

УДК 621.794.4 : 546.681/682'19

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ InAs, InSb И GaAs В РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ H₂O₂–HBr

© 2002 г. З. Ф. Томашик*, Н. В. Кусяк**, В. Н. Томашик*

*Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины, Киев

**Житомирский педагогический университет им. Ивана Франко, Украина

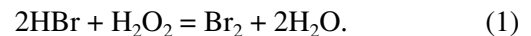
Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Изучены характер и кинетика процесса растворения InAs, InSb, GaAs и InAs(Sn) в растворах H₂O₂–HBr. Построены концентрационные зависимости скорости растворения указанных полупроводниковых материалов и определены лимитирующие стадии процесса. Показано, что растворение этих материалов в исследованных растворах лимитируется диффузионными стадиями. Установлены концентрационные пределы растворов, которые могут быть использованы при разработке травильных смесей для химической полировки InAs. Впервые показано, что легирование полупроводника сильно влияет на скорость травления.

Использование бромсодержащих травителей при обработке полупроводниковых соединений типа A^{III}–B^V обусловлено уникальным сочетанием окислительных и комплексообразующих свойств элементарного брома, а также хорошей растворимостью образующихся бромидов в воде и во многих органических растворителях [1, 2]. В [2] показано, что скорость растворения InP, InAs и GaAs линейно возрастает с увеличением концентрации Br₂ в метаноле, а качество поверхности образцов существенно зависит от концентрации Br₂, причем перемешивание растворов заметно влияет на скорость растворения, особенно при малых содержаниях Br₂. Для локального растворения GaAs и InP может быть использован раствор Br₂ в диметилформамиде [3], для профильного травления GaAs можно применять растворы, содержащие HBr [4], а для изготовления субмикронных схем на поверхности кристаллов InP и In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} рекомендуются растворы насыщенной бромной воды в HBr [5]. Согласно данным [6], InP растворяется как в растворах Br₂ в HBr, так и в самой HBr, а растворы системы HNO₃–HBr можно использовать для структурного травления InP [7]. Посредством измерений потенциалов саморастворения InSb в растворах Br₂ в HBr авторами [8] установлен его механизм, а в [9, 10] изучен характер взаимодействия InAs с бромвыделяющими растворами системы HNO₃–HBr–H₂O.

Целью настоящей работы является исследование кинетики растворения InSb, InAs (нелегированного и легированного оловом) и GaAs в водных растворах H₂O₂–HBr в воспроизводимых гидродинамических условиях с использованием вращающегося диска, изучение концентрационных зависимостей скорости растворения указанных материалов, определение лимитирующих стадий процесса растворения, а также установление концентраци-

онных интервалов растворов, используемых для химического полирования этих полупроводников. В литературе описано применение H₂O₂ в качестве окислителя в составе смесей для травления полупроводников только для случаев использования HCl или HF. Между тем перспективны травильные смеси, в состав которых входят H₂O₂ и HBr, поскольку в водных растворах исходные компоненты взаимодействуют между собой с выделением свободного брома, образуя так называемые бромвыделяющие растворы



В зависимости от величины соотношения [HBr] : [H₂O₂] в конкретном растворе выделившийся бром может либо растворяться в избытке HBr, образуя травильные смеси, сходные по составу и свойствам с растворами Br₂ в HBr, либо сосуществовать в свободном состоянии с избытком H₂O₂. Для проведения исследований нами были использованы 40%-ная HBr и 35%-ная H₂O₂. Химическое взаимодействие по реакции (1) при использовании исходных компонентов указанных концентраций протекает практически полностью при содержании в смеси 22.6 об. % H₂O₂. При меньших содержаниях в смеси H₂O₂, т.е. при избытке HBr, выделяющийся в процессе взаимодействия бром связывается бромистоводородной кислотой в растворе практически полностью. В связи с этим кинетика и механизм растворения InSb, InAs и GaAs в растворах, обогащенных HBr или H₂O₂, должны существенно отличаться, как это наблюдается при растворении CdTe в растворах системы HNO₃–HBr–H₂O [11].

Для исследований использовали нелегированные и легированные оловом монокристаллические образцы *n*-InAs с ориентацией [111], концентрацией носителей 5×10^{16} и 2.6×10^{16} см⁻³ и подвиж-

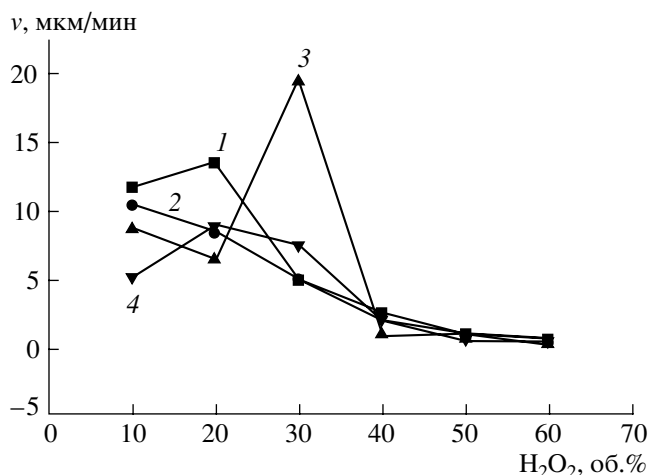


Рис. 1. Концентрационные зависимости растворения InAs (1), InSb (2), GaAs (3) и InAs(Sn) (4) в растворах H_2O_2 –HBr.

ностью 30000 и 26000 $см^2/(В с)$ соответственно, *n*-InSb с ориентацией [211] и удельным сопротивлением 0.06 Ом см, а также GaAs с ориентацией [100], удельным сопротивлением 1×10^6 Ом см и плотностью дислокаций 5×10^4 $см^{-2}$. Все образцы имели площадь порядка 0.5 $см^2$ и толщину 1.5–2 мм. Перед травлением с поверхности предварительно шлифованных и механически отполированных пластин удаляли слой толщиной 50–80 мкм в травителе того же состава, в котором в дальнейшем проводили процесс травления. Образцы наклеивали на кварцевые подложки пиццеином, а затем подложки вставляли во фторопластовый держатель, устройство которого позволяло проводить измерения на диске, вращающемся со скоростью 36–120 $мин^{-1}$. Скорость травления определяли по уменьшению толщины пластины при помощи часового индикатора ИЧ-1. Одновременно растворяли 2–3 образца, причем расхождение в измеряемой толщине, как правило, не превышало 5–7%. Травители готовили из охлажденных компонентов, медленно приливая их небольшими порциями друг к другу при постоянном осторожном перемешивании, поскольку между ними протекает бурное взаимодействие. Затем приготовленные растворы выдерживали в течение 60–80 мин для установления равновесия и достижения комнатной температуры. Такие растворы можно использовать для обработки поверхности в течение нескольких часов. После травления образцы промывали большим количеством дистиллированной или деионизированной воды. Для более полного удаления остатков травителя с полированной поверхности можно использовать также последующую промывку в 10%-ном водном растворе NH_4OH , а затем снова промыть пластины дистиллированной или деионизированной водой. При таком способе промывки поверхность оста-

ется зеркально-блестящей длительное время, не окисляясь на воздухе.

Количественной характеристикой процесса травления является скорость растворения материала. Из концентрационной зависимости скорости травления GaAs, InSb, а также легированного оловом и нелегированного InAs (рис. 1) видно, что все исследуемые материалы растворяются по-разному. Максимальная скорость растворения GaAs достигается в растворе, содержащем 30 об. % H_2O_2 , причем при увеличении содержания H_2O_2 от 10 до 20 об. % скорость растворения уменьшается. Скорость растворения InSb постепенно уменьшается с увеличением содержания в растворе H_2O_2 . В случае InAs зависимости скорости растворения разные для легированного и нелегированного образцов: в случае легированных образцов она в 1.5 раза ниже, чем для нелегированных. Такое влияние легирования можно объяснить ингибирующим действием олова, которое при взаимодействии с раствором травителя образует продукты взаимодействия, замедляющие процесс растворения InAs.

Для определения лимитирующих стадий процесса растворения GaAs, InSb, а также легированного и нелегированного InAs была построена зависимость скорости растворения указанных материалов от скорости вращения диска в координатах $v-\gamma^{1/2}$ [1, 2]. Графическое построение такой зависимости позволяет определить характер процесса растворения, а также исключить влияние на скорость химического травления некоторых побочных эффектов, имеющих место при растворении полупроводника. Построение зависимостей $v^{-1}-\gamma^{1/2}$ позволяет точнее судить о характере протекающих процессов. При диффузионном лимитировании процесса такие зависимости проходят через начало координат. Увеличение роли поверхностной (химической) реакции в общем процессе растворения приводит к уменьшению угла наклона прямой, и при лимитировании процесса скоростью протекания химической реакции прямая становится параллельной оси абсцисс. При смешанном механизме процесса прямая или ее продолжение отсекает на оси ординат отрезок, по величине которого может быть рассчитана константа скорости суммарной химической реакции.

На рис. 2 представлены зависимости скорости травления GaAs, InSb, легированного и нелегированного InAs в растворах H_2O_2 –HBr, содержащих 60 и 90 об. % HBr, в координатах $v = f(\gamma^{1/2})$. Видно, что химическое растворение в обоих исследованных растворах лимитируется диффузионной стадией, поскольку полученные экспериментальные значения могут быть экстраполированы в начало координат, причем механизм растворения в пределах использованных скоростей вращения диска (от 36 до 120 $мин^{-1}$) является предельно диффузионным [1, 2].

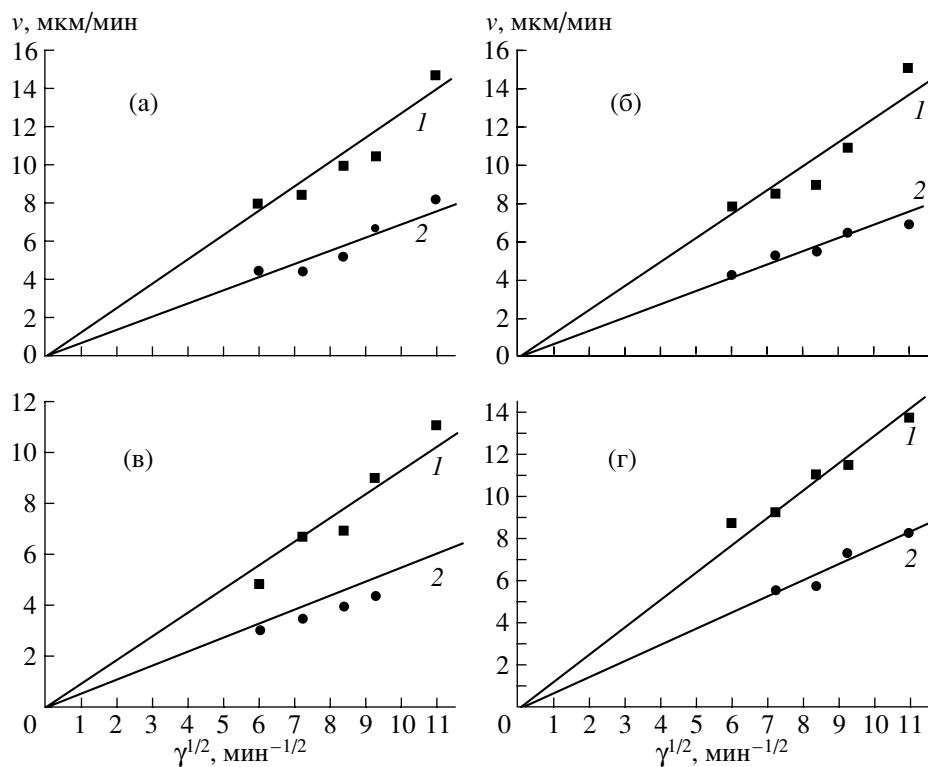


Рис. 2. Зависимости скорости растворения InAs (а), InSb (б), GaAs (в) и InA(Sn) (г) от скорости вращения диска в координатах $v-\gamma^{1/2}$ в растворах H_2O_2 -HBr, содержащих 90 (1) и 60 об. % HBr (2).

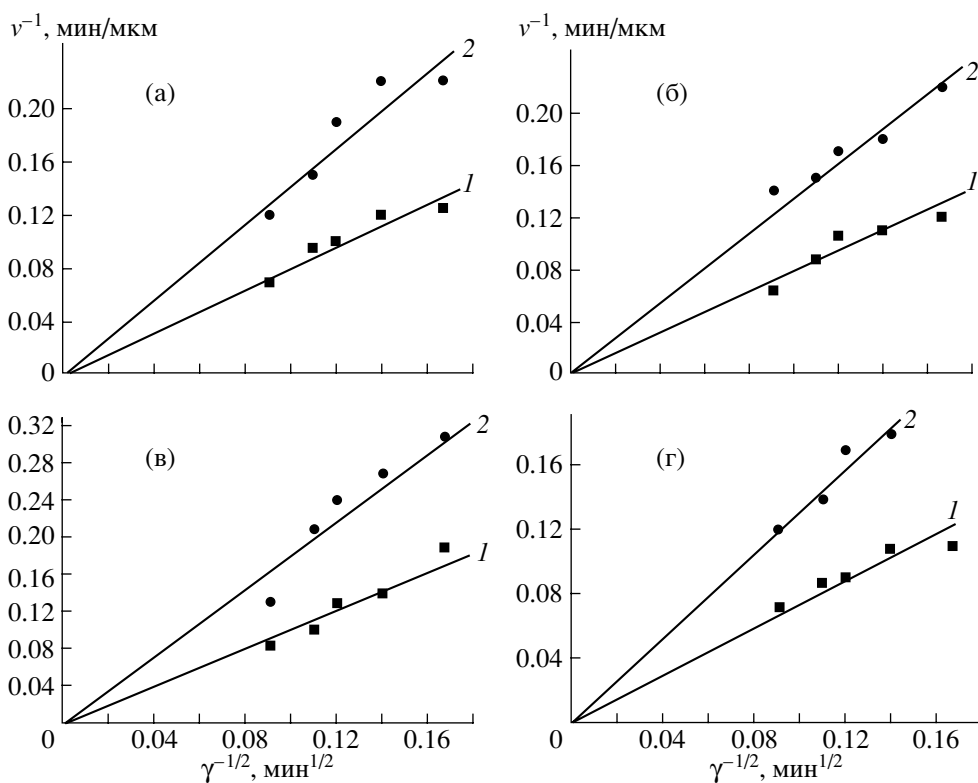


Рис. 3. Зависимости скорости растворения InAs (а), InSb (б), GaAs (в) и InAs(Sn) (г) от скорости вращения диска в координатах $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$ в растворах H_2O_2 -HBr, содержащих 90 (1) и 60 об. % HBr (2).

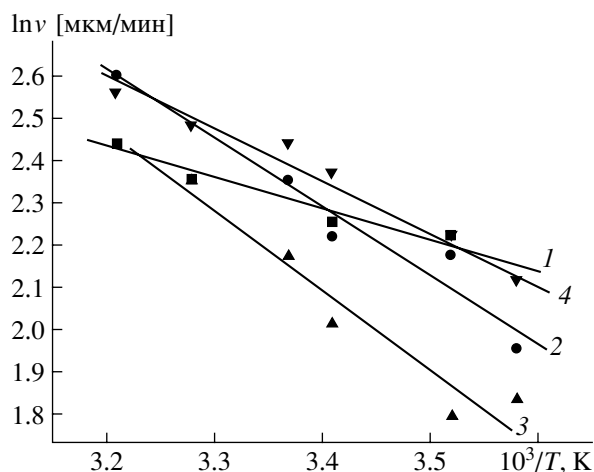


Рис. 4. Температурные зависимости скорости растворения InAs (1), InSb (2), GaAs (3) и InAs(Sn) (4) в растворе H_2O_2 –HBr, содержащем 90 об. % HBr.

Для подтверждения полученных закономерностей были построены эти же зависимости в координатах $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$ (рис. 3). Видно, что растворение изучаемых полупроводниковых материалов действительно лимитируется диффузионными стадиями, поскольку и в этом случае соответствующие прямые можно экстраполировать в начало координат, причем с повышением содержания в растворе HBr угол наклона прямых уменьшается. Если учесть, что при диффузионном лимитировании процесса растворения действительно выражение [1, 2]: $v^{-1} \sim (aD/C_0)\gamma^{-1/2}$, где D – коэффициент диффузии, a – постоянная, C_0 – концентрация активного компонента в растворе, то уменьшение угла наклона прямых на рис. 3 можно объяснить только увеличением C_0 , поскольку D и a в данном случае будут постоянными для всех исследуемых растворов. Следовательно, при переходе к растворам с большим содержанием HBr концентрация активных частиц увеличивается (угол наклона прямых уменьшается). Это свидетельствует о том, что взаимодействие компонентов травителя протекает по реакции (1), а активным компонентом таких растворов является выделяющийся в процессе химического взаимодействия бром. Если к таким растворам добавить какой-либо комплексообразователь, можно добиться равномерного выделения брома на протяжении определенного времени: при расходовании выделившегося брома в результате взаимодействия компонентов травителя будут образовываться новые порции брома, что позволит в определенном временном интервале стабилизировать скорость травления полупроводникового вещества.

Для тех же растворов была изучена температурная зависимость скорости растворения в интервале 279–315 К (рис. 4). Кажущуюся энергию активации процесса (E_a) определяли по наклону

прямых $\ln v = f(1/T)$. Поскольку для всех изученных полупроводниковых материалов и используемых растворов $E_a \leq 30$ кДж/моль, то, согласно принятой классификации гетерогенных процессов по лимитирующим стадиям [12], растворение InAs, InSb, GaAs и InAs(Sn) в изучаемых растворах действительно лимитируется диффузионными ограничениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что растворы H_2O_2 –HBr могут быть использованы в качестве полирующих травителей для обработки арсенидов индия и галлия, а также антимонида индия. На основании изучения кинетики и механизма растворения указанных полупроводниковых материалов в растворах H_2O_2 –HBr оптимизированы составы полирующих травителей и подобраны технологические режимы обработки их поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. 136 с.
2. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высококачественные вещества. 1995. № 2. С. 5–29.
3. Возмилова Л.И., Бердиченко М.М. Исследование локального травления GaAs и InP диметилформидным раствором брома // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 13–17.
4. Adachi S., Kunishige K. Chemical Etching Characteristics of (001) Gallium Arsenide (GaAs) // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 12. P. 2427–2434.
5. Matsuoka T., Nagai H. Indium Phosphide Etchant for Submicron Patterns // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 12. P. 2484–2491.
6. Notten P.H.L., Damen A.A.J.M. The Electrochemistry of InP in Br_2 / HBr Solutions and Its Relevance to Etching Behaviour // Appl. Surf. Sci. 1987. V. 28. P. 331–344.
7. Chu S.N.G., Jodlauk C.M., Ballman A.A. New Dislocation Etchant for InP // J. Electrochem. Soc. V. 129. № 2. P. 352–354.
8. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. Растворение InSb в растворах системы Br_2 –HBr– H_2O // Неорганич. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 23–25.
9. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.N. Dissolution of Indium Arsenide in Nitric Solutions of the Hydrobromic Acid // Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron. 1999. V. 2. № 1. P. 80–83.
10. Tomashik Z.F., Danylenko S.G., Tomashik V.N. Dissolution of Indium Arsenide in the HNO_3 –HBr– H_2O Solutions // Proc. SPIE. –Int. Soc. Opt. Eng. 1999. V. 3890. P. 478–485.
11. Томашик В.Н., Сава А.А. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // Неорганич. материалы. 1992. Т. 28. № 2. С. 324–328.
12. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. 492 с.