

І.О. Шелюк<sup>1</sup>, З.Ф. Томашик<sup>1</sup>, В.М. Томашик<sup>1</sup>, І.Б. Стратійчук<sup>1</sup>, Р.О. Денисюк<sup>2</sup>  
**Хімічна взаємодія монокристалів GaAs, GaSb, InAs та InSb з  
водними розчинами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr**

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ-28, пр. Науки, 41.

<sup>2</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, вул. В.Бердичівська, 40

Досліджено хімічну взаємодію монокристалів GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) та InSb з водними розчинами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr. Встановлено залежність швидкості їх розчинення від складу травників, перемішування, температури та визначено лімітуючі стадії процесу розчинення. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хіміко-динамічного полірування поверхні вказаних напівпровідникових матеріалів.

**Ключові слова:** напівпровідник, монокристал, легування, поверхня, травник, швидкість травлення, хімічне полірування.

*Стаття постуила до редакції 15.01.2011; прийнята до друку 15.03.2011.*

## Вступ

Напівпровідникові матеріали типу A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> широко використовуються для виготовлення різноманітних приладів, зокрема, світлодіодів, які працюють в інфрачервоній області спектру, інтегральних мікросхем, приладів нічного бачення, лазерів, фотоприймачів тощо. Для підготовки якісної поверхні напівпровідникових матеріалів в процесі виготовлення робочих елементів приладів застосовують різні методи хімічного травлення, які забезпечують швидкість і достатню надійність одержання результатів з відносною простотою і доступністю реалізації операцій хімічної обробки поверхні. Для якісного проведення таких технологічних процесів необхідно знати фізико-хімічні закономірності, що визначають кінетику процесу розчинення матеріалів, роль та вплив основних компонентів в складі травника, їх взаємодію, властивості поверхні матеріалу [1].

Для хімічної обробки напівпровідникових сполук типу A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> найчастіше застосовують розчини елементарного броду в органічних і неорганічних розчинниках (метанол, етанол, бромидна кислота) [2, 3]. Такі суміші володіють поліруючими властивостями, але характеризуються високими швидкостями розчинення напівпровідників, є нестійкими і токсичними, що перешкоджає їх широкому застосуванню. Більш технологічними і безпечними є бромвиділяючі травники, в яких бром виділяється в розчині в результаті взаємодії вихідних компонентів травильної суміші. Так, в роботі [4] досліджено розчинення GaAs та GaSb в водних

розчинах HNO<sub>3</sub>–HBr. Значення швидкості травлення цих матеріалів змінюються в широких межах – від 1,5 до 200 мкм/хв, причому найбільші швидкості розчинення спостерігаються в розчині із вмістом 30 об. % HNO<sub>3</sub>, що відповідає мольному співвідношенню HNO<sub>3</sub> : HBr = 1 : 1,3. В [5] узагальнено результати робіт з розробці та оптимізації травників і технологічних режимів для хіміко-динамічного полірування (ХДП) монокристалів GaAs, InAs, InAs(Sn) та InSb бромвиділяючими розчинами HNO<sub>3</sub>–HBr–розчинник. Розчинниками було обрано воду і ряд органічних компонентів: етиленгліколь (ЕГ), диметилформамід та водні розчини органічних кислот (ацетатної, оксалатної, лактатної, тартратної і цитратної). Встановлено, що у всіх досліджених системах існують великі області поліруючих розчинів, в яких в залежності від об'ємного співвідношення компонентів і природи розчинників швидкості травлення змінюються в широких межах (від 1 до 510 мкм/хв).

Проте особливий інтерес для хімічної обробки напівпровідникових матеріалів і плівок представляють бромвиділяючі травники з малими швидкостями травлення, оскільки їх можна використовувати для контрольованого зняття тонких шарів та фінішної обробки поверхні. В [6] досліджено хімічне травлення GaAs, InAs, InAs (Sn) та InSb в травильних сумішах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr в концентраційному інтервалі 10-60 об.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr і виявлено суттєві відмінності в характері розчинення цих матеріалів. Так, максимальна швидкість розчинення GaAs (до 20 мкм/хв) досягається в розчині, що містить 30 об.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в HBr, причому

спочатку в інтервалі 10-20 об.%  $H_2O_2$  в  $HBr$  швидкість його травлення зменшується. Швидкості розчинення  $InSb$  поступово зменшуються (від 10,5 до 0,5 мкм/хв) із збільшенням вмісту  $H_2O_2$  в травильному розчині. Спостерігається залежність швидкості розчинення від легування зразка: швидкість розчинення  $InAs(Sn)$  та  $InAs$  зростає при підвищенні вмісту  $H_2O_2$  в розчині, досягаючи максимального значення при 20 об.%  $H_2O_2$ , однак у випадку легуваних зразків вона в 1,5 рази нижча (9 мкм/хв), ніж у нелегованих (13,5 мкм/хв). Такий вплив легування автори [6] пояснюють тим, що при взаємодії олова з розчином травника утворюються продукти взаємодії, які сповільнюють процес розчинення  $InAs$ . Бромвиділяючі травники, що містять 10-15 об.%  $H_2O_2$  в  $HBr$ , пропонуються для травлення напівпровідників  $GaAs$ ,  $InAs$ ,  $InAs(Sn)$  та  $InSb$  зі швидкостями ХДП до 20 мкм/хв. В [7] досліджено хімічне травлення  $InSb$  в розчинах  $H_2O_2$ – $HBr$ – органічна кислота (оксалатна, цитратна, лактатна), побудовано діаграми “склад травника – швидкість травлення” і розроблено поліруючі травники із швидкостями ХДП 2-16 мкм/хв. В роботі [8] більш детально досліджено закономірності хімічного розчинення  $InAs(111)A$ ,  $InAs(111)B$ ,  $InAs(Sn)$ ,  $GaAs$ ,  $GaSb$  та  $InSb$  в розчинах  $H_2O_2$ – $HBr$ –лактамна кислота, встановлено концентраційні межі областей поліруючих розчинів, проведено мікроструктурний і профілографічний аналізи поверхні після травлення. Показано, що повільна контрольована швидкість ХДП (0,5-9 мкм/хв) дозволяє застосувати травники  $H_2O_2$ – $HBr$ – $C_3H_6O_3$  для фінішного полірування монокристалів і плівок, при цьому параметри шорсткості поверхні не перевищують 50 нм.

**Метою даної роботи** є дослідження фізико-хімічної взаємодії монокристалів нелегованого та легovanого станомом  $GaAs$ ,  $GaSb$ ,  $InAs$  та  $InSb$  із сумішами  $H_2O_2$ – $HBr$  з малим вмістом гідроген пероксиду, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідникового матеріалу, визначення лімітуючих стадій процесу розчинення, а також розробка і оптимізація повільних травників для хімічного полірування поверхні монокристалів методами хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування.

## I. Методика експерименту

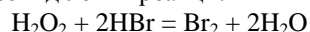
Для досліджень використовували такі монокристалічні зразки:

- $GaAs$  нелегований,  $n$ -типу, орієнтація (100);
- $GaSb$  нелегований, неорієнтований;
- $InAs$ , нелегований  $n$ -типу, орієнтований у напрямку [111];
- $InAs$ , легований  $Sn$ ,  $n = 2,6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu = 2,6 \times 10^4 \text{ см}^2/(V \cdot c)$ , орієнтація [111];
- $InSb$  нелегований,  $n$ -типу, орієнтація (211).

Досліджувані пластини площею приблизно 0,5

$\text{см}^2$  і товщиною 1,5-2,0 мм механічно шліфували водними суспензіями абразивних порошків поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву від 10 до 1 мкм. Потім зразки ретельно промивали в теплій воді з додаванням поверхнево-активних речовин, багаторазово в дистильованій воді і висушували на повітрі. Після механічного полірування пластини наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки за допомогою піщину, залишки якого з поверхні зразків та підкладок відмивали органічними розчинниками (ацетон, етиловий спирт). Перед дослідженнями хімічного розчинення з поверхні кристалів попередньо відшліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-100 мкм швидким універсальним розробленим нами травником. Експерименти проводили на установці для ХДП з використанням методики диску, що обертається [1, 6], при  $T = 284\text{-}303 \text{ K}$  та швидкості обертання диску  $\gamma = 26\text{-}120 \text{ хв}^{-1}$ .

Травильні розчини готували з використанням 40 %-ої  $HBr$  і 35%-ої  $H_2O_2$  (всі реактиви марки “х.ч.”), охолоджуючи суміші для запобігання їх перегріву внаслідок хімічної взаємодії, що проходить між вихідними компонентами травників, та витримували їх протягом двох годин до повного припинення газовиділення реакції:



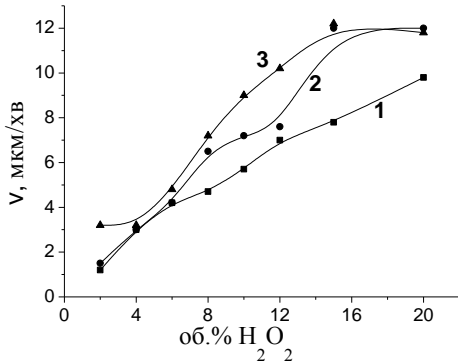
Після травлення зразки промивали спочатку 0,1 М водним розчином  $Na_2S_2O_3$ , а потім великою кількістю дистильованої води та висушували в струмені повітря. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора ІМІГП з точністю  $\pm 0,5$  мкм. Одночасно розчиняли по декілька зразків, причому різниця в вимірюваній товщині не перевищувала 5%.

Мікроструктуру поверхонь після травлення фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH-INSPECTION з відеокамерою при збільшенні від  $25\times$  до  $1600\times$ . Шорсткість полірованої поверхні вимірювали за допомогою приладу DEKTAК 3030 AUTO II.

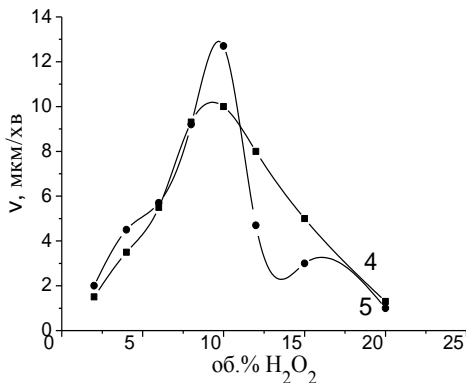
## II. Результати експерименту та їх обговорення

Враховуючи перспективність використання водних розчинів системи  $H_2O_2$ – $HBr$  для обробки поверхні напівпровідникових матеріалів, а також той факт, що травильні розчини з малим вмістом гідроген пероксиду в бромидній кислоті для травлення напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  раніше детально не досліджувалися, нами обрано для дослідження концентраційний інтервал 2-20 об.%  $H_2O_2$  в  $HBr$ , в якому за нашими припущеннями повинні формуватись травники з малими швидкостями полірування цих матеріалів.

Концентраційні залежності швидкостей розчинення монокристалів ( $v$ ) в травильних композиціях  $H_2O_2$ -HBr при  $T = 291-293$  K та  $\gamma = 86$   $xv^{-1}$  представлено окремо для арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn) на рис. 1 та стибідів GaSb і



**Рис. 1.** Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3) в розчинах  $H_2O_2$ -HBr, ( $T = 291-293$  K,  $\gamma=86$   $xv^{-1}$ ).



**Рис. 2.** Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaSb – (1), InSb – (2) в розчинах  $H_2O_2$ -HBr, ( $T = 291-293$  K,  $\gamma=86$   $xv^{-1}$ ).

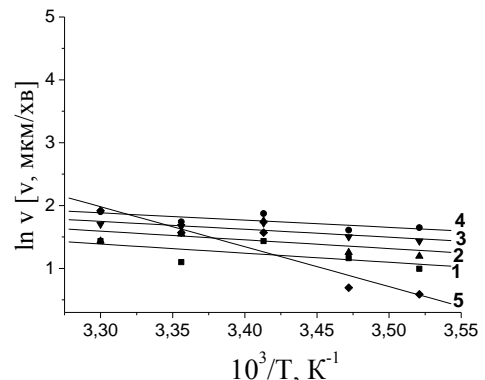
InSb на рис. 2. Виявлено, що визначну роль в характері хімічного травлення вказаних матеріалів відіграє розчинення їх аніонної підґратки, що відображається на характері кривих розчинення. Як видно з рис. 1, при збільшенні вмісту  $H_2O_2$  від 2 до 20 об.% в HBr відбувається зростання швидкості розчинення досліджуваних арсенідів галію та індію в межах (мкм/хв): 1,2-9,8 для GaAs; 1,5-12 для InAs (111)A та 3,2-11,8 для InAs(Sn). В цих же умовах швидкості розчинення стибідів галію та індію

спочатку зростають в розчинах інтервалу 2-10 об.%  $H_2O_2$  в HBr відповідно в межах 1,5-10 мкм/хв для GaSb та 2-12,7 мкм/хв для InSb, а потім різко спадають (рис. 2).

Характер отриманої після хімічного травлення поверхні досліджених матеріалів також є різним для арсенідів і стибідів. Виявлено, що для монокристалів арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs(Sn) всі розчини досліджуваного інтервалу є поліруючими, в той час як для стибідів GaSb та InSb травильні суміші, що містять 2-10 об.%  $H_2O_2$  в HBr, мають полірувальні властивості, а неполіруючі розчини зафіксовано при вмісті 12-20 об.%  $H_2O_2$  в HBr.

Для визначення процесів, які протікають під час розчинення GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn), GaSb та InSb були проведені кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску в інтервалі  $\gamma=36-120$   $xv^{-1}$  при  $T=292$  K та від температури травника в інтервалі  $T = 284-303$  K при  $\gamma = 86$   $xv^{-1}$  в розчині складу (об. ч.): 6  $H_2O_2$  + 94 HBr. Залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску будували в координатах  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$ , а від температури – в координатах  $\ln v - 10^3/T$ .

Як видно з рис. 3 всі наведені прямі для GaAs,



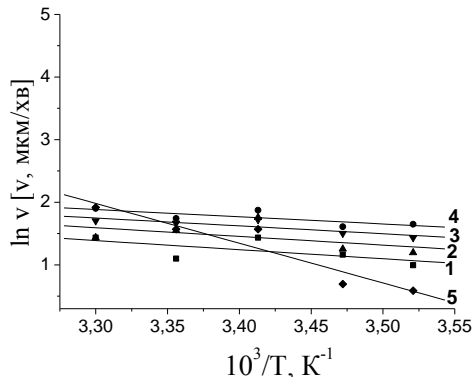
**Рис. 3.** Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3), GaSb – (4), InSb – (5) від швидкості обертання диску ( $T = 292$  K) в розчині складу (об.ч.): 6  $H_2O_2$  + 94 HBr.

InAs (111)A, InAs (Sn), GaSb та InSb екстраполюються в початок координат. Це свідчить про те, що процес розчинення вказаних матеріалів лімітується стадією дифузії. З результатів дослідження температурних залежностей швидкостей

**Таблиця 1**

Уявна енергія активації ( $E_a$ ) та логарифм передекспоненційного множника ( $\ln C_E$ ) процесу розчинення GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb та InSb в розчині  $H_2O_2$ -HBr

Напівпровідник	Склад розчину (об.ч.): 6 $H_2O_2$ + 94 HBr	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$
GaAs	12,1	1,82
InAs (111)A	11,5	1,82
InAs (Sn)	10,5	1,77
GaSb	9,6	1,74
InSb	52,8	3,13



**Рис. 4.** Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) монокристалів GaAs – (1), InAs (111)A – (2), InAs(Sn) – (3), GaSb – (4), InSb – (5) від температури ( $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ ) в розчині складу (об.%):  $6\text{H}_2\text{O}_2 + 94 \text{HBr}$ .

розчинення (рис. 4) розраховані значення уявної енергії активації ( $E_a$ ) (табл. 1). Для напівпровідникових матеріалів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn) та GaSb вони не перевищують 35 кДж/моль, що свідчить про дифузійний механізм процесу їх розчинення [9]. Для InSb значення  $E_a$  складає 52,8 кДж/моль, що суперечить результатам, які були одержані при дослідженні швидкості розчинення від швидкості обертання диску (дифузійне лімітування) і може бути пояснено тим, що в змішаній кінетиці, переважають дифузійні стадії.

Таким чином, проведеними дослідженнями

встановлено, що бромвиділяючі розчини із вмістом 2-20 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в HBr можуть бути використані як основа поліруючих травильних композицій для ХДП монокристалів арсенідів GaAs, InAs (111)A, InAs (Sn), а травники інтервалу 2-10 об.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в HBr – для ХДП монокристалів стибідів GaSb та InSb, оскільки розчинення всіх цих матеріалів в таких розчинах лімітується переважно дифузійними стадіями. Оптимізовано склади поліруючих травників  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr і підібрано технологічні режими для хімічної обробки поверхні монокристалічних пластин вказаних напівпровідників (видалення порушеного шару після шліфування, контрольоване зменшення товщини пластин, фінішне полірування).

## Висновки

В результаті дослідження характеру хімічної взаємодії монокристалів нелегованого та легovanого станом InAs, GaAs, GaSb та InSb з бромвиділяючими травильними композиціями  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr визначено кінетичні закономірності процесу розчинення і встановлено, що розчини з невеликим вмістом  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2-10 об.%) в HBr є найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

- [1] В.А. Перевошиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников. // *Высокочистые вещества*, (2), сс. 5-29 (1995).
- [2] S.N. Chu, С.М. Jodlauk, А.А. Ballman. New dislocation etchant for InP // *J. Electrochem.*, **129** (2), pp. 352-354 (1982).
- [3] P.H.L. Notten, А.А.J.M. Damen. The electrochemistry of InP in  $\text{Br}_2/\text{HBr}$  solutions and its relevance to etching behavior // *Appl. Surf.*, **28** (4), pp. 331-344 (1987).
- [4] О.С. Чернюк, З.Ф. Томашик, В.І. Гриців, В.М. Томашик, В.М. Кашпор. Хімічна взаємодія GaSb та GaAs з травильними композиціями систем  $\text{HNO}_3$ -HBr(HCl)- $\text{H}_2\text{O}$  // *Фізика і хімія твердого тіла.*, **4** (4), сс. 693-699 (2003).
- [5] З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, Н.В. Кусяк. Травильні композиції на основі розчинів  $\text{HNO}_3$ -HBr-розчинник для хімічної обробки поверхні InAs, InAs(Sn), InSb та GaAs // *Оптоелектроника и полупроводниковая техника*. (42), сс. 80-83. (2007).
- [6] З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr // *Неорган. Материалы.*, **38** (5), сс. 535-538, (2002).
- [7] Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик. Рідкофазне травлення антимоніду індію бромвиділяючими розчинами систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr-органічна кислота // *Нові технології.*, **3**(9), сс. 12-16 (2005).
- [8] З.Ф. Томашик, І.А. Шелюк, В.Н. Томашик, І.Б. Стратійчук, А.С. Чернюк. Химко-динамическое полирование монокристаллов GaAs, GaSb, InAs и InSb травителями  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HBr-молочная кислота // *Вопросы химии и химической технологии.*, **5**, сс. 117-120 (2009).
- [9] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. Радио и связь, М. 136 с. (1982).

I.O. Shelyuk<sup>1</sup>, Z.F. Tomashik<sup>1</sup>, V.M. Tomashik<sup>1</sup>, I.B. Stratiychuk<sup>1</sup>, R.O. Denysyuk<sup>2</sup>

## **Chemical Interaction of the GaAs, GaSb, InAs and InSb Single crystals with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr Aqueous Solutions**

<sup>1</sup>*Institute of Semiconductor Physics, NASU, Prospekt Nauki 45, 03028, Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Zhytomyr State University named after Ivan Franko, Zhytomyr, 40, V. Berdichevskaya Str*

Chemical interaction of the GaAs, GaSb, InAs, InAs (Sn) and InSb single crystals with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr aqueous solutions has been investigated. The dependences of its dissolution rate versus etchant composition, stirring and temperature has been determined and limiting stages of the dissolution process has been ascertained. The composition of the polishing etchants and chemical dynamic polishing schedule have been optimized.