ukr.net
[2]Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, Київ, Україна; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено механізм та кінетику хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами систем HNO_3–HBr(HCl)–H_2O. Визначено основні закономірності хімічного травлення вказаних напівпровідникових матеріалів і побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення, встановлено вплив співвідношення HBr/HNO_3 в розчинах HBr–HNO_3–H_2O на швидкість полірування поверхні GaAs та GaSb. За допомогою вимірювання потенціалів саморозчинення GaSb, Sb та Ga в розчинах HBr–HNO_3–H_2O встановлено причину утворення елементарного стибію на його поверхні в результаті хімічного травлення галій стибіду.

Ключові слова: травлення, поверхня, кінетика, швидкість розчинення, потенціал саморозчинення.

Стаття поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

I. Вступ

Напівпровідникові сполуки типу $A^{III}B^{V}$ широко використовуються для виготовлення робочих елементів різноманітних приладів електронної техніки. Попередньо в багатьох випадках необхідно формувати високоякісну, поліровану та структурно досконалу, бездефектну робочу поверхню таких елементів, яку, як правило, отримують з використанням методів хімічного полірування Оскільки такі методи обробки основані на процесах хімічного розчинення поверхні напівпровідникового матеріалу, то для вибору ефективних режимів технологічних обробок та оптимізації складів травильних композицій необхідно експериментально досліджувати характер взаємодії напівпровідникових матеріалів з різними рідкими активними середовищами.

З літературних даних відомо [1], що для одержання високоякісної поверхні монокристалічних зразків напівпровідникових сполук GaB^{V} найчастіше використовуються бромвмісні травильні суміші . Однак значна токсичність брому і великі проблеми, пов'язані з його зберіганням та використанням, спонукають розробляти менш токсичні та більш технологічні травильні композиції з аналогічними характеристиками. Для цієї мети можуть бути використані розчини на основі бінарної системи HNO_3 -HBr [2].

В роботі [3] встановлено що застосування розчинів складу 1 об. ч. HCl + 1 об. ч. HNO_3, 1 об. ч. HCl + 2 об. ч. HNO_3, 2 об. ч. HCl + 1 об. ч. HNO_3, 1 об. ч. HBr + 1 об. ч. HNO_3 та 1 об. ч. HBr + 1 об. ч. HNO_3 + 5 об. ч. H_2O дає можливість отримувати гладку поліровану поверхню при травленні подвійних гетероструктур $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$/InP. Високоякісна полірована поверхня (001) галій арсеніду може бути отримана при хімічному травленні розчинами системи HNO_3-HCl-H_2O, а при використанні розчинів бінарних систем HNO_3-HCl, HNO_3-HBr та потрійної HNO_3-HBr-H_2O призводить до утворення шорсткої поверхні [4]. Для хімічного полірування поверхні (001) індій фосфіду застосовуються розчини систем HNO_3-HCl, HNO_3-HCl-H_2O, HNO_3-HCl-CH_3COOH, HNO_3-HBr та HNO_3-HBr-H_2O [5].

Авторами роботи [6] встановлено, що при анодному або хімічному травленні InAs та InSb границя розподілу "напівпровідник – власний оксид" збагачується As(Sb) як в елементарній формі, так і у вигляді оксидів As_2O_3 (Sb_2O_3). Концентрація As(Sb) складає 10^{11}-10^{12} $см^{-2}$ і вони присутні на поверхні як в аморфній, так і в кристалічній формах, причому співвідношення цих форм визначається умовами травлення та послідовністю процесів окиснення, що протікають при кімнатній температурі.

Оскільки літературні дані свідчать про перспективність використання розчинів системи HNO_3-HBr(HCl) для формування на їх основі різноманітних травильних композицій, то метою

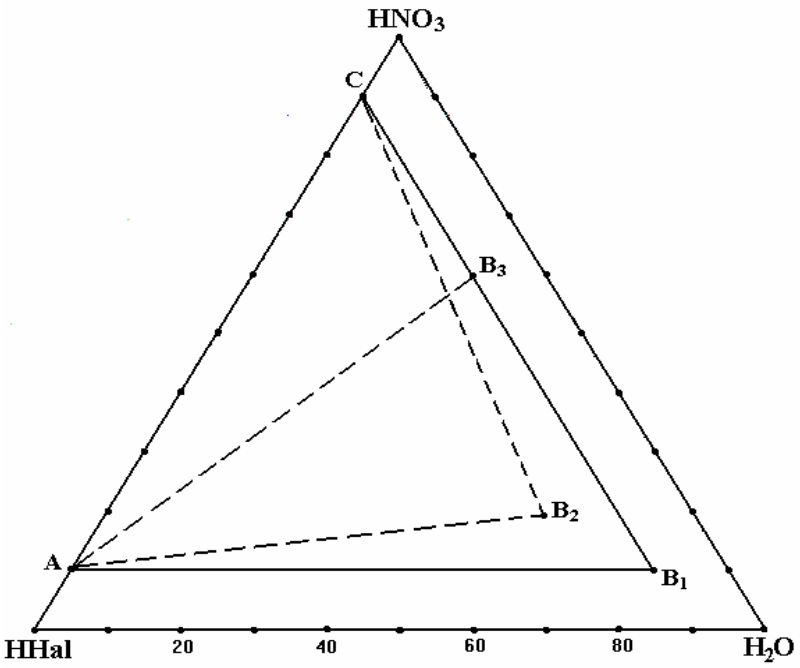


Рис. 1. Співвідношення HNO_3 : HHal : H_2O у вершинах A, B_1 (B_2, B_3) і C при дослідженні концентраційної залежності швидкості травлення та потенціалу саморозчинення становить (об. %): A – 10 : 90 : 0; B_1 – 10 : 10 : 80 (для GaSb в розчинах HNO_3-HCl-H_2O); B_2 – 20 : 20 : 60 (для GaAs та GaSb в розчинах HNO_3-HBr-H_2O); B_3 – 60 : 10 : 30 (для GaAs в розчинах HNO_3-HCl-H_2O); C – 90 : 10 : 0.

даної роботи є систематичне дослідження хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами вказаних систем.

II. Методика експериментальних досліджень

Для експериментального дослідження кінетики та механізму хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами систем HNO_3-HBr(HCl)-H_2O використовували GaAs, GaSb, Ga та Sb напівпровідникової чистоти. Вимірювання здійснювали на пластинках площею поверхні 0,5-0,6 $см^2$ та товщиною 2-2,5 мм. Розчини травильних композицій готували з 70%-ної HNO_3 марки ос. ч., хімічно чистих 48,5%-ної HBr і 35%-ної HCl та дистильованої води.

Концентраційну залежність швидкості травлення вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, при 20°C та швидкості обертання диску 114 $хв^{-1}$. Перед проведенням експерименту пластинки GaSb та GaAs шліфували на абразивних порошках, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву. Після цього їх наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки, знімали з поверхні 100-150 мкм порушеного під час механічної обробки шару з використанням спочатку універсального для напівпровідникових сполук $A^{III}B^{V}$ травника. а потім травника такого складу, в якому проводився процес наступного травлення. Підготовані таким чином пластинки промивали дистильованою водою і висушували. Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу за допомогою годинникового індикатора ИЧ - 1 з точністю ± 0,5 мкм, причому одночасно розчиняли 2-4 зразки.

Для з'ясування причини виділення Sb при взаємодії GaSb з розчинами системи HNO_3-HBr-H_2O вимірювали електродні потенціали саморозчинення галій стибіду та його складових компонентів в тих же розчинах, в яких досліджували концентраційну залежність швидкості травлення. Для цього використовували вольтметр Ш-4313, вхідний активний опір якого при вимірюванні напруги постійного струму складав не менше 100 мОм, а вхідний струм не перевищував 2 нА. Такі характеристики приладу дозволяють вимірювати потенціал саморозчинення без зміни рівноважного стану досліджуваної системи. Вимірювання потенціалу здійснювали після стабілізації його значення через 2 хв після занурення зразка в розчин, а електродом порівняння було обрано хлорсрібний електрод ЕВЛ-1М3.

Поверхні однакових швидкостей травлення та однакових значень потенціалу саморозчинення (діаграми Гіббса) будували за результатами експериментальних вимірювань з використанням математичного планування експерименту на симплексах (рівняння регресії четвертої степені). Співвідношення вихідних компонентів потрійних систем HNO_3-HHal-H_2O, що використовувалися при дослідженні хімічної взаємодії з GaSb та GaAs, представлені на рис. 1.

III. Результати експерименту

На рис. 2 представлено поверхні однакових швидкостей травлення GaSb та GaAs в розчинах систем HNO_3-HBr(HCl)-H_2O. Видно, що у випадку системи HNO_3-HBr-H_2O побудовані поверхні подібні між собою, а швидкості розчинення досліджуваних напівпровідникових сполук змінюються в інтервалі

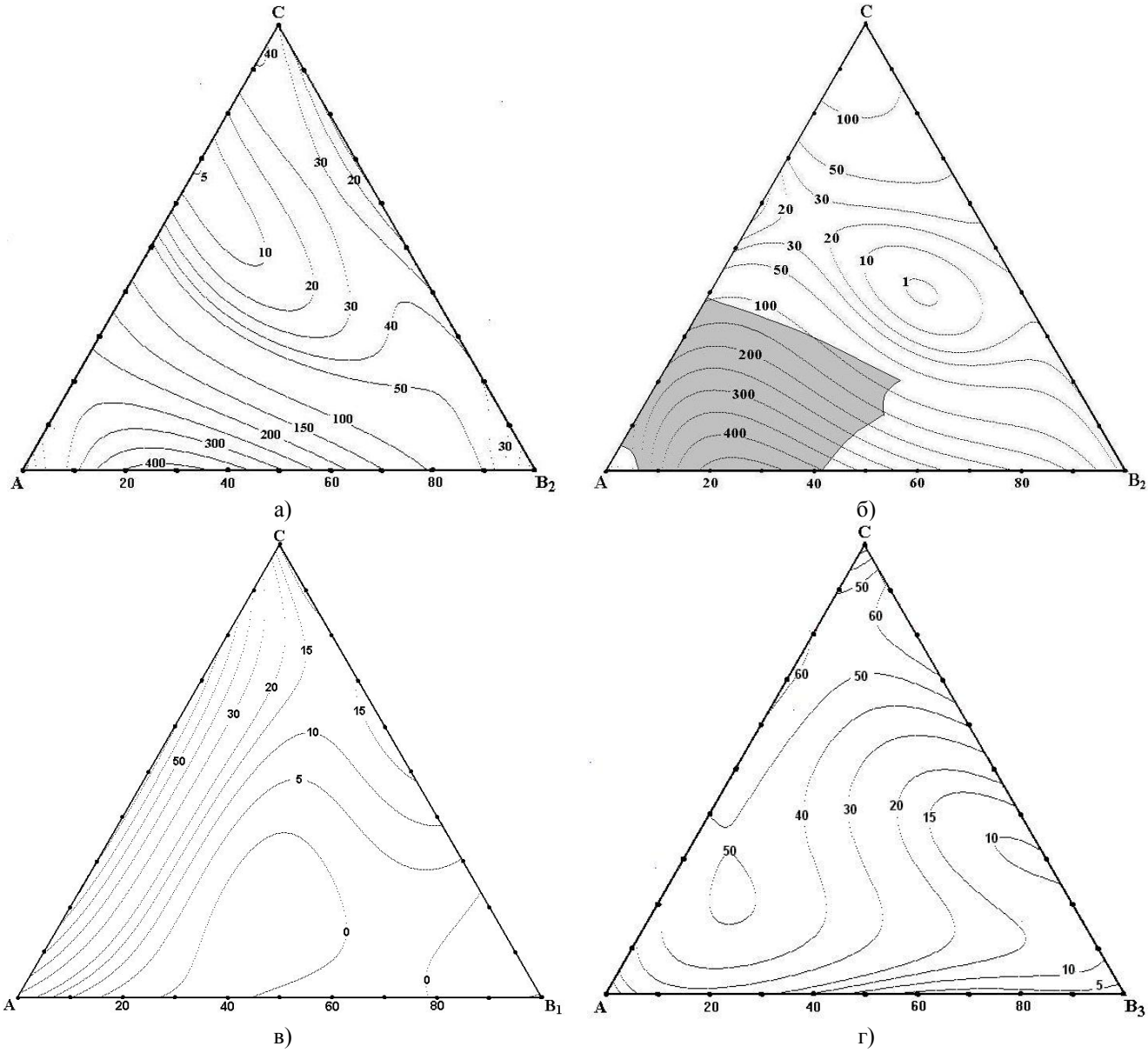
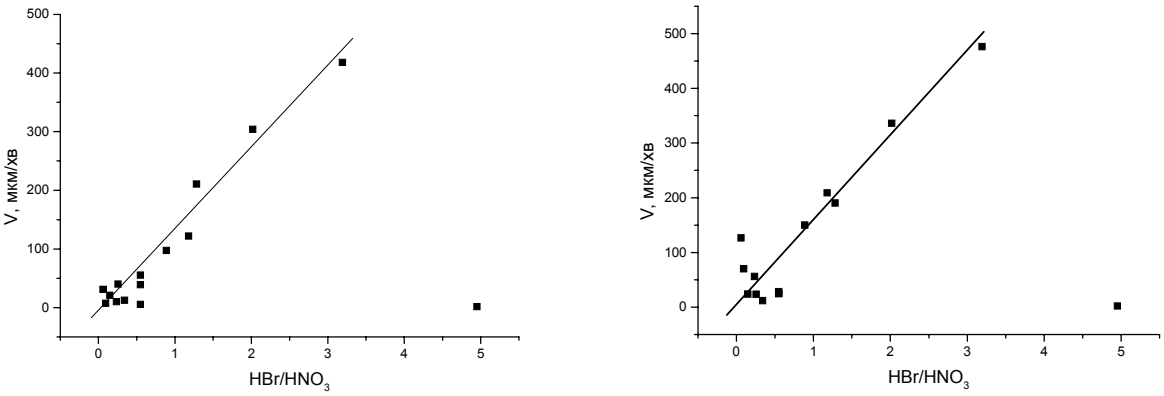


Рис. 2. Поверхні однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb (а, в) та GaAs (б, г) в розчинах систем HNO_3-HBr-H_2O (а, б) та HNO_3-HCl-H_2O (в, г): сірим кольором виділено область поліруючих травильних композицій.

від 1 до майже 500 мкм/хв. Максимальні значення швидкості розчинення як для GaAs, так і для GaSb відповідають травильним композиціям, збагаченим на HBr і розміщеним на стороні AB концентраційного трикутника, а саме розчинам, які містять певну кількість H_2O як третього компонента. Очевидно, наявність додаткової кількості води, тобто розведення розчинів системи HNO_3-HBr, підвищує розчинність брому, що виділяється в результаті взаємодії компонентів травильної суміші. Необхідно також відмітити, що розчини з мінімальними швидкостями розчинення GaSb розміщені поблизу сторони AC, а у випадку GaAs – зміщені до центральної частини концентраційного трикутника. Швидкість розчинення GaSb та GaAs в розчинах системи HNO_3-HCl-H_2O не перевищує 60 мкм/хв, а поліруючих розчинів для вказаних напівпровідникових матеріалів в цій системі не виявлено.

Необхідно відмітити, що GaSb взаємодіє з розчинами систем HNO_3-HBr(HCl)-H_2O повільніше, ніж GaAs, причому ця відмінність особливо проявляється в області розчинів, збагачених HNO_3, тобто розміщених поблизу кута C. Така різниця у швидкостях розчинення, очевидно, зумовлена тим, що іонність зв'язку в GaAs є більшою, ніж іонність зв'язку в GaSb [7].

Залежність швидкості розчинення GaSb та GaAs від мольного співвідношення HBr/HNO_3 в травильних сумішах для всіх розчинів, що використовувалися для побудови поверхонь однакових швидкостей травлення, представлена на рис. 3. Видно, що зростання швидкості розчинення пов'язане із зростанням вмісту HBr у розчині, причому максимальне значення швидкості розчинення як GaSb, так і GaAs досягається при



а) б)

Рис. 3. Залежність швидкості розчинення GaSb (а) та GaAs (б) від мольного співвідношення HBr/HNO_3 в розчинах системи HNO_3-HBr-H_2O.

мольному співвідношенні HBr/HNO_3 = 3: 1. Отримані закономірності свідчить про те, що саме Br_2, який утворюється в результаті хімічної взаємодії компонентів травильної композиції, є основним окисником при розчиненні поверхні вказаних напівпровідникових сполук. Відмічене співвідношення компонентів травильної суміші призводить до виділення максимальної кількості елементарного брому в розчині згідно рівняння реакції:

$$3HBr + HNO_3 = Br_2 + NOBr + H_2O \quad (1)$$

Можна припустити, що GaSb та GaAs будуть розчинятися в такому розчині відповідно до наступної реакції:

$$GaAs(Sb) + 3Br_2 = GaBr_3 + As(Sb)Br_3 \quad (2)$$

Якщо співвідношення $HBr/HNO_3 > 3$, то утворюються розчини Br_2 в HBr частково розведені водою, що виділяється в результаті протікання реакції (1). При цьому різко знижується швидкість розчинення GaSb та GaAs та формується матова поверхня зразків при їх травленні в таких сумішах.

Використання композицій системи HNO_3-HBr-H_2O, що містять 50-75 об.% HBr (область цих розчинів виділена сірим кольором на рис. 2, б), призводить до формування полірованої поверхні GaAs. При хімічному травленні галій стибіду

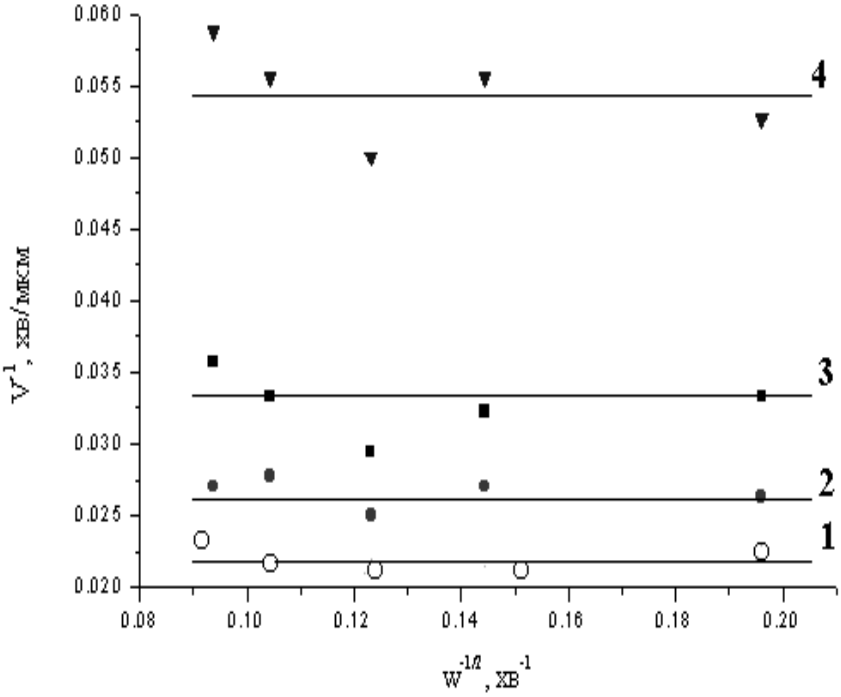


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення GaAs (1, 4) та GaSb (2, 3) від швидкості обертання диску при T = 293 K для розчинів, що містять 42,5 об.% HNO_3, 42,5 об.% HBr та 15 об.% H_2O (1, 3) і 46,25 об.% HNO_3, 16,25 об.% HBr та 37,5 об.% H_2O (2, 4).

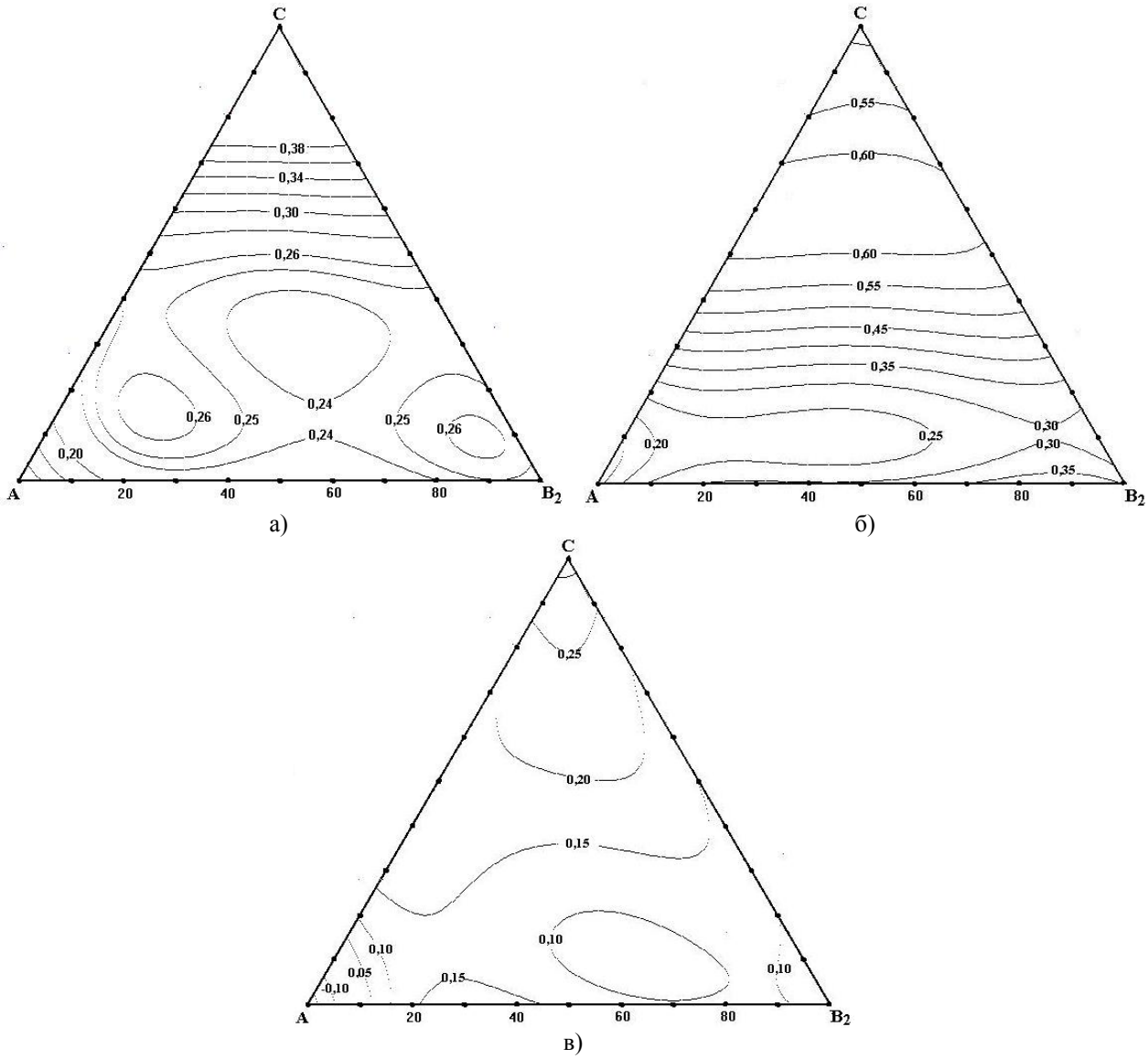


Рис. 5. Поверхні однакових потенціалів саморозчинення (В) GaSb (а), Sb (б) та Ga (в) в розчинах системи $HBr-HNO_3-H_2O$.

розчинами вказаної системи, за винятком збагачених на HNO_3, формується дзеркальна поверхня з ямками травлення, що може бути використано для розробки селективних травильних композицій.

У випадку розчинів системи $HNO_3-HCl-H_2O$ швидкість розчинення GaSb та GaAs не проявляє чіткої закономірної залежності від мольного співвідношення HCl/HNO_3. Це можна пояснити тим, що елементарний хлор, який утворюється в результаті взаємодії компонентів суміші, легко видаляється з розчину, майже не приймаючи участі в процесі розчинення поверхні напівпровідникових сполук.

Дослідження залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску показало, що швидкість перемішування розчинів системи $HNO_3-HBr-H_2O$ не впливає на швидкість розчинення GaSb та GaAs (рис. 4). Отримані залежності свідчать про кінетичне лімітування процесу розчинення. Однак значення уявної енергії активації, визначені з температурної залежності швидкості розчинення, як для GaSb, так і для GaAs не перевищують 30 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення. Деякі розбіжності в отриманих експериментальних результатах можна пояснити впливом пасиваційних процесів, які сповільнюють розчинення при зростанні температури.

Концентраційні залежності потенціалів саморозчинення GaSb, Sb та Ga в розчинах системи $HNO_3-HBr-H_2O$ представлено на рис. 5. Видно, що ці потенціали зростають із збільшенням вмісту HNO_3, що вказує на підсилення ролі пасиваційних та дифузійних процесів. Найбільші значення потенціалів саморозчинення характерні для Sb, причому порівняння отриманих залежностей для GaSb та його складових компонентів свідчить про те, що розчинення галій стибіду в розчинах системи $HNO_3-HBr-H_2O$ лімітується швидкістю розчинення Sb [8].

Ізобарно-ізотермічний потенціал (ΔG) процесу

$$Sb^{3+} + 3e \rightarrow Sb^0 \qquad (3)$$

можна виразити через величину потенціалу

саморозчинення як $\Delta G = -zF\varphi$, де z –заряд іону, F - число Фарадея, φ - потенціал саморозчинення. Оскільки для реакції (3) φ характеризується позитивним значенням, то ΔG буде мати від'ємне значення, а рівновага зміститься в бік утворення елементарного стибію. Необхідно відмітити, що відновлення іонів Sb^{3+} в певних умовах може протікати самовільно.

Розчинення GaSb характеризується утворенням катіонів Ga^{3+} і Sb^{3+}. Оскільки приповерхнева область буде насичуватися вказаними катіонами, то буде збільшуватися ймовірність протікання реакції (3). В результаті на поверхні GaSb буде виділятися елементарний стибій, що призведе до формування на поверхні мікрокатодних (елементарний стибій) та мікро анодних (GaSb, що розчиняється) областей. Причиною виникнення мікроелектродів можуть бути шорсткість поверхні, її кристалографічна неоднорідність та забруднення, а також локальні зміни концентрації травника в результаті протікання хімічної взаємодії.

Отже, при взаємодії GaSb з розчинами HNO_3-HBr-H_2O одночасно протікає окисно-відновне, або хімічне, та електрохімічне розчинення, що призводить до виділення на його поверхні Sb. Для запобігання утворення елементарного стибію на поверхні GaSb при його розчиненні в композиціях HNO_3-HBr-H_2O необхідно використовувати свіжі розчини травників або зв'язувати іони Sb^{3+}, що утворюються при розчиненні, в малорозчинні комплексні сполуки.

IV. Висновки

Таким чином, в результаті проведення експериментальних досліджень встановлено механізм та кінетику хімічної взаємодії GaSb та GaAs з розчинами систем HNO_3-HBr(HCl)-H_2O. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення, з'ясовано вплив співвідношення HBr/HNO_3 в розчинах HNO_3-HBr-H_2O на швидкість і якість полірування поверхні зразків GaSb та GaAs , визначено концентраційні межі розчинів, що можуть бути використані для хімічного полірування та селективного травлення GaSb і GaAs. Вимірювання потенціалів саморозчинення GaSb та його складових компонентів в розчинах HNO_3-HBr-H_2O дало можливість встановити причину утворення елементарного стибію на його поверхні.

[1] D.E. Aspnes, A.A. Studna. Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge, and some III-V compound semiconductors // *Appl. Phys. Lett.,* **39**(4), pp. 316-318 (1981).

[2] S.N.G. Chu, C.M. Jodlauk, A.A. Ballwan. New dislocation etchants for InP // *J. Electrochem. Soc.*, **129(**2), pp. 98-99 (1982).

[3] Sadao Adachi, Yoshio Noguchi, Hitoshi Kawaguchi. Chemical etching of InGaAsP/InP DH wafer // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology,* **129**(5), pp. 1053-1061 (1982).

[4] Adachi Sadao, Oe. Kunishige. Chemical etching characteristics of (001) GaAs // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology,* **130**(12), pp. 2427-2435 (1983).

[5] Sadao Adachi, Hitoshi Kowaguchi. Chemical etching characteristics of (001) InP // *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology,* **128**(6), pp. 1342-1349 (1981).

[6] V.I. Belyi, T.P. Smirnova, N.F. Zakharchuk. On the problem B^V material in the interface of native oxide/$A^{III}B^V$ structures // *Thin Solid Films,* **113**(2), pp. 157-164 (1984).

[7] Г.С. Парфёнов, А.В. Губарев. О некоторых закономерностях коррозионного поведения алмазоподобных полупроводников типа A^3B^5 // *Учёные записки Омского гос. пед. ин-та им. А.М. Горького,* (26), сс. 266-274 (1967).

[8] П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин. Растворение InSb в растворах системы Br_2-HBr-H_2O // *Неорган. материалы*, **32**(1), сс. 23-25 (1996).

O.S. Chernyuk[1], Z.F. Tomashik[2], V.I. Grytsiv[1], V.M. Tomashik[2], V.M. Kashpor[1]

Chemical Interaction of GaSb and GaAs with the Etching Compositions of the HNO_3-HBr(HCl)-H_2O Systems

[1]I. Franko Zhytomyr Teaching University,
40, V. Berdychivs'ka Str., Zhytomyr, Ukraine; e-mail: chernuk@ukr.net
[2]V.Ye. Lashkaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
41, av. Nauki, Kyiv, Ukraine; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

Kinetics and mechanism of chemical interaction of GaAs and GaSb with the solutions of the HNO_3-HBr(HCl)-H_2O systems in reproducible hydrodynamics conditions has been investigated. The main regularities of chemical etching of mentioned above semiconductor compounds were determined and surfaces of equal etching rates were built. The influence of the HBr/HNO_3 ratio in the solutions HBr-HNO_3-H_2O on the GaAs and GaSb etching rates has been determined also. The reason of elementary antimony formation on the surface of GaSb at its chemical etching in the solutions HBr–HNO_3–H_2O were determined using the measurements of self-dissolution potentials of GaSb, Sb and Ga in the such ethicng compositions.