

вание подобного соединения в пассивной области, скорее всего, и является основной причиной некоторого замедления формирования PbO_2 при потенциалах менее 1,7 В. При более высоких потенциалах фторид-ионы увеличивают скорость образования диоксида свинца. Как следует из анализа экспериментальных данных, закономерности роста PbO_2 на металлическом свинце практически не отличаются от процессов электроосаждения диоксида свинца из водных растворов $Pb(II)$. Это позволяет сделать предположение об участии в формировании PbO_2 на свинцовом электроде прочносвязанных кислородсодержащих частиц. В связи с этим введение в электролит ионных добавок, изменяющих прочность связи кислородсодержащих частиц с поверхностью электрода, будет оказывать значительное влияние на скорость образования PbO_2 : увеличение прочности связи вызовет ускорение формирования диоксида свинца, а снижение — ингибирование этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. — М.: Химия, 1977. — 264 с.
2. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. — Алма-Ата: Наука, 1978. — 316 с.
3. Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. — Баку: Изд-во АН АзербССР, 1967. — 150 с.
4. Антропов С.П., Степаненко В.Г. Об анодном поведении свинца в присутствии ионов кобальта // Укр.

хим. журнал. — 1972. — Т.38. — № 9. — С.935-937.

5. Forsen O., Aromaa J. Possibilities to lower energy use in electrowinning by modification of lead anodes // Proc. Symp., Aqueous Electrotechnol., Edited by: Dreisinger, David B. Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, Pa. — 1997. — P.333-346.

6. Khun A.T. The Electrochemistry of Lead. — London: Academic Press, 1979. — 469 p.

7. Gabe D.R. Oxide films on anodes during electrodeposition // Oxides and Oxide Films. — Vol.6, Ed. by A.K. Vijh, Marcel Dekker, New York. — 1981. — P.147-250.

8. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Данилов Ф.И. Особенности электроосаждения диоксида свинца на золотом электроде // Электрохимия. — 1995. — Т.31. — № 1. — С.88-90.

9. Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I. Electrodeposition of lead dioxide at an Au electrode // Electrochim. Acta. — 1995. — Vol.40. — № 17. — P.2803-2807.

10. Velichenko A.B., Girenko D.V., Danilov F.I. Mechanism of lead dioxide electrodeposition // J. Electroanal. Chem. — 1996. — Vol.405. — P.127-132.

11. Влияние фторид-ионов на электроосаждение диоксида свинца на золотом электроде / А.Б. Величенко, Д.В. Гиренко, Р. Амаделли, Ф.И. Данилов // Электрохимия. — 1998. — Т.34. — № 3. — С.325-328.

12. Lead dioxide electrodeposition and its application: Influence of fluoride and iron ions / Velichenko A.B., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Gnatenko A.N., Amadelli R., Danilov F.I. // J. Electroanal. Chem. — 1998. — Vol.454. — № 1. 2. — P. 205-210.

Поступила в редакцию 18.05.2004

УДК 542.61:546.681'19/86

О.С. Чернюк, Э.Ф. Томашик, В.М. Томашик, В.І. Грицив

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ GaSb ТА GaAs З ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ СИСТЕМ HNO_3 — HBr —ОКСАЛАТНА (ТАРТРАТНА, ЦИТРАТНА) КИСЛОТА

Житомирський державний університет ім. Івана Франка
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ

Досліджена кінетика та встановлений механізм хімічної взаємодії GaSb та GaAs з розчинами систем HNO_3 — HBr —цитратна (тартратна, оксалатна) кислота. З'ясований вплив співвідношення HBr/HNO_3 на швидкість хімічного травлення і якість отримуваної полірованої поверхні. Визначені концентраційні межі розчинів, що можуть бути використані для хіміко-динамічного полірування та селективного травлення GaSb і GaAs

Сучасний етап розвитку електроніки характеризується достатньо широким використанням напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^V$. При виготовленні напівпровідникових приладів часто вико-

ристовують методи пошарового нанесення тонких півок різних матеріалів на основу (підкладку) або локальну хімічну обробку мікроділянок напівпровідникового кристалу для надання йому за-

даних властивостей. В обох випадках велике значення має якість обробленої поверхні напівпровідникових пластин і підкладок. Для видалення нерівностей поверхні, її полірування та очищення від забруднень використовують методи хімічного полірування, ефективно застосовування яких вимагає розробки травників з прогнозованою швидкістю знімання матеріалу, шорсткістю поверхні та деякими іншими параметрами.

Для одержання полірованої поверхні монокристалічних зразків галій арсеніду та галій стибіду застосовуються в основному травильні композиції, що містять HNO_3 [1,2]. Однак, значна токсичність брому і великі проблеми, пов'язані з його зберіганням та використанням, спонукають розробляти більш технологічні травильні композиції з аналогічними характеристиками. Розчини на основі бінарної системи $\text{HNO}_3\text{—HBr}$ [3], в яких бром утворюється в результаті окисно-відновних процесів, є перспективними для створення на їх основі таких травників.

В роботі [4] встановлено, що застосування розчинів 1 об.ч. $\text{HBr}+1$ об.ч. HNO_3 та 1 об.ч. $\text{HBr}+1$ об.ч. HNO_3+5 об.ч. H_2O дає можливість отримувати гладку поліровану поверхню при травленні подвійних гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}/\text{InP}$. За допомогою травильних композицій складів 1 об.ч. $\text{HBr}+1$ об.ч. CH_3COOH , 1 об.ч. $\text{HBr}+1$ об.ч. HNO_3 та 1 об.ч. $\text{HBr}+1$ об.ч. HNO_3+5 об.ч. H_2O була одержана гладка поверхня зразків InP [5].

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

Для розчинення оксидів, утворених на поверхні зразків напівпровідникових матеріалів, використовують органічні кислоти. В роботі [7] видалення оксидів з поверхні GaAs було здійснене 1 М розчином цитратної кислоти. Суміші, що містять HNO_3 і тартратну кислоту у співвідношеннях 1:3 та 3:1, використовують для травлення зразків GaSb та GaAs, причому площина (111)A розчиняється швидше за $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})\text{B}$ [8].

Метою даної роботи є систематичне дослідження характеру хімічної взаємодії поверхні монокристалів GaAs та GaSb з розчинами систем $\text{HNO}_3\text{—HBr}$ —оксалатна (тартратна, цитратна) кислота, встановлення лімітуючих стадій процесу їх розчинення, визначення меж існування поліруючих і неполіруючих розчинів та розробка і оптимізація на основі отриманих експериментальних

даних травильних композицій для модифікації поверхні вказаних напівпровідникових матеріалів і вибір відповідних технологічних режимів для здійснення процесу хіміко-динамічного полірування (ХДП) їх поверхні.

Експериментальні дослідження кінетики та механізму хімічної взаємодії GaAs та GaSb з розчинами систем $\text{HNO}_3\text{—HBr}$ —оксалатна (тартратна, цитратна) кислота здійснювали на монокристалічних пластинах GaAs та GaSb напівпровідникової чистоти. Вимірювання здійснювали на зразках площею поверхні $0,5\text{—}0,6$ см^2 та товщиною $2,0\text{—}2,5$ мм.

Перед проведенням експерименту пластини попередньо шліфували абразивними порошками, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву. Після цього їх наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки, знімали з робочої поверхні $100\text{—}150$ мкм порушеного під час механічної обробки шару з використанням спочатку універсального для напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ травника (6 об.ч. HNO_3 :10 об.ч. HF :4 об.ч. H_2SO_4), а потім травника такого складу, який був обраний для дослідження травлення. Підготовані таким чином пластини промивали дистильованою водою і висушували. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ИЧ-1 з точністю $\pm 0,5$ мкм, причому одночасно розчиняли 2–4 зразки.

Концентраційну залежність швидкості травлення ($v_{\text{т}}$) вивчали на установці для ХДП у відтворених гідродинамічних умовах з використанням методики диску, що обертається, при 20°C та швидкості обертання диску $\gamma=114$ хв^{-1} .

Діаграми Гіббса (поверхні однакових швидкостей травлення) будували за допомогою математичного планування експерименту на симплексах (рівняння регресії четвертого степеня) за результатами експериментальних вимірювань.

Механізм розчинення досліджуваних напівпровідникових матеріалів в травильних сумішах визначали із залежності швидкості розчинення від частоти обертання диска та за величиною енергії активації процесу розчинення, що розраховувалась із температурної залежності швидкості розчинення [9] згідно з рівнянням Ареніуса (досліджуваний інтервал температур складав $15\text{—}35^\circ\text{C}$)

Розчини травильних композицій готували з 70%-ної HNO_3 марки "ос.ч.", хімічно чистих 48,5%-ної HBr , 6,4%-ної оксалатної, 27%-ної тартратної та 18%-ної цитратної кислоти.

Співвідношення вихідних компонентів потрійних систем HNO_3 : HBr :органічна кислота, при яких здійснювали дослідження хімічної взаємодії GaSb та GaAs, у вершинах діаграм А, В і С становило (об.%) : А — 10:90:0; В — 20:20:60; С — 90:10:0.

На рис. 1 надані поверхні однакових швид-

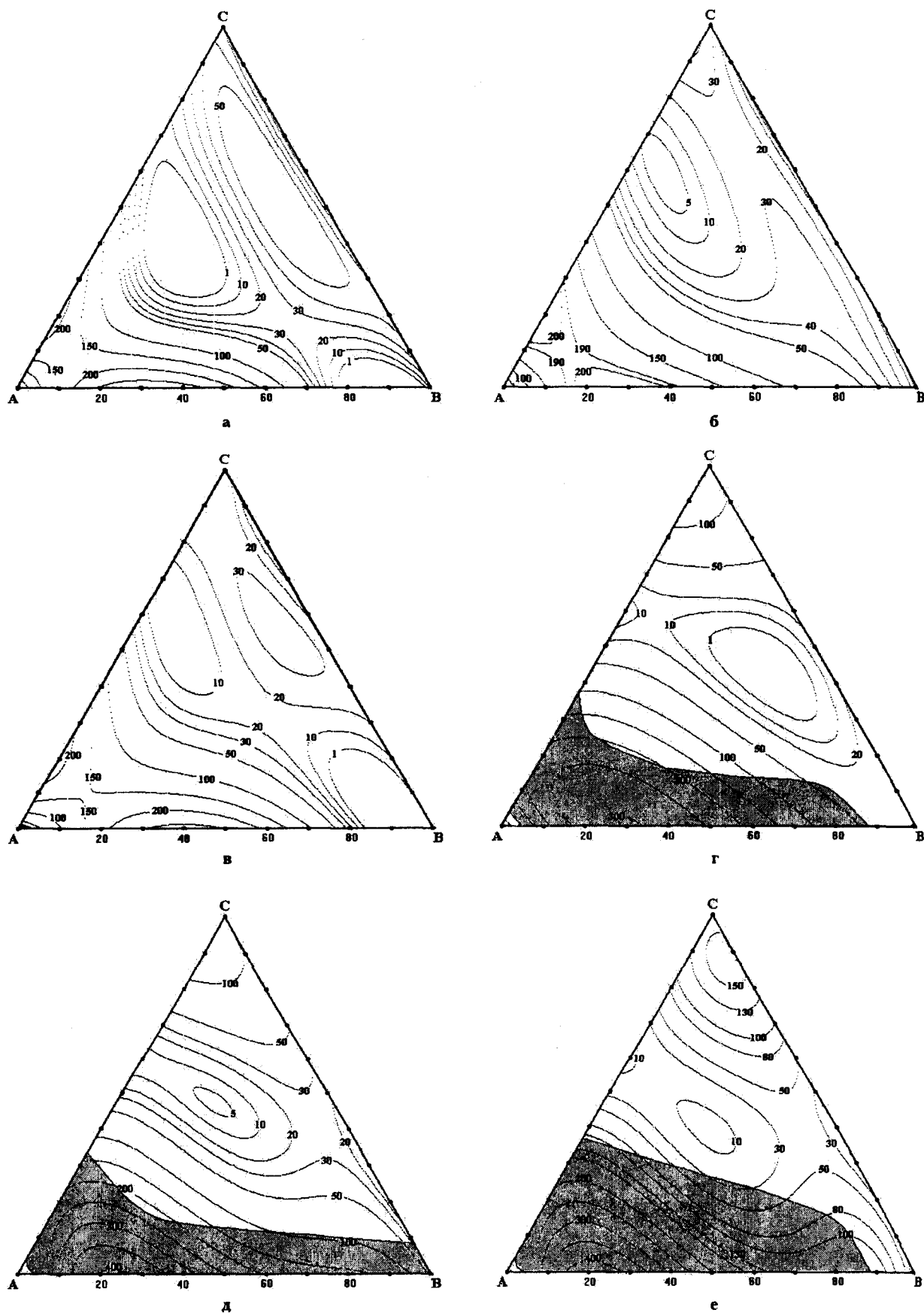


Рис. 1. Проекції поверхнь однакових швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb(а-в) та GaAs(г-е) в розчинах систем HNO_3 - HBr -оксалатна (а,г), тарtratна (б,д) та цитратна (в,е) кислота; у вершинах діаграм А, В і С співвідношення HNO_3 : HBr :органічна кислота становило (об.%) : А - 10:90:0; В - 20:20:60; С - 90:10:0. ($T=20^\circ\text{C}$, $\gamma=114 \text{ хв}^{-1}$; сірим кольором виділені області поліруючих травильних композицій)

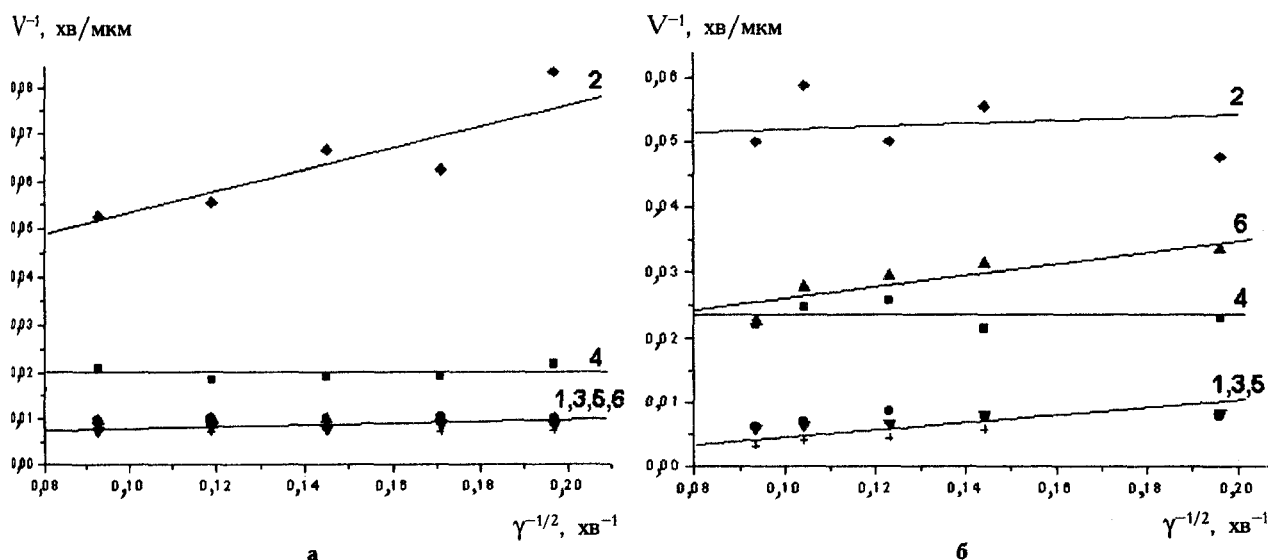


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення GaSb (а) та GaAs (б) від швидкості обертання диска при 20°C для розчинів, що містять (в об. %): 1 – 25HNO₃+45HBr+30 щитратної кислоти; 2 – 52,5HNO₃+32,5HBr+15 щитратної кислоти; 3 – 18,75HNO₃+28,75HBr+52,5 тартратної кислоти; 4 – 42,5HNO₃+42,5HBr+15 тартратної кислоти; 5 – 28,75HNO₃+18,75HBr+52,5 оксалатної кислоти; 6 – 42,5HNO₃+42,5HBr+15 оксалатної кислоти

костей травлення GaSb та GaAs в розчинах систем HNO₃–HBr–оксалатна (тартратна, щитратна) кислота. Видно, що концентраційні залежності швидкостей травлення вказаних напівпровідників в досліджуваних розчинах подібні між собою, причому значення швидкостей їх травлення змінюються в широкому інтервалі від 1 до 450 мкм/хв. Необхідно відмітити, що GaSb взаємодіє з розчинами систем HNO₃–HBr–оксалатна (тартратна, щитратна) кислота повільніше, ніж GaAs, і ця відмінність особливо проявляється в області розчинів, збагачених HNO₃, тобто розміщених поблизу кута С. Така різниця, очевидно, зумовлена різними механізмами розчинення GaAs та GaSb.

Максимальні значення швидкості розчинення як для GaAs, так і для GaSb відповідають травильним композиціям, збагаченим на HBr і розміщеним на стороні АВ концентраційного трикутника, тобто розчинам, що містять незначний вміст нітратної кислоти (5–30 об. %) та 0–60 об. % органічної кислоти. Очевидно, наявність додаткової кількості третього компонента підвищує розчинність продуктів реакції, які утворюються на поверхні зразків, та бром, що виділяється в результаті взаємодії компонентів травильної суміші. Розчини з мінімальними швидкостями розчинення GaSb та GaAs розміщені або в центральній частині концентраційного трикутника, або зміщені в сторону кута В, тобто збагачені органічною кислотою.

Використання композицій системи HNO₃–HBr–органічна кислота, що містять 20–70 об. % HBr, 12–30 об. % HNO₃ та 0–50 об. % органічної кислоти, призводить до формування полірованої поверхні GaAs (область цих розчинів ви-

ділена сірим кольором на рис. 1,г–е). Мольні співвідношення компонентів HBr/HNO₃ при цьому змінюються від 1:1 до 3:1. При поступовій заміні оксалатної кислоти на тартратну та щитратну в системах HNO₃–HBr–органічна кислота область поліруючих розчинів збільшується, а якість полірованої поверхні покращується. Швидкість розчинення галію арсеніду в поліруючих травильних композиціях становить 40–450 мкм/хв. Інші склади досліджуваних розчинів призводять до утворення матової поверхні, нальотів або ямок травлення.

При хімічному травленні галію стибіду розчинами систем HNO₃–HBr–щитратна (тартратна, оксалатна) кислота формується дзеркальна поверхня з ямками травлення, що може бути використане для розробки селективних травильних композицій. При використанні складів розчинів, збагачених на HNO₃, поверхня GaSb стає матовою або покривається плівкою темного кольору.

Зростання вмісту HBr у розчині викликає зростання швидкості розчинення GaSb та GaAs. Це видно із залежностей швидкості розчинення напівпровідникових зразків від мольного співвідношення HBr:HNO₃ в травильних сумішах для всіх розчинів, що використовувалися для побудови поверхонь однакових швидкостей травлення. Максимальне значення швидкості розчинення як GaSb, так і GaAs досягається при мольному співвідношенні HBr:HNO₃=3:1. Отримані закономірності свідчать про те, що саме Br₂, який утворюється в результаті хімічної взаємодії компонентів травильної композиції, є основним окисником при розчиненні поверхні досліджуваних напівпровідникових сполук. Вказане вище співвідношення компонентів травильної суміші сприяє виділенню максимальної

кількості елементарного броду в розчині згідно з рівнянням реакції:



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



Якщо співвідношення $\text{HBr}/\text{HNO}_3 > 3$, то, згідно з рівнянням реакції (1), утворюються розчини Br_2 в HBr , причому різко знижується швидкість розчинення як GaSb, так і GaAs.

Дослідження залежності швидкості розчинення GaSb та GaAs від швидкості обертання диску свідчать про те, що швидкість перемішування розчинів систем HNO_3 — HBr —органічна кислота або слабо, або зовсім не впливає на швидкість розчинення, тобто відповідні прямі або паралельні осі абсцис, або відтинають на осі ординат відрізки (рис. 2). Такі 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 змінюється в межах від 3 до 36 кДж/моль, що вказує на дифузійний механізм розчинення. Відзначені розбіжності в отриманих експериментальних результатах можна пояснити впливом пасиваційних процесів, які сповільнюють розчинення при зростанні температури.

Таким чином, в результаті здійснення експериментальних досліджень побудовані ізолінії однакових швидкостей розчинення GaSb та GaAs (діаграми Гіббса) в розчинах систем HNO_3 — HBr —цитратна (тарtratна, оксалатна) кислота. Встановлений механізм та кінетика хімічної взаємодії і з'ясований вплив співвідношення HBr/HNO_3 на швидкість хімічного травлення і

якість полірованої поверхні зразків та визначені концентраційні межі розчинів, що можуть бути використані для хімічного полірування та селективного травлення GaSb і GaAs.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Tarui Y., Komiya Y., Harada Y. Preferential etching and etched profile of GaAs // J. Electrochem. Soc. — 1971. — Vol.118. — № 1. — P.118-122.
2. Kodama M. Improvement of reverse leakage current characteristics of GaSb and $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaSb}$ diodes grown by MBE // Solid-State Electron. — 1994. — Vol.37. — № 8. — P.1567-1572.
3. Chu S.N.G., Jodlauk C. M., Ballwan A.A. New dislocation etchants for InP // J. Electrochem. Soc. — 1982. — Vol.129. — № 2. — P.98-99.
4. Adachi S., Yoshio Noguchi, Hitoshi Kawaguchi. Chemical etching of InGaAsP/InP DH wafer // J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology. — 1982. — Vol.129. — № 5. — P.1053-1061.
5. Sadao Adachi, Hitoshi Kowaguchi. Chemical etching characteristics of (001) InP // J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology. — 1981. — Vol.128. — № 6. — P.1342-1349.
6. Belyi V.I., Smirnova T.P., Zakharchuk N.F. On the problem B^{V} material in the interface of native oxide/ $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ structures // Thin Solid Films. — 1984. — Vol.113. — № 2. — P.157-164.
7. Wet chemical digital etching of GaAs at room temperature / Desalvo G.C., Bozada C.A., Ebel J.L. et al. // J. Electrochem. Soc. — 1996. — Vol.143. — № 11. — P.3652-3656.
8. Faust J.W., Sagar A. Effect of polarity of the III-V intermetallic compounds on etching // J. Appl. Phys. — 1960. — Vol.31. — № 2. — P.331-33.
9. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. — М.: Радио и связь, 1982. — 136 с.

Надійшла до редакції 06.05.2004