

І.В. Левченко, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик, Г.П. Маланич

Вплив зміни концентрації $C_4H_6O_6$ в складі композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7$ - HBr - $C_4H_6O_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування напівпровідників типу $A^{III}B^V$

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, Україна,
м. Київ, пр. Науки, 41, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua*

В роботі наведено результати експериментального визначення впливу вихідної концентрації тартратної кислоти на особливості хімічної взаємодії напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними розчинами $(NH_4)_2Cr_2O_7$ - HBr - $C_4H_6O_6$. Встановлено, що введення $C_4H_6O_6$ знижує загальну швидкість розчинення кристалів, підвищуючи в'язкість травильних композицій, а також покращує поліруючі властивості травильних розчинів. Порівняльний аналіз впливу зміни складу травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7$ - HBr - $C_4H_6O_6$ з різною вихідною концентрацією $C_4H_6O_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування свідчить про те, що застосування 40 %-ної $C_4H_6O_6$, в порівнянні з 27 %-ною, забезпечує якісніше полірування поверхні кристалів.

Ключові слова: хіміко-динамічне полірування, травильні композиції, напівпровідники, тартратна кислота, ефект хелатування.

Стаття поступила до редакції 27.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Зацікавленість дослідників до напівпровідникових матеріалів типу $A^{III}B^V$ пов'язана з їх широким застосуванням. Зокрема, фотоелементи на основі GaAs відносно нечутливі до температури, НВЧ прилади працюють на більш високих рівнях потужності та генерують менше шуму при роботі на високих частотах в порівнянні з кремнієвими. InAs та GaSb використовуються для виготовлення ІЧ детекторів в діапазоні хвиль 1 - 3,8 мкм, а InSb використовується як джерело терагерцового випромінювання. Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ також використовуються для епітаксійного вирощування різних гетероструктур та виробництва фотооптичних матеріалів [1-4].

Дослідження закономірностей та механізму розчинення напівпровідників у рідких активних середовищах є важливою запорукою формування бездефектних і полірованих поверхонь кристалів з необхідними структурними та електрофізичними властивостями.

У багатьох публікаціях приділяється увага хімічним методам обробки поверхні напівпровідників, які є проміжним етапом у процесі виготовлення відповідних приладів. Зокрема, автори

[5] представляють дослідження анізотропного травлення широкого ряду напівпровідників: легованого сульфуром та ферумом InP (100), GaP (100), GaSb (100), InSb (100) та GaAs(100). Встановлено, що розміри мікрорельєфу (періодичність канавок) лінійно корелюють з тривалістю процесу травлення. Спонтанне анізотропне хімічне травлення в сильних кислотах і їх сумішах дозволяє отримувати текстурований мікрорельєф усіх досліджуваних кристалів.

В роботах [6, 7] описано властивості травильних розчинів на основі $K_2Cr_2O_7$. Зокрема, в [6] вказується, що швидкість травлення кристалів InP змінюється в межах 0,1 - 10 мкм/хв, залежно від співвідношення компонентів у розчині. Швидкість травлення зростає зі збільшенням вмісту $K_2Cr_2O_7$, а якість полірованої поверхні при цьому залишається незмінною. Травильні композиції складу $HBr-H_3PO_4-K_2Cr_2O_7$ забезпечують лінійність профілів та гладку поверхню InP.

Іншими не менш популярними травниками є розчини на основі CrO_3 . Як стверджується в роботі [8], регулюючи час процесу травлення та/або температуру травильного розчину на основі $CrO_3:HF:H_2O$ можна контролювати глибину протравленої поверхні GaSb та досягнути високої ефективності селективного травлення.

Традиційно органічні кислоти, зокрема тартратну, додають до складу травильних композицій як комплексоутворювачі або інгібітори. Автори [9] відзначають, що додавання α -гідроксикислот значно покращує стан полірованої поверхні в порівнянні із застосуванням в складі травників лише неорганічних кислот. Хелатуючий ефект органічних кислот сприяє якісному видаленню In з поверхні пластин InP.

Експериментальних даних з опису хімічної взаємодії кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними композиціями складу $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ в науковій літературі нами не виявлено. Тому авторам даної роботи було цікаво на прикладі $C_4H_6O_6$ перевірити твердження щодо впливу α -гідроксикислот на процес хімічного полірування напівпровідників типу $A^{III}B^V$.

Представлена робота присвячена вивченню впливу зміни вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ на параметри хіміко-динамічного полірування (ХДП) напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb, встановленню залежностей швидкості травлення кристалів від складу травильних сумішей, визначенню концентраційних меж поліруючих розчинів, а також встановленню ролі тартратної кислоти в процесі полірування досліджуваних напівпровідників.

I. Методика експерименту

Методика експериментальних досліджень полягала у визначенні фізико-хімічних закономірностей взаємодії напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb з травильними композиціями $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ при застосуванні різної вихідної концентрації тартратної кислоти.

Для експериментальних досліджень використовували напівпровідники *n*-типу: InAs, InSb, GaAs та GaSb, а травильні суміші готували з використанням 26 %-ного $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (чда), 42 %-ної HBr (осч), 27 %-ної та 40 %-ної $C_4H_6O_6$ (тартратна кислота) (чда).

Попередній етап підготовки поверхні напівпровідників включав механічне шліфування та хіміко-механічне полірування. Операцію механічного шліфування здійснювали з використанням водних суспензій абразивних порошоків марок (АСМ 10/7, АСМ 5/3 та АСМ 1/0) в порядку зменшення діаметра зерна абразиву від 10 до 1 мкм. Перед проведенням основного дослідження пластини піддавали хіміко-механічному поліруванню для зменшення деформації кристалів до мінімальних значень. При цьому використовували розроблений в нашій лабораторії універсальний бромидіючий травник.

Для видалення залишків органічних забруднень зразки знежирювали органічним розчинником. Відмиванням кристалів в розчинах поверхнево-активних речовин та декілька разів у дистильованій воді очищували поверхню від механічних забруднень.

Характер впливу зміни вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ на параметри процесу травлення кристалів InAs, InSb, GaAs та GaSb в травильних сумішах

складу $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ вивчали на основі методу ХДП. Експериментальні дослідження проводили таким чином, щоб можна було уникнути досліджень в областях неполіруючих розчинів.

Дослідження ХДП проводились у відтворюваних гідродинамічних умовах при $T = 294 - 298 K$ та швидкості обертання диску $\gamma = 78 \text{ хв}^{-1}$, які забезпечувались завдяки застосуванню методики диску, що обертається. Використання даної методики сприяє постійному надходженню свіжих порцій травника до поверхні кристалів та відведенню продуктів їх взаємодії, а також допомагає визначити кінетичні характеристики процесу розчинення.

Щоб очистити зразки від залишків травильного розчину та продуктів окиснення, відразу після операції ХДП проводили міжопераційне відмивання. Кристали промивали в розчинах $Na_2S_2O_3$, NaOH та великій кількості дистильованої води.

В процесі експерименту визначали швидкість травлення досліджуваних напівпровідників, вимірюючи товщину кристалів до та після операції ХДП за допомогою електронного індикатора TESA DIGICO 400 з точністю $\pm 0,02$ мкм.

Морфологічні особливості отриманої поверхні кристалів після механічної та хімічної обробки досліджували за допомогою мікроскопу МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 та кратністю збільшення $25 \times - 1600 \times$.

II. Результати та їх обговорення

Діапазон досліджень визначали за допомогою методу математичного планування експерименту на симплексі. Таким чином було визначено концентраційний діапазон з наступним вмістом вихідних реагентів (об. %): (2-22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$, (10-98) HBr та (0-80) $C_4H_6O_6$ (рис. 1). На основі отриманих результатів експериментальних досліджень було побудовано діаграми концентраційних залежностей "склад травника – швидкість травлення". Тенденція збільшення швидкості травлення спостерігається в напрямку збагачення розчинів $(NH_4)_2Cr_2O_7$ та HBr. Згідно

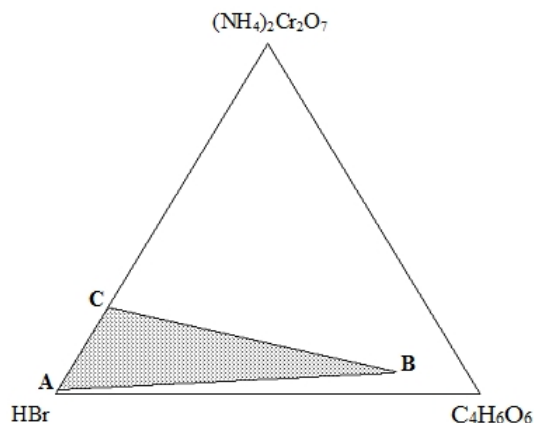


Fig. 1. The composition of the studied etching solutions (in vol. %): (2–22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$: (10–98) HBr : (0–80) $C_4H_6O_6$.

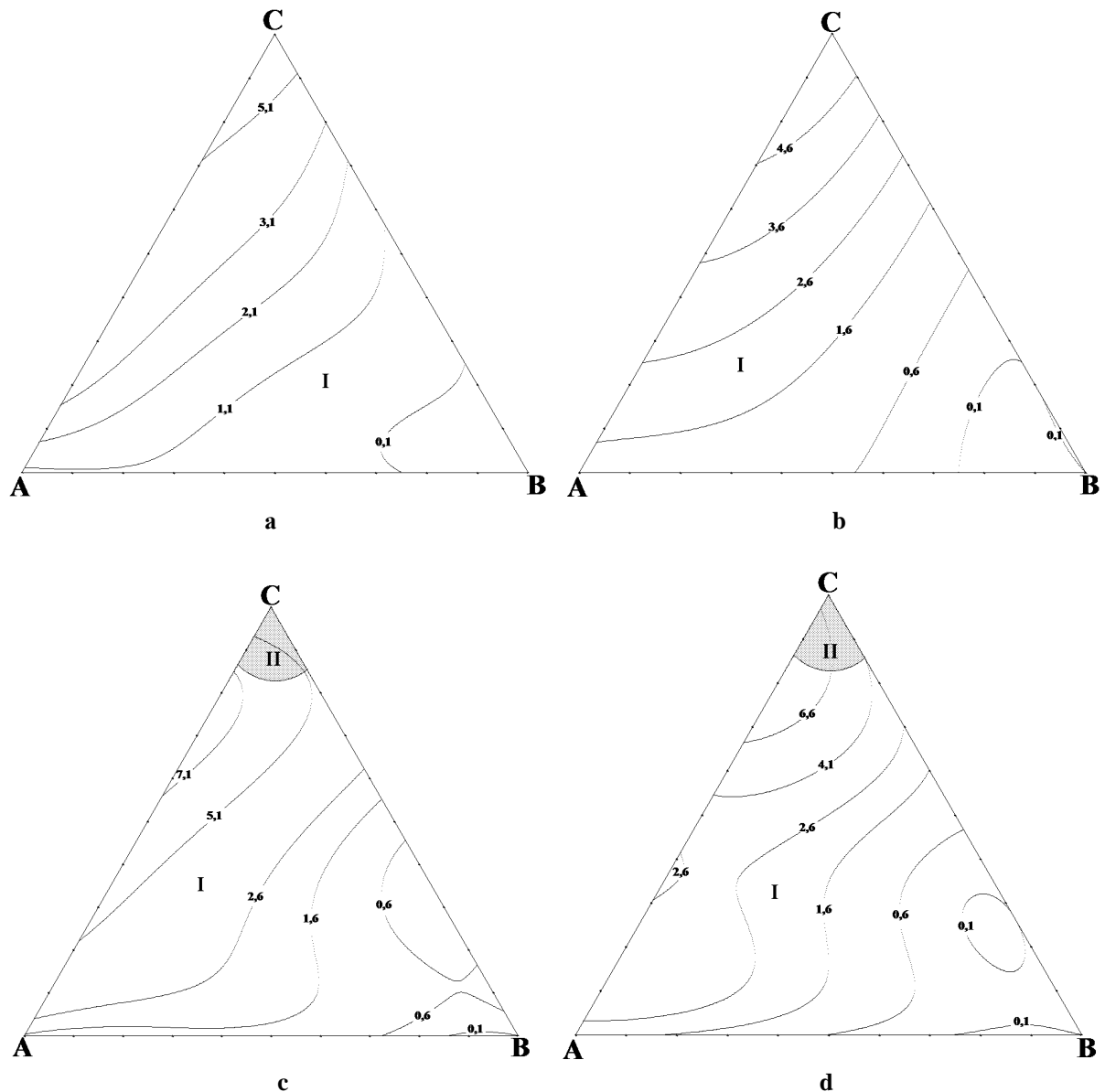


Fig. 2. The concentration dependences of (a) InAs, (b) GaAs, (c) InSb and (d) GaSb etching rates ($\mu\text{m}/\text{min}$) in the solutions $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (27 vol. %): I – polishing region, II – unpolishing region ($T = 294\text{--}296\text{ K}$, $\gamma = 78\text{ rpm}$).

отриманих експериментальних результатів швидкості травлення досягаються максимальних значень при збільшенні вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в складі травильних сумішей. У випадку кристалів InAs та GaAs максимальні значення швидкостей знаходяться в межах 5,6 - 7,5 мкм/хв, а для зразків InSb та GaSb – 7,9 - 8,4 мкм/хв. Для InSb та GaSb максимальна швидкість травлення досягається в точці з 17 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в суміші. Така відмінність може бути пов'язана з утворенням плівки на антимонідах, що обмежує взаємодію зразків з травильним розчином. Ми припускаємо, що подібна тенденція також пов'язана з фізико-хімічними властивостями досліджуваних напівпровідників.

Важливою є також інформація про особливості процесу хелатування іонів металів тартратною кислотою. Механізм взаємодії тартратної кислоти з досліджуваними напівпровідниками можна трактувати наступним чином. В кислому розчині

відбувається іонізація $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Збагачені на електрони, атоми кисню $-\text{COOH}$ та $-\text{OH}$ груп тартратної кислоти хелатують іони In^{3+} , Ga^{3+} в координаційні комплекси та передають протони до кисню продуктів окиснення, таких як гідроксиди (As-OH). Утворені хелатні комплекси добре розчинні в середовищі травника.

В [10] описані різні варіанти можливих комплексів з тартратною кислотою. Але, враховуючи значні розміри та просторове розташування карбоксильних груп та гідроксогруп, ми припускаємо, що найбільш енергетично вигідним буде утворення саме таких комплексів.

Оскільки атоми As збагачені на електрони, вони видаляються у вигляді $\text{As}(\text{OH})_3$ або $(\text{AsO}_4)^{3-}$, а не координаційного комплексу. Атом In має більші розміри в порівнянні з Ga тому тартратна кислота буде повільніше розривати зв'язок In-O, ніж зв'язок Ga-O. З цього слідує, що утворення комплексів між

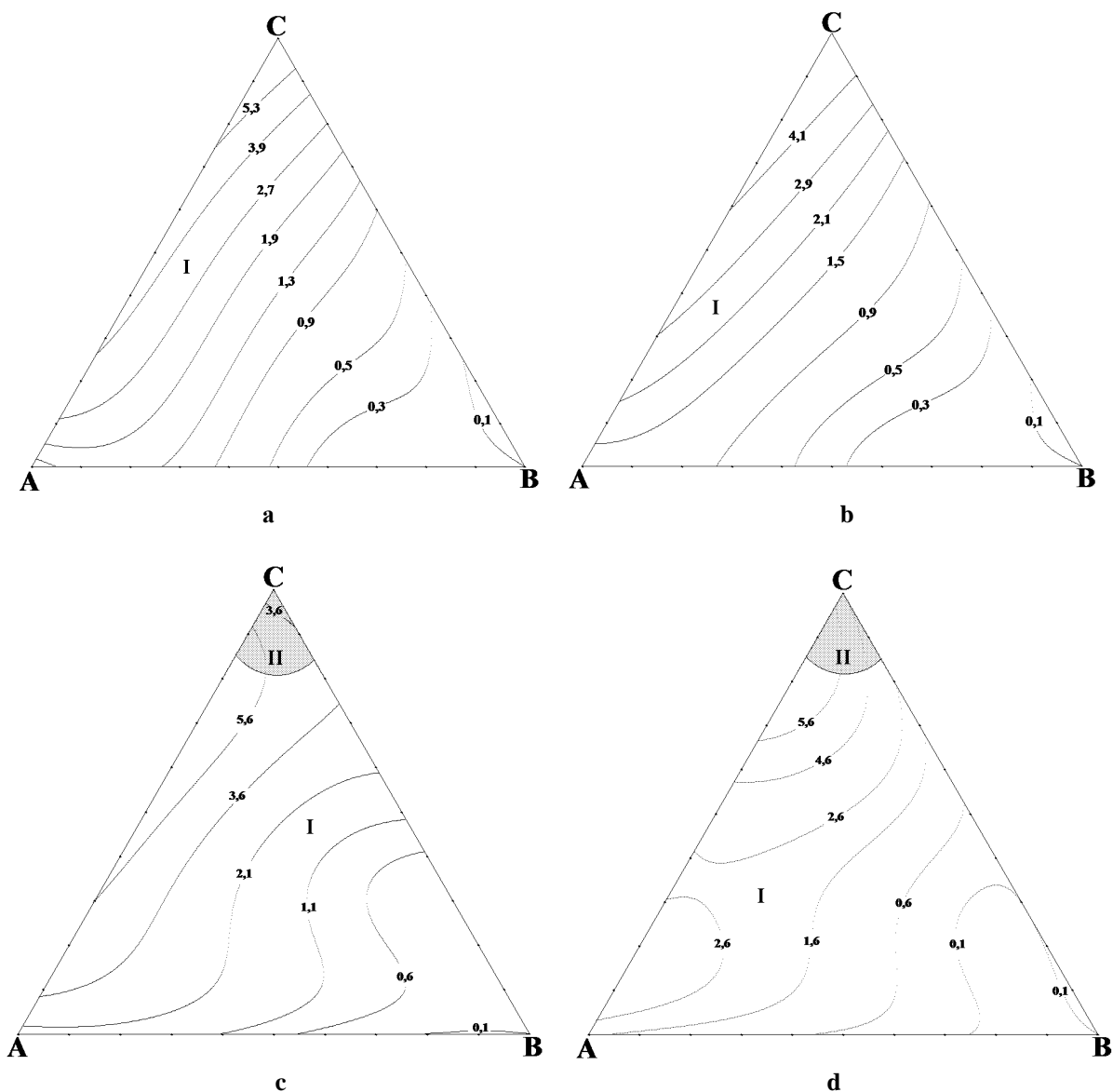


Fig. 3. The concentration dependences of (a) InAs, (b) GaAs, (c) InSb and (d) GaSb (d) etching rates ($\mu\text{m}/\text{min}$) in the etching compositions $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ (40 vol. %): I – polishing region, II – unpolishing region ($T = 294-296\text{ K}$, $\gamma = 78\text{ rpm}$).

індієм та $C_4H_6O_6$ відбуватиметься повільніше [11].

Проведені дослідження показали, що при зменшенні концентрації тартратної кислоти в складі травильних розчинів має місце зменшення загальної швидкості травлення. Така тенденція має більш виражений характер при застосуванні 40 %-ної $C_4H_6O_6$. Однак застосування травильних сумішей, максимально збагачених 27 %-ною та 40 %-ною $C_4H_6O_6$, характеризується незначною різницею мінімальних швидкостей розчинення всіх кристалів які становлять 0,05-0,1 мкм/хв. Причиною подібного впливу на зміну швидкості розчинення напівпровідників InAs, InSb, GaAs та GaSb може бути здатність тартратної кислоти хелатувати іони металів та впливати на зміну в'язкості травильних сумішей. Збільшення в'язкості травильних композицій гальмує процес взаємодії реагентів, що виявляється у зменшенні загальної швидкості травлення.

Таким чином можна стверджувати, що загальна

швидкість реакції зменшується зі збільшенням вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ та її вмісту в складі травильних композицій $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$. Насичення травильного розчину тартратною кислотою різної вихідної концентрації, спричинює стрімкіше зменшення швидкості розчинення кристалів InAs та GaAs в порівнянні з кристалами InSb та GaSb. Аналогічність ходу ізолій на діаграмах Гіббса свідчить про однотипність механізму розчинення напівпровідників.

В процесі експериментальних досліджень обраного концентраційного інтервалу спостерігали два типи морфології поверхні. Отримані результати вказують на наявність областей поліруючих та неполіруючих розчинів.

У випадку кристалів InAs та GaAs застосування як 27 %-ної (рис. 2а, б), так і 40 %-ної $C_4H_6O_6$ (рис. 3а, б) забезпечує формування поліруючих розчинів (область I) в діапазоні (об. %): (2-22) $(NH_4)_2Cr_2O_7$,

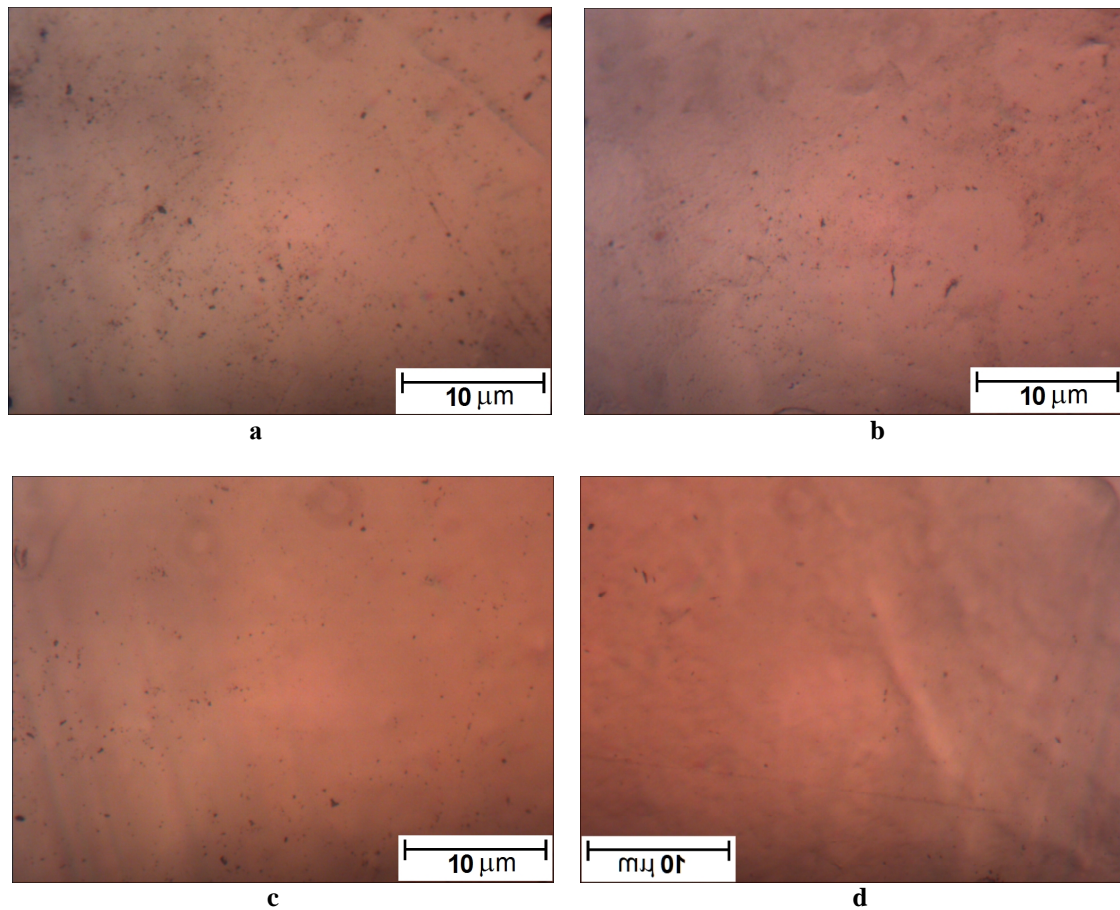


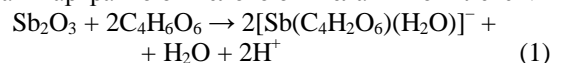
Fig. 4. The surface morphology of (a) InAs, (b) GaAs, (c) InSb and (d) GaSb after chemical-dynamic polishing in the solution (in vol. %) 13 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –27 HBr–60 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ at the using 27 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

(10-98) HBr та (0-80) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. У випадку антимонідів (рис. 2в, г, 3в, г) область I знаходиться в межах (об. %): (2-19) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (10-98) HBr, (0-80) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. В процесі ХДП всіх кристалів в цьому діапазоні концентрацій травильних композицій формується полірована поверхня з дзеркальним блиском. Однак в травильних композиціях складу 19 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –61HBr–20 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та 14 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –66HBr–20 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ при застосуванні 27 %-ної $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на поверхні пластин GaAs та InAs утворюються круглі ямки. При застосуванні розчинів цього ж складу з використанням 40 %-ної тартратної кислоти для GaAs також утворювались ямки. Формування ямок може бути пов'язане з наявністю дефектів у самих кристалах. Детальніша природа їх утворення пояснюється в [12]. Як повідомляють автори, форма ямок залежить від орієнтації ділянок з дислокаціями і регулюється співвідношенням швидкостей розчинення областей біля центрів дислокаційних ямок травлення: перпендикулярно до поверхні, вздовж дислокацій чи перпендикулярно до утвореної під кутом площини до поверхні. Якщо останнє є найповільнішим, утворюються круглі ямки.

Діапазон неполіруючих розчинів (область II) характерний лише для антимонідів і обмежується розчинами складу (об. %): (19-22) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (69-81) HBr та (0-11) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Біла плівка на поверхні утворюється при застосуванні як 27 %-ної, так і 40 %-ної тартратної кислоти.

Ми припускаємо, що причиною часткової пасивації плівкою може бути утворення елементарного Sb або Sb_2O_3 на поверхні досліджуваних зразків. Варто враховувати той факт, що крім оксидів, антимоніди здатні самі продукувати утворення вільного стибію [13]. Однак, при регулярному додаванні свіжих порцій травильного розчину зменшується інтенсивність його виділення.

Також, як вказано в [14], іони Sb^{3+} можуть бути зв'язані тартратною кислотою в хелатні комплекси:



Відсутність плівок на кристалах InAs та GaAs можна пояснити тим, що при їх взаємодії з травником утворюється розчинний у воді As_2O_3 .

Після висушування зразків у потоці сухого повітря утворена плівка легко видаляється фільтрувальним папером. При цьому поверхня кристалів залишалась матовою з тьмяним блиском.

Відсутність відмінностей у розташуванні поліруючих та неполіруючих областей при застосуванні різної вихідної концентрації органічного компонента свідчить про те, що $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ не відіграє вирішальної ролі у формуванні поліруючих властивостей травильних розчинів. Оскільки для напівпровідників InAs та GaAs поліруючими являються всі травильні розчини, можна припустити, що ця властивість пов'язана з фізико-хімічними характеристиками досліджуваних

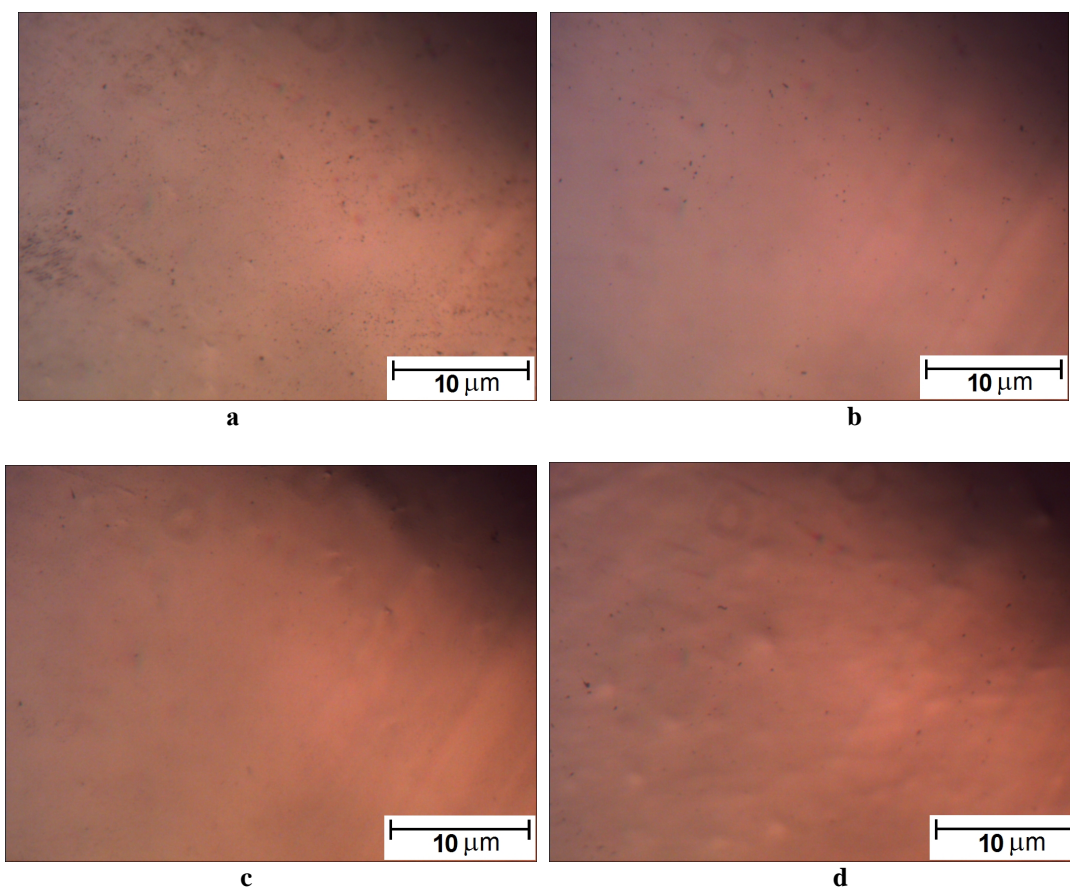


Fig. 5. The surface microstructure of (a) InAs, (b) GaAs, (c) InSb and (d) GaSb after chemical-dynamic polishing in the solution (in vol. %) 13 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ –27 HBr–60 $C_4H_6O_6$ at the using 40 % $C_4H_6O_6$.

матеріалів. При взаємодії арсенідів з травильними композиціями утворюються розчинні у воді продукти реакції: $GaBr_3$, $InBr_3$, тартрати та As_2O_3 .

Ситуація буде дещо іншою у випадку взаємодії антимонідів з травильними розчинами. При зменшенні вмісту $C_4H_6O_6$ збільшується ймовірність утворення нерозчинних форм Sb. Відсутність органічної кислоти та збільшення вмісту $(NH_4)_2Cr_2O_7$ до максимального значення (22 об. %) в складі розчинів також може спричинити утворення активного компоненту – вільного бром – в недостатній кількості для зв'язування іонів Ga^{3+} та In^{3+} , оскільки він витратиться на зв'язування іонів Cr^{3+} .

Аналіз результатів металографічного аналізу свідчить про те, що застосування 40 %-ної тартратної кислоти (рис. 4) забезпечує більш якісну морфологію поверхні досліджуваних кристалів, ніж при застосуванні 27 %-ної $C_4H_6O_6$ (рис. 5). Тому можна стверджувати, що збільшення вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ сприяє ефективнішому поліруванню поверхні пластин InAs, InSb, GaAs та GaSb та її очищенню від продуктів реакції.

Висновки

Встановлено, що застосування 40 %-ної $C_4H_6O_6$ (в порівнянні з 27 %-ною) у складі травильних

розчинів $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ зменшує загальну швидкість розчинення кристалів та покращує поліруючі властивості травильних композицій. Однак тартратна кислота є лише хелатуючим агентом, що перетворює продукти взаємодії травника з кристалами в розчинні форми. Визначено межі поліруючих (область I) та неполіруючих розчинів (область II), на розмір та розташування яких зміна вихідної концентрації $C_4H_6O_6$ не має впливу. Виявлено, що хіміко-динамічне полірування травильними композиціями на основі $(NH_4)_2Cr_2O_7-HBr-C_4H_6O_6$ з використанням 40 %-ної $C_4H_6O_6$ забезпечує більш якісну обробку приповерхневих шарів напівпровідникових пластин InAs, InSb, GaAs та GaSb, в порівнянні з 27 %-ною.

Левченко І.В. – аспірант;

Стратійчук І.Б. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Томашук В.М. - доктор хімічних наук, професор, вчений секретар;

Маланч Г.П. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

- [1] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8357> від 17.07.2016.
- [2] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8355> від 17.07.2016.
- [3] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8356> від 17.07.2016.
- [4] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8349> від 17.07.2016.
- [5] J.-G. Banuelos, E.V. Basiuk and J.-M. Saniger-Blesa, *Rev. Mex. Fris.* 49(4), 310 (2003).
- [6] S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state science and technology* 129(3), 609 (1982).
- [7] R. Srnanek, M. I. Gomati, I. Novotny, D. Pudis, *Journal of Crystal Growth.* 179, 320 (1997).
- [8] D. Sanchez, L. Cerutti and E. Tournie, *Semicond. Sci. Technol.* 27, 085011 (2012).
- [9] P. Bandaru, *Mat. Res. Soc. Proc.* 782, A13.5.1 (2004).
- [10] В.Ю. Иванова, В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, Ю.И. Сальников, Л.И. Нигмадзянова, Л.А. Альметкина, *Вестник ОГУ* 5, 4 (2006).
- [11] P. Mancheno-Posso and A. J. Muscat, *Solid State Phenomena* 219, 52 (2015).
- [12] Sh. O. Eminov, Kh. D. Jalilov, and E. A. Mamedov, *Inorganic Materials* 47(4), 340 (2011).
- [13] F. M. Mohammedy, M. J. Deen, *J Mater Sci: Mater Electron* 20, 1039 (2009).
- [14] R. Srnanek, M. El. Gomati, I. Novotny, D. Pudis, *Journal of Crystal Growth.* 179, 320 (1997).

I.V. Levchenko, I.B. Stratiychuk, V.M. Tomashyk, G.P. Malanych

Influence of the $C_4H_6O_6$ Concentration in the $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr- $C_4H_6O_6$ Composition on the Chemical-Dynamic Polishing of the III-V Semiconductors

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 41 Nauki Ave., Kyiv, 03028, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua

The paper presents the results of experimental determination of the influence of the initial concentration of tartaric acid on the features of the chemical interaction of InAs, InSb, GaAs and GaSb with $(NH_4)_2Cr_2O_7$ -HBr- $C_4H_6O_6$ etching solutions. It was established that $C_4H_6O_6$ decreases the general crystals dissolution rate because it increases the etching compositions viscosity, and also enhances the polishing properties of the etching solutions. The comparative analysis of the etching mixtures composition changes influence demonstrates that the using of 40 % $C_4H_6O_6$, in comparison with 27 %, provides the higher quality polishing of the crystals surface.

Keywords: chemical-dynamic polishing, etching compositions, semiconductors, tartaric acid, chelation effect.