

Житомирський державний педагогічний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

УДК 621.794.4: 546.681/682'19/86

КУСЯК НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

**ВЗАЄМОДІЯ InAs, InSb ТА GaAs З БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ
ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Томашик Василь Миколайович
доктор хімічних наук, професор

Житомир 2002

ЗМІСТ

	Стр.
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	13
1.1. Взаємодія напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ з бромвмісними та бромвиділяючими розчинами	13
1.2. Хімічна взаємодія халькогенідів металів ІІВ підгрупи з розчинами, що містять бром	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
2.1. Механічна обробка поверхні напівпровідників перед хімічним травленням	47
2.2. Дослідження кінетики розчинення напівпровідників	49
2.3. Оптимізація складу травника за допомогою математичного планування експерименту	55
2.4. Мікроструктурні дослідження	62
2.5. Профілометрія поверхні напівпровідників	62
2.6. Вихідні матеріали	63
РОЗДІЛ 3. КІНЕТИКА ТА МЕХАНІЗМ ПРОЦЕСУ РОЗЧИНЕННЯ InAs, GaAs ТА InSb В РОЗЧИНАХ СИСТЕМ $HNO_3 - HBr$ – РОЗЧИННИК	64
3.1. Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – диметилформамід	64
3.1.1. Взаємодія арсеніду індію з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – диметилформамід	64
3.1.2. Хімічне травлення InSb в розчинах системи $HNO_3 - HBr$ – ДМФА	68
3.1.3. Взаємодія GaAs з розчинами системи HNO_3-HBr – ДМФА	70
3.2. Хімічна взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $HNO_3 - HBr$ – лактатна кислота	74

3.2.1.	Дослідження взаємодії InAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	74
3.2.2.	Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	79
3.2.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	84
3.3.	Дослідження хімічної взаємодії InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{етиленгліколь}$	88
3.3.1.	Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3 - \text{HBr} - \text{етиленгліколь}$	88
3.3.2.	Розчинення InSb в розчинах системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$	93
3.3.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{HNO}_3 : \text{HBr} : \text{ЕГ}$	95
	Висновки до розділу 3	99
РОЗДІЛ 4.	РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ InAs, GaAs та InSb В БРОМВИДІЛЯЮЧИХ РОЗЧИНАХ НА ОСНОВІ ГІДРОГЕН ПЕРОКСИДУ	100
4.1.	Хімічне травлення InAs, GaAs та InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$	100
4.2.	Взаємодія InAs, InSb та GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{оксалатна кислота (C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$	104
4.2.1.	Взаємодія нелегованого і легованого InAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	104
4.2.2.	Хімічне розчинення InSb в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	109
4.2.3.	Дослідження взаємодії GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	112
4.3.	Дослідження взаємодії InAs, InSb, та GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{цитратна кислота}$	114
4.3.1.	Хімічне травлення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{цитратна кислота}$	114
4.3.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	119
4.3.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	122

4.4.	Дослідження впливу етиленгліколю на процес розчинення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $H_2O_2 - HBr -$ цитратна кислота	125
4.4.1.	Взаємодія нелегованого та легovanого оловом InAs з розчинами системи $H_2O_2 - HBr - (C_6H_8O_7:EG = 1:1)$	126
4.4.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $H_2O_2 - HBr - (C_6H_8O_7:EG = 1:1)$	129
4.4.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $H_2O_2 - HBr - (C_6H_8O_7:EG = 1:1)$	132
4.5.	Рідкофазне травлення InAs, InSb та GaAs в розчинах системи $H_2O_2 - HBr -$ лактатна кислота	135
4.5.2.	Дослідження процесу розчинення нелегованого та легovanого InAs в розчинах системи $H_2O_2 - HBr - C_3H_6O_3$	135
4.5.2.	Взаємодія InSb з розчинами системи $H_2O_2 - HBr - C_3H_6O_3$	140
4.5.3.	Взаємодія GaAs з розчинами системи $H_2O_2 - HBr - C_3H_6O_3$	143
	Висновки до розділу 4	145

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ InAs ТА InSb З РОЗЧИНАМИ

	СИСТЕМ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ РОЗЧИННИК	147
5.1.	Хімічне травлення InAs та InSb розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ацетатна кислота	147
5.1.1.	Розчинення InAs в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$	148
5.1.2.	Взаємодія InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr - CH_3COOH$	150
5.2.	Взаємодія InAs та InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕДТА	154
5.2.1.	Хімічне розчинення InAs в розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕДТА	154
5.2.2.	Травлення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЕДТА	157
5.3.	Хімічне травлення InAs та InSb в розчинах $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$	160
5.3.1.	Взаємодія InAs з розчинами системи $K_2Cr_2O_7 - HBr - C_2H_2O_4$	160
5.3.2.	Хімічне травлення InSb в розчинах системи $K_2Cr_2O_7 - HBr -$	

	5
$H_2C_2O_4$	164
5.4. Дослідження взаємодії InAs та InSb з розчинами $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl	166
5.4.1. Взаємодія InAs з розчинами системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl	167
5.4.2. Хімічна взаємодія InSb з розчинами системи $K_2Cr_2O_7$ – HBr – HCl	170
Висновки до розділу 5	173
РОЗДІЛ 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	174
6.1. Особливості розчинення напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ в бромвиділяючих розчинах систем HBr – окисник - розчинник	174
6.2. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного розчинення InAs, InSb та GaAs	182
6.3. Оптимізація складів бромвиділяючих травильних композицій для обробки поверхні нелегованого та легovanого InAs, InSb та GaAs	187
Висновки до розділу 6	193
ВИСНОВКИ	195
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	197

ВСТУП

Актуальність теми. Хімічна обробка поверхні монокристалів та плівок напівпровідникових матеріалів є невід'ємною частиною технології виробництва робочих елементів різноманітних напівпровідникових приладів, при цьому забезпечується надійність і відтворюваність результатів при низьких затратах. Хімічне травлення використовується для відповідної підготовки поверхні підкладок, видалення *p*- або *n*-шарів, створення мезаструктур і канавок на пластинах і багат шарових структурах, для витравлювання вікон з заданим нахилом стінок в шарах напівпровідників та діелектриків, а також для оцінки дефектів (виявлення характеру та густини розподілу дислокацій, домішок, *p-n*-переходів та ін.). За даними статистичного аналізу типів відмов напівпровідникових приладів майже 40% з них пов'язано зі способами обробки та підготовки поверхні, а біля 60% – з дефектами границь розподілу фіз. Отже, одержання високоякісної поверхні напівпровідникових підкладок, максимально досконалих за структурою, геометрією і однорідних за хімічною природою та чистотою є однією з найбільш актуальних проблем сучасного напівпровідникового матеріалознавства.

Для вирішення вказаних проблем, як на окремих етапах технологічного процесу виробництва матеріалів і структур, так і для дослідження реальної поверхні і структури напівпровідників, потрібно застосовувати відповідні травильні композиції, які забезпечують вирівнювання шорсткості поверхні та високу структурну досконалість зразків. Хімічне травлення напівпровідників є відносно простим процесом для практичної реалізації, однак з метою одержання високоякісної, бездефектної поверхні підкладок необхідно проведення чітко керованих процесів хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування. Це в свою чергу потребує знань фізико-хімічних закономірностей, які визначають кінетику процесу розчинення напівпровідникових матеріалів в різноманітних активних середовищах. Важливо також знати роль і вплив основних компонентів

травильної композиції, їх взаємодії, участі у формуванні складу та властивостей поверхні напівпровідника, зокрема, границі розподілу фаз, а також ролі і впливу гідродинамічних умов.

Хімічне розчинення напівпровідників базується на взаємодії структурних складових або ділянок кристалів з компонентами травильної суміші і визначається термодинамічними константами матеріалу, кристалографічною орієнтацією поверхні, процесами переносу. На швидкість травлення впливають як внутрішні, так і зовнішні фактори. Внутрішні фактори пов'язані з природою, типом зв'язку, хімічними елементами, як складовими частинами кристалу, з наявністю та хімічною природою домішок, що входять в кристалічну ґратку, з кристалографічною орієнтацією поверхні, а також з тріщинами та дефектами ґратки. Зовнішніми факторами є природа розчинника, його температура, перемішування, а також добавки в розчинник різних домішок. Тому знання кінетичних закономірностей та механізму розчинення напівпровідника є важливою умовою і критерієм вибору відповідних складів травильних композицій для полірування, анізотропного або селективного травлення та хімічної різки. Ефективність ряду травників дозволяє застосовувати їх на різних етапах виготовлення підкладок, однак для цієї мети необхідно розробляти травники з відповідною швидкістю знімання матеріалу, нерівністю поверхні та іншими параметрами. В зв'язку з цим продовжується пошук оптимальних складів травників як для хімічного полірування, так і для хімічної різки монокристалів. Якщо для хімічної різки необхідні травники, які характеризуються великими швидкостями розчинення напівпровідникових матеріалів, то для хімічного полірування в першу чергу необхідні розчини, що володіють невисокими швидкостями травлення. Проте використання таких травників, вдосконалення технології обробки поверхні, а також вивчення механізму та кінетики розчинення напівпровідників стримується недостатньою кількістю систематичних і комплексних робіт в цій області.

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$ найчастіше використовуються бромвмісні суміші, серед яких найбільш поширені

розчини бром у метанолі. Висока якість поверхні оброблених таким травником матеріалів дає можливість вважати його одним з найбільш універсальних, однак значна токсичність його компонентів спонукає вести пошук нових, менш токсичних бромвмісних та бромвиділяючих травильних композицій.

Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ є одними з матеріалів, що найбільш використовуються при виробництві різноманітних приладів сучасної напівпровідникової електроніки. Зокрема, GaAs, InAs та InSb широко застосовуються для виготовлення лазерів, інтегральних мікросхем, фотоприймачів для ІЧ-області спектра, лавинних фотодіодів, пристроїв з переносом заряду та багатьох інших. Особливий інтерес представляють леговані напівпровідникові матеріали, оскільки легування дає можливість в значній мірі керувати властивостями напівпровідника, в той час як вплив легування на хімічне розчинення напівпровідників в різних активних середовищах в науковій літературі не висвітлений.

До постановки даного дослідження питання хімічного розчинення InAs, InSb та GaAs носили переважно емпіричний характер, не враховувався зв'язок кінетики розчинення з механізмом полірування та вибором поліруючих травників, не були досліджені також гідродинамічні умови проведення процесів, не враховувались особливості хімічної взаємодії вказаних напівпровідників із складовими частинами травильної суміші. Відсутніми були також відомості щодо процесів розчинення легованих матеріалів.

Попередні експерименти показали перспективність використання для різних етапів обробки InAs, InSb та GaAs бромвиділяючих розчинів на основі нітратної кислоти, а також на основі гідроген пероксиду і калій дихромату, які володіють невисокою швидкістю травлення. Тому необхідно було більш детально вивчити процеси хімічної взаємодії цих матеріалів з травильними композиціями $HBr - HNO_3(H_2O_2, K_2Cr_2O_7)$ – розчинник.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано згідно з тематикою та планами наукових досліджень Інституту фізики

напівпровідників НАН України, зокрема за держбюджетними темами: “Розробка фізико-хімічних основ технології створення та функціональної діагностики кристалів і структур (приладів) для реєстрації та перетворення енергії інфрачервоного випромінювання на базі напівпровідникових сполук і вузькощілинних твердих розчинів” (1995-1999 рр, № держреєстрації 0195U010992) та “Фізико-технологічні дослідження напівпровідникових систем інфрачервоної мікрофотоелектроніки”(2000-2002 рр., № держреєстрації 0100U000118), одним з виконавців якої була автор дисертаційної роботи.

Метою дисертаційної роботи є встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs з розчинами систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник, побудова відповідних діаграм Гіббса, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідника, дослідження кінетики та визначення механізму розчинення, оптимізація складів поліруючих травильних композицій, створення методик та вибір режимів обробки їх поверхонь розробленими травильними композиціями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв’язати наступні **задачі**:

– дослідити кінетику (концентраційні і температурні залежності швидкості розчинення) та закономірності фізико-хімічної взаємодії нелегованого InAs та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs з розчинами систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник з використанням *методу диску, що обертається*;

– побудувати поверхні рівних швидкостей розчинення (діаграми Гіббса) для InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs із застосуванням *математичного планування експерименту (метод сімплексних ґраток Шеффе)* та встановити концентраційні границі поліруючих і неполіруючих розчинів в досліджуваних системах;

– дослідити вплив гідродинамічних умов на механізм травника з InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs та якість полірованої поверхні з використанням *установки, в якій реалізуються гідродинамічні умови диску, що обертається*;

– дослідити стан поверхні, що утворюється після хімічної обробки InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs розчинами систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник *методами металографічного та профілометричного аналізу*;

– оптимізувати склади травильних композицій для хіміко-динамічного полірування та хімічного травлення поверхонь InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs та розробити методики і режими хімічної обробки поверхні кристалів вказаних напівпровідникових матеріалів.

Об'єктом дослідження є взаємодія напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V з рідким активним середовищем, а предметом дослідження – взаємодія нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb і GaAs з бромвиділяючими травильними композиціями систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Досліджено кінетику і механізм розчинення нелегованого InAs та InSb в розчинах одинадцяти потрійних систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник та легovanого оловом InAs і GaAs в розчинах семи потрійних систем HBr – HNO₃(H₂O₂) – розчинник та побудовано 36 поверхонь однакових швидкостей травлення (діаграм Гіббса) з виділенням в кожній системі областей поліруючих розчинів.

2. Встановлено вплив окисника і розчинника на швидкість хімічного травлення, поліруючі властивості розчинів та якість полірованої поверхні InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs та оптимізовано склади травильних композицій для хімічного полірування вказаних напівпровідникових матеріалів.

3. Вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції для хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування InSb та GaAs.

4. Показано, що легування InAs оловом сильно впливає на швидкість хімічного травлення та на концентраційні межі поліруючих розчинів в кожній з досліджених систем.

5. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного травлення InAs, InAs(Sn), InSb і GaAs. Висловлено припущення, що така залежність повинна існувати і в кінетиці хімічного травлення напівпровідникових сполук інших класів.

Практичне значення одержаних результатів

1. Встановлено концентраційні інтервали розчинів систем HBr – HNO₃(H₂O₂, K₂Cr₂O₇) – розчинник, що можуть бути використані для поліруючого травлення нелегованого та легovanого оловом InAs, InSb та GaAs різної кристалографічної орієнтації, початкового стану поверхні та з різними електричними характеристиками.

2. Оптимізовано склади поліруючих та селективних травильних композицій, розроблено методики і режими хімічного полірування та селективного травлення InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs при виготовленні напівпровідникових приладів. Розроблені травильні композиції успішно використовуються в науково-дослідницькій практиці в наукових лабораторіях ІФН НАН України.

3. Для полірування вказаних напівпровідникових сполук вперше запропоновано використовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі гідроген пероксиду, що характеризуються малими швидкостями та високою поліруючою здатністю.

Особистий внесок здобувача полягає в систематизації та аналізі літературних даних по хімічному розчиненню напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V та A^{II}B^{VI} в бромвмісних розчинах, проведенні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів. Автор безпосередньо приймала участь в плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих результатів. Обговорення та обробка експериментальних результатів проведена разом з канд. хім. наук Томашик З.Ф., канд. техн. наук Даниленко С.Г. та науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: 1) Third International Conference "Physical Problems in Material Science of Semiconductors". 1999, Chernivtsi, Ukraine; 2) VII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. 1999, Ів.-Франківськ, Україна; 3) Fifth International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics". 2000, Kyiv, Ukraine; 4) Конференція молодих вчених "Лашкарьовські читання". 2000, Київ, Україна; 5) VIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок. 2001, Ів.-Франківськ, Україна; 6) VIII Наукова конференція "Львівські хімічні читання-2001". 2001, Львів, Україна; 7) XV Українська конференція з неорганічної хімії. 2001, Київ, Україна; 8) "ІЕР - 2001". 2001, Ужгород, Україна; 9) 6th International School-Conference "Phase Diagrams in Materials Science". 2001, Kyiv, Ukraine. 10) Sixth International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics". 2002, Kyiv, Ukraine.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих робіт, в тому числі 7 статей та 11 тез наукових доповідей.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 211 сторінках, складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (155 найменувань), містить 84 рисунки, 8 таблиць.