

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ GaSb С РАСТВОРАМИ СИСТЕМ HNO₃–HCl–ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА

© 2003 В.Н. Томашик*, А.С. Чернюк**, З.Ф. Томашик*, В.И. Грыцив**

*Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев

**Житомирский государственный педагогический университет им. И.Франко, Житомир

Поступила в редакцию 13.11.02

С помощью методики вращающегося диска исследован характер физико-химического взаимодействия антимонида галлия с растворами систем HNO₃–HCl–органическая (уксусная, лимонная, молочная, щавелевая, винная) кислота. Используя математическое планирование эксперимента на симплексах, построены поверхности одинаковых скоростей травления и одинаковых потенциалов саморастворения (диаграммы Гиббса) GaSb, Sb и Ga в изучаемых растворах, исследованы кинетические закономерности процесса растворения и определены границы существования полирующих растворов в каждой из исследованных систем. Показано, что на обрабатываемой поверхности в результате протекания электрохимического растворения GaSb может образовываться элементарная сурьма.

Для получения высококачественных полупроводниковых поверхностей подложек часто применяются методы химико-динамического полирования. Их использование приводит к выравниванию и сглаживанию поверхности, обеспечивая ее высокое структурное совершенство. Для качественного проведения технологических процессов необходимо изучать физико-химические закономерности растворения полупроводника в травильном растворе. Это требует знаний кинетики процесса растворения, роли и влияния основных компонентов травителя, а также их взаимодействия на скорость и качество полирования, свойств поверхности твердого образца, особенностей границы раздела фаз, а также роли и влияния гидродинамики движения травителя.

Антимонид галлия, обладающий хорошими выпрямляющими свойствами, используется для изготовления мощных туннельных диодов, а также некоторых других устройств. Поэтому для повышения надежности создаваемых на его основе полупроводниковых приборов необходимо детально изучать процессы его растворения в разных травителях. Антимонид галлия, как и InSb, отличается от других соединений типа A^{III}B^V высокой химической активностью, что обуславливает большие скорости его растворения (≥ 50 мкм/мин) во многих исследованных травильных композициях.

Однако, для практических целей химического полирования количество полирующих травителей для GaSb ограничено, а качество полированной поверхности не всегда удовлетворяет необходимым требованиям.

Травители на основе HNO₃ широко используются для подготовки полупроводниковых подложек с целью обнаружения дислокаций и определения кристаллографической ориентации поверхности образцов [1]. При использовании в качестве травителей растворов систем HBr–HNO₃–H₂O и HBr–HCl–HNO₃–CH₃COOH для подготовки подложек к молекулярно-лучевой эпитаксии наилучшие результаты были получены при обработке поверхности растворами последней системы. Использование уксусной кислоты позволяет растворять галогениды и оксиды Ga и Sb, образующиеся в результате химического взаимодействия GaSb с травильной композицией [2]. Обработка подложек нелегированного и легированного GaSb с концентрацией носителей соответственно 1×10^{17} и 3×10^{17} см³ раствором HCl : HNO₃ при соотношении компонентов 230 : 1 в течение 1 мин при $t = 5^\circ\text{C}$ давала возможность минимизировать количество оксидов на их поверхности [3].

В работах [4, 5] отмечено, что согласно данным оже-электронной спектроскопии при травлении InSb в кислотных травителях его поверхность на-

сыщается сурьмой. Механизм ее выделения в результате взаимодействия антимонида индия с кислотными растворами выяснен авторами работы [6]. Определение причин образования элементарной сурьмы на поверхности GaSb позволило бы достичь более качественного полирования поверхности антимонида галлия с целью изготовления на его основе приборов электронной техники.

Целью настоящей работы является определение влияния химического взаимодействия антимонида галлия с травильными композициями систем HNO_3 – HCl –органическая кислота на качество обрабатываемой поверхности монокристаллических образцов и предварительное установление природы образующихся в поверхностной плёнке химических соединений.

Экспериментальные исследования кинетики и механизма взаимодействия проводили по известной методике [7]. Измерения осуществляли на образцах GaSb, Ga и Sb полупроводниковой чистоты площадью 0,5–1 см² и толщиной 2–2,5 мм. Для приготовления травителей использовали 70 %-ную HNO_3 марки «ос.ч», 35 %-ную HCl марки «хч», дистиллированную воду и органические кислоты марки «хч» (18 %-ную лимонную, 40 %-ную молочную, 27 %-ную винную, 6,4 %-ную щавелевую и 100 %-ную уксусную).

Перед проведением эксперимента образцы GaSb шлифовали на абразивных порошках, последовательно уменьшая диаметр зерна от 10 до 1 мкм, а затем полировали алмазной пастой. После этого их приклеивали нерабочей стороной на кварцевые подложки, а боковые стороны изолировали лаком ХСЛ-1. Далее с поверхности пластин удаляли 100–150 мкм нарушенного при механической обработке слоя, используя сначала универсальный травитель для соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, затем травитель того же состава, в котором проводили процесс последующего травления. Протравленные образцы промывали дистиллированной водой. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластины с помощью часового индикатора ИЧ-1 с точностью 0,5 мкм.

Исследования проводили на установке химико-динамического полирования, изучая зависимости скорости растворения образцов от состава травителя, числа оборотов диска и температуры. Для выявления причин выделения сурьмы в поверхностной пленке при растворении GaSb в исследуемых травителях измеряли электродные потенциа-

лы ее саморастворения с помощью вольтметра Ш-4313. Входное активное сопротивление при измерении напряжения постоянного тока составляло не менее 100 МОм, а входной ток не превышал 2 нА, что позволяло измерять потенциал саморастворения, не внося изменений в состояние изучаемого равновесия. Элементом сравнения в электрической ячейке служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3. Измерение потенциала осуществляли после стабилизации его значения через 2 мин с момента погружения образца в раствор.

Поверхности одинаковых скоростей травления и значений электродного потенциала (диаграммы Гиббса) строили с использованием математического планирования эксперимента на симплексах. Изучение зависимости скорости растворения и качества полированной поверхности образцов GaSb от состава травителя было проведено в интервале концентраций исходных компонентов, представленных на рис. 1, а. Для систем HNO_3 – HCl – H_2O (уксусная, молочная кислоты) была исследована концентрационная область ABC, а в случае систем HNO_3 – HCl –щавелевая (лимонная, винная) кислота – область AB^1C . Различие в выборе исследуемых интервалов составов обусловлено тем, что в областях повышенных концентраций некоторых органических кислот значение скорости растворения GaSb очень мало (за пределами чувствительности использованного метода измерения).

Поверхности равных скоростей травления (диаграммы Гиббса) GaSb в растворах систем HNO_3 – HCl –уксусная (молочная, щавелевая, лимонная, винная) кислота представлены на рис. 1. Из приведенных диаграмм видно, что скорость травления исследуемых образцов существенно не зависит от природы органической кислоты: увеличение ее содержания в составе травителя приводит к уменьшению значений скорости травления GaSb. Максимальные скорости растворения антимонида галлия в растворах всех исследуемых систем, за исключением тройной системы с участием уксусной кислоты, наблюдаются вблизи стороны AC концентрационного треугольника, т.е. в области растворов бинарной системы HNO_3 – HCl . В случае системы HNO_3 – HCl – CH_3COOH составы травильных композиций с максимальными скоростями растворения GaSb сдвинуты от бинарной системы HNO_3 – HCl в сторону растворов, обогащенных уксусной кислотой. Следует также отметить, что увеличение содержания органических кислот

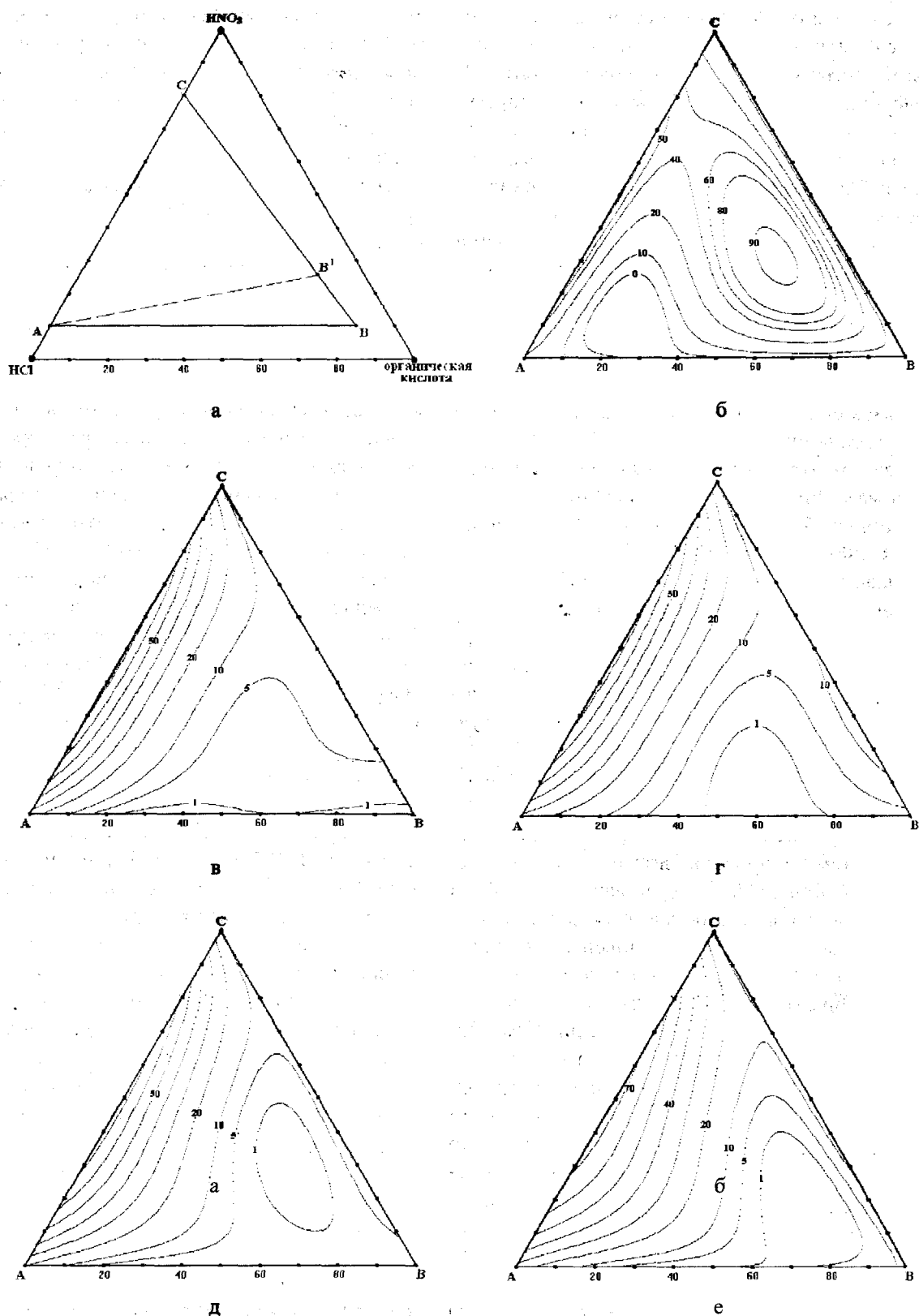


Рис. 1. Поверхности равных скоростей травления ($\mu\text{м/мин}$) GaSb в растворах систем HNO_3 – HCl –уксусная (б), молочная (в), щавелевая (г), лимонная (д) и винная кислоты (е) [соотношение HNO_3 : HCl : органическая кислота в вершинах (об. %): А – 10 : 90 : 0, В (B^1) – 10 : 10 : 80 (20 : 20 : 60) и С – 90 : 10 : 0 (а)]; температура = 20 °С и скорость вращения диска (г) 114 мин^{-1}

приводит к уменьшению интенсивности образования поверхностных пленок. Их образованию способствует увеличение содержания HNO_3 , которая, являясь сильным окислителем, пассивирует поверхность GaSb продуктами окисления сурьмы.

На всех исследованных диаграммах можно выделить четыре области составов травителей, отличающихся по характеру образующейся поверхности GaSb (рис. 2). Область А (50–80 об. % HNO_3 , 15–50 об. % HCl , 0–35 об. % органической кислоты) характеризуется интенсивным образованием поверхностных пленок. При обработке антимонида галлия в растворах области В (10–30 об. % HNO_3 , 10–20 об. % HCl , 50–80 об. % органической кислоты) поверхность образцов зеркальная, хотя в некоторых случаях возможно образование слегка матовой вуали. Растворы области С (10–20 об. % HNO_3 , 30–50 об. % HCl и 30–60 об. % органической кислоты) характеризуются низкими скоростями травления и покрытой налетами поверхностью GaSb. Область составов D (10–60 об. % HNO_3 , 30–90 об. % HCl и 0–30 об. % органической кислоты) характеризуется сравнительно высокими скоростями растворения антимонида галлия, а на обрабатываемой поверхности образуются ямки травления.

Исследования зависимостей скорости травления GaSb от скорости вращения диска и от температуры дали возможность установить механизм его растворения. В результате проведенных исследований установлено, что при растворении антимонида галлия в травителях, формирующих на по-

верхности образцов пленки, преобладает диффузионный механизм растворения, а растворение в травителях, которые формируют на поверхности ямки травления, протекает по кинетическому механизму.

Предварительные экспериментальные исследования позволили установить, что для химической обработки антимонида галлия практический интерес представляют растворы, в состав которых входит уксусная и молочная кислоты. Полирующими свойствами обладают композиции, содержащие 30 об. % HNO_3 , 10 об. % HCl и 60 об. % уксусной кислоты (раствор 1) при скорости травления порядка 3 мкм/мин; а также смеси 30 об. % HNO_3 , 10 об. % HCl и 60 об. % молочной кислоты (раствор 2) при скорости полирования 7 мкм/мин и 30 об. % HNO_3 , 30 об. % HCl , 40 об. % молочной кислоты (раствор 3) при скорости полирования 3,5 мкм/мин.

Исследование кинетических закономерностей процесса химического травления GaSb в полирующих составах травителей дали возможность определить механизмы лимитирования процесса растворения. Из зависимости скорости растворения от частоты вращения диска видно (рис. 3), что в системе HNO_3 – HCl –уксусная кислота процесс лимитируется смешанной кинетикой, поскольку прямая 1 составляет угол с осью абсцисс, отсекая отрезок на оси ординат. В случае растворов 2 и 3 процесс растворения лимитируется кинетическими ограничениями, поскольку соответствующие зависимости (прямые 2 и 3) являются параллельными оси абсцисс.

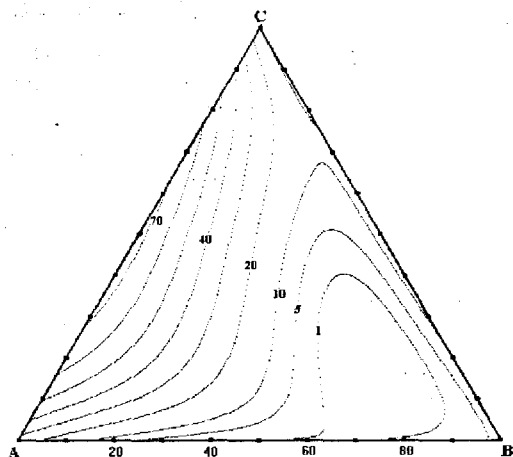


Рис. 2. Границы областей составов растворов в системах HNO_3 – HCl –органическая кислота, характеризующиеся различным состоянием обработанной в них поверхности GaSb

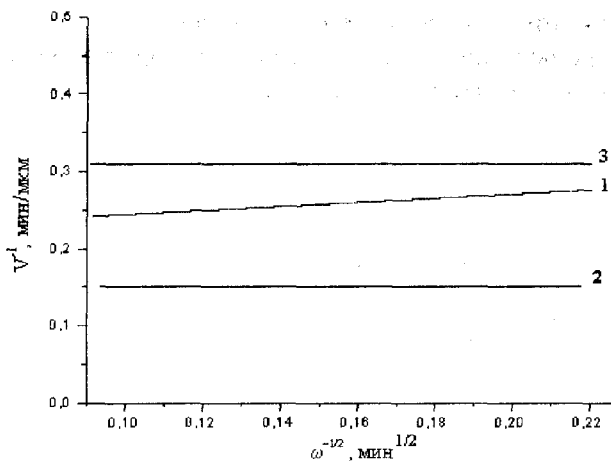


Рис. 3. Зависимость скорости растворения GaSb от скорости перемешивания ($t = 20^\circ\text{C}$) для растворов, содержащих (в об. %): 30 HNO_3 , 10 HCl и 60 CH_3COOH (1); 30 HNO_3 , 10 HCl и 60 молочной кислоты (2) и 30 HNO_3 , 30 HCl , 40 молочной кислоты (3)

Из результатов изучения температурных зависимостей скорости растворения определены значения кажущейся энергии активации (E_a) в вышеуказанных составах травителей, которые равны соответственно 3,15 (раствор 1), 97,5 (раствор 2) и 61,1 кДж/моль (раствор 3). Поскольку при $E_a < 40$ кДж/моль процесс лимитируется диффузионными стадиями, а при $E_a > 40$ кДж/моль – кинетическими, то можно сделать вывод, что растворение антимонида галлия в растворе 1 характеризуется смешанным механизмом при доминировании диффузионных ограничений, а в растворах 2 и 3 определяющую роль играет кинетическая стадия. Наличие полирующих свойств у этих растворов можно объяснить небольшими скоростями растворения антимонида галлия, что, по-видимому, обусловлено частичной пассивацией поверхности при образовании продуктов взаимодействия антимонида галлия с травильными композициями.

Концентрационная зависимость потенциалов саморастворения электродов из Ga, Sb та GaSb для системы HNO_3 – HCl –молочная кислота, представлена на рис 4. Видно, что потенциалы саморастворения исследованных материалов имеют наибольшие значения в области высоких концентраций HNO_3 . Саморастворение галлия в исследованных растворах (рис. 4, а) характеризуется, в основном, отрицательными значениями электродного потенциала, и только в области высоких концентраций HNO_3 потенциал саморастворения Ga приобретает положительные значения, что указывает на наличие процессов пассивации. Наибольшие значения потенциалов саморастворения характерны для электрода из Sb, а потенциалы саморастворения GaSb занимают промежуточное значение (рис. 4,

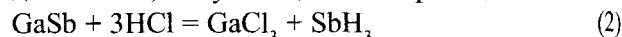
б, в). Таким образом, результаты измерения потенциалов саморастворения указывают на то, что растворение антимонида галлия в растворах исследуемых систем контролируется растворением Sb.

Изобарно-изотермический потенциал (DG) процесса



можно выразить через потенциал саморастворения: $\Delta G = -zF\phi$, где z – заряд иона, F – число Фарадея, ϕ – потенциал саморастворения. Поскольку потенциал саморастворения сурьмы является положительным ($\phi > 0$), то $\Delta G < 0$ и равновесие (1) будет смещено в сторону образования элементарной сурьмы. Поэтому при определенных условиях восстановление ионов Sb^{3+} может протекать самопроизвольно.

Сравнивая результаты, полученные при исследовании процесса растворения InSb в растворах системы Br_2 – HBr – H_2O [4], можно прийти к выводу, что при химическом растворении GaSb образуются катионы Ga^{3+} и Sb^{3+} . Поскольку приповерхностная зона будет насыщаться этими катионами, существует вероятность протекания реакции (1), и на поверхности GaSb может выделяться элементарная сурьма, которая в небольших количествах может образовываться и в результате распада стибина, получающегося по реакции:



На опущенной в раствор травителя пластине GaSb формируются области микрокатодов (образовавшаяся в результате взаимодействия Sb) и микроанодов (участки GaSb). Причиной возникновения таких микроэлектродов могут быть шероховатость поверхности, ее кристаллографическая неоднородность и загрязнения, а также локаль-

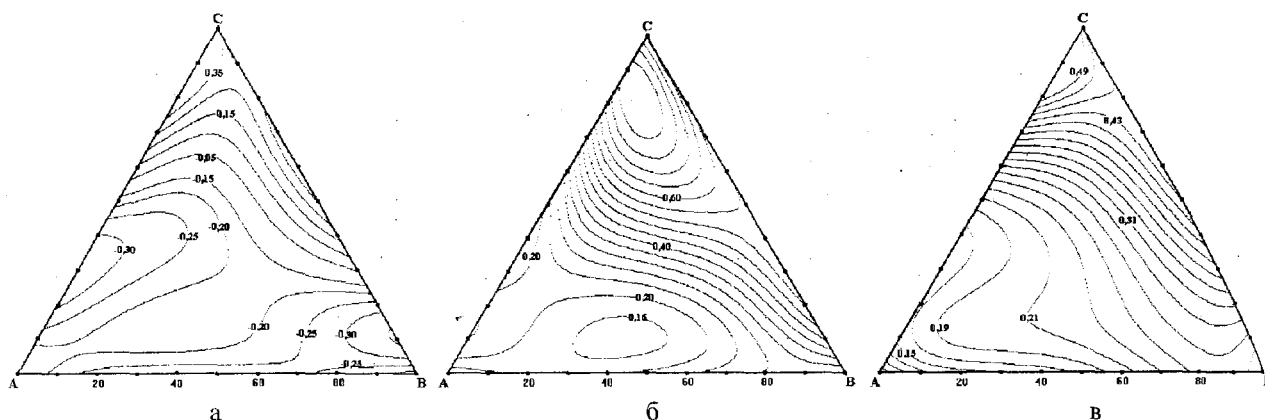


Рис. 4. Поверхности одинаковых значений потенциала саморастворения (В) Ga (а) Sb (б) и GaSb (в) в исследованной области растворов системы HNO_3 – HCl –молочная кислота

ные изменения концентрации травителя в результате протекания химического взаимодействия. Необходимо также отметить, что сурьма, которая выделяется на поверхности GaSb, не вызывает ее пассивации, поскольку поступление свежих порций травителя способствует ее растворению. Кроме того, при электрохимическом восстановлении выделение сурьмы происходит более эффективно на удаленных от поверхности выступов микрокристаллических образований Sb, что объясняется максимальной величиной напряженности поля на этих участках.

Таким образом, при растворении GaSb в растворах систем HNO_3 – HCl –уксусная (молочная, щавелевая, лимонная, винная) кислота одновременно протекают два процесса: а) окислительно-восстановительное (химическое) растворение с образованием GaCl_3 и SbCl_3 и б) электрохимическое его растворение с выделением элементарной сурьмы на поверхности пластин. Для предупреждения образования сурьмы при растворении антимонида галлия необходимо использовать свежие растворы травителей, а отмывку образцов проводить быстро, избегая задержки травильных смесей на обрабатываемых поверхностях, или связывать образующиеся в результате взаимодействия полупроводника с травильными композициями ионы Sb^{3+} в комплексные соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследован характер и кинетика химического растворения GaSb в растворах систем

HNO_3 – HCl –органическая (уксусная, молочная, щавелевая, лимонная и винная) кислота. Построены поверхности равных скоростей травления во всех исследованных системах, определены концентрационные границы растворов, которые могут быть использованы для химического полирования антимонида галлия, а также лимитирующие стадии процесса его растворения. Показано, что на обрабатываемой поверхности в результате протекания электрохимического растворения может образовываться элементарная сурьма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М. Мир. 1990. 492 с.
2. Silga M., Da Silva F.W.O., Raisin C., Lassabatere L. // Vide, couches minces. 1988. V. 43. № 241. P. 163–164.
3. Kodama Mitsuru, Ryoji Akira, Kimata Moriniko // Jap. J. Appl. Phys. 1984. V. 123. № 12. P. 1627–1658.
4. Смирнова Т.П., Шнурик В.Н., Белый В.И. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып. 3. № 7. С. 93–97.
5. Штабнова В.Л., Кировская И.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 2. С. 207–211.
6. Венгель П.Ф., Томашик В.Н., Фомин А.В. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 23–25.
7. Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М. Радио и связь, 1982. 136 с.