

УДК 621.794.4:546.47/49'24

З.Ф. Томашик ^а, І.О. Шелюк ^б, М.В. Чайка ^в, В.М. Томашик ^а**ХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ МОНОКРИСТАЛІВ GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb ТА InSb У ТРАВІЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЯХ H₂O₂–HBr–ТАРТРАТНА КИСЛОТА**^а Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ, Україна^б Житомирський базовий фармацевтичний коледж, м. Житомир, Україна^в Житомирський державний університет імені Івана Франка, м. Житомир, Україна

У відтворюваних гідродинамічних умовах вперше досліджено процес хімічного розчинення монокристалів GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb та InSb у водних розчинах H₂O₂–HBr–тарtratна кислота. Побудовано діаграми «склад травника–швидкість травлення», визначено концентраційні межі ділянок поліруючих, селективних і неполіруючих розчинів. Виявлено, що зі збільшенням вмісту тарtratної кислоти у складі травників швидкість розчинення напівпровідників зменшується. Встановлено суттєву різницю в характері хімічного розчинення арсенідів і стибідів галію і індію. Показано вплив легування на процеси хімічного травлення напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V. Встановлено залежності швидкості травлення від швидкості перемішування і температури травників та визначені лімітуючі стадії процесу розчинення. Досліджено стан поверхні монокристалів після хімічного оброблення методами металографічного і профілометричного аналізів. Оптимізовано склади поліруючих травників та режими проведення процесу хіміко-динамічного полірування і селективного травлення цих матеріалів.

Ключові слова: хімічне розчинення, напівпровідник, монокристал, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування, селективний травник.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-163-171

Вступ

Напівпровідникові матеріали типу A^{III}B^V, зокрема монокристали InAs, InSb, GaAs та GaSb, є перспективним матеріалом для виготовлення лазерів, інтегральних мікросхем, оптоелектронних приладів, лавинних фотодіодів, фотоприймачів для ІЧ-ділянки спектра, транзисторів, сонячних батарей, тощо [1,2]. Для одержання полірованої поверхні напівпровідників типу A^{III}B^V часто використовують бромвмісні суміші, зокрема, розчини Br₂ в CH₃OH, C₂H₅OH, ДМФА або в HBr [3]. Суттєвим недоліком таких травників є нестабільність, велика швидкість зняття матеріалу та токсичність їх компонентів [3], що спонукає вести пошук нових, менш токсичних та більш технологічних травильних композицій з низькими швидкостями розчинення цих сполук.

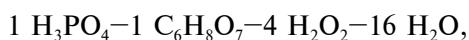
Так, у роботі [4] у відтворюваних гідродинамічних умовах досліджували хімічну взаємодію поверхні кристалів InSb (111) з розчинами

Br₂ в HBr та H₃PO₄–H₂O₂–C₆H₈O₇. На думку авторів, активними компонентами травників виступають Br₂ і H₂O₂, використовують як окисники, а цитратна кислота та Br⁻ (для розчинів бром у HBr) виступають комплексоутворювачами, які сприяють розчиненню Sb. Встановлено [4], що оксиди, які утворюються після хімічної взаємодії цих кристалів з розчинами H₃PO₄–H₂O₂–C₆H₈O₇, не впливають на кінетику процесу травлення, на відміну від продуктів окислення, отриманих після розчинення в бромвмісних травниках (Br₂ в HBr). Крім того, хімічне полірування розчинами на основі H₂O₂ не змінює початкову плоскопаралельність поверхні, в той час як бромвмісні розчини сприяють утворенню кластерів та інших нерівностей на поверхні InSb(111).

Автори [5] зазначають недоліки використання у складі травників таких сильних окисників, як H₂O₂ та HNO₃ та стверджують, що при їх взаємодії з поверхнею напівпровідників типу A^{III}Sb, в порівнянні з A^{III}As, утворюються нероз-

чинні оксиди Sb_2O_3 та Sb_2O_5 . Для формування гладкої полірованої поверхні монокристалів і переведення в розчинну форму продуктів взаємодії до травильних композицій рекомендують додавати комплексоутворювач: тартратну, цитратну або лактатну кислоти [6,7].

Для одержання оптимальних параметрів мезапрофілю та вольт-амперних характеристик GaSb автори роботи [8] пропонують використовувати суміш (в мол. част.)



оскільки вона не призводить до перетравлення бічних стінок кристалу. Параметри розчинення сторін (111)A та (111)B InSb в травнику складу $14 \text{ H}_2\text{O}_2 - 1 \text{ HF} - 20 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ надано в роботі [6]. Встановлено, що після розчинення на стороні (111)A утворюються круглі ямки травлення, а їх глибина збільшується зі збільшенням часу травлення. На стороні (111)B одержується гладка дзеркальна поверхня, проте відзначається таке явище, як «завальцьовування країв». Доведено [6], що гідродинамічні умови та відносно висока в'язкість тартратної кислоти покращують полірувальні властивості цих розчинів.

Автори [9] стверджують, що процес хімічного розчинення поверхні монокристалів GaSb в травниках $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ визначається властивостями Ga, а не Sb. Оскільки, внаслідок взаємодії компонентів травника з поверхнею на ній може утворюватись пасивуюча оксидна плівка, то до складу розчинів необхідно вводити комплексоутворювач, який буде переводити продукти окиснення в розчинні форми. В роботі [10] при дослідженні процесу розчинення (100) GaAs у травильному розчині



для таких цілей обрано тартратну кислоту. Тартратна кислота в цій суміші виконує роль хелату та утворює розчинні комплекси з Ga. Встановлено [10], що збагачені на електрони атоми кисню, які містяться в карбоксильній ($-\text{COOH}$) та гідроксильній ($-\text{OH}$) групах кислоти зв'язують іони Ga^{3+} в розчинні комплекси та переносять протони до кисню, який утворює з арсеном розчинні сполуки $\text{As}(\text{OH})_3$ або (AsO_4^{3-}) .

Бромвиділяючі розчини, в яких вільний бром виділяється при взаємодії вихідних компонентів травників, є більш практичними для хімічної обробки напівпровідників, причому особливо перспективними серед них є суміші

на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$. Раніше нами показано [11,12], що для хімічного травлення поверхні монокристалів GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb та InSb можна використовувати розчини $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr}$, що містять 2–10 об.% H_2O_2 . Швидкість розчинення цих матеріалів в них становить $\approx 1,5 - 13$ мкм/хв [12], що дає змогу контролювати зняття тонкого шару матеріалу. Одним з найбільш ефективних комплексоутворювачів у складі травників є тартратна кислота [6,7,10], адже її додавання призводить до підвищення в'язкості розчинів, що сприяє зменшенню загальної швидкості реакції, а досить високі значення її констант іонізації сприяють кращій розчинності продуктів реакції, які утворюються внаслідок хімічної взаємодії. Керуючись цими факторами, виявляється доцільним з практичної точки зору дослідити вплив тартратної кислоти на полірувальні властивості травильних композицій $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Метою даної роботи є дослідження закономірностей хімічного розчинення нелегованих та легованих монокристалів GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb і InSb у бромвиділяючих травильних композиціях $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HBr} - \text{тартратна кислота}$, встановлення меж існування полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів, визначення лімітуючих стадій процесу розчинення, вивчення морфології поверхні зразків після травлення та оптимізація складів травників і режимів хіміко-динамічного полірування та селективного травлення цих матеріалів.

Методика експерименту

Експериментальні дослідження здійснювали на монокристалічних пластинах різної орієнтації наступних нелегованих та легованих напівпровідників:

- GaAs – n-типу, орієнтація (100), нелегований;
- GaSb – напівпровідникової чистоти, неорієнтований, нелегований;
- InAs – n-типу, орієнтація (100), нелегований;
- InAs (Sn) – $n=2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\mu=2,6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, орієнтація (111), легований оловом;
- InSb – n-типу, орієнтація (211), нелегований.

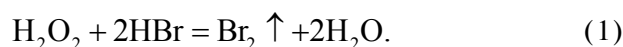
Зразки площею $0,5 - 0,6 \text{ см}^2$ і товщиною $2,0 - 2,5 \text{ мм}$ вирізали з монокристалічних злитків. Перед проведенням експерименту пластини попередньо шліфували абразивними порошками, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву. Далі їх наклеювали неробочою стороною на кварцові підкладки, після чого видаляли з

робочої поверхні 100–150 мкм порушеного під час механічного оброблення шару спочатку універсальним для напівпровідникових сполук типу A^{III}B^V травником (об.ч.):



а потім травником того ж складу, в якому проводили подальші дослідження.

Закономірності хімічного травлення GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb і InSb у водних розчинах H₂O₂–HBr–C₄H₆O₆ вивчали на установці для ХДП з використанням методу диску, що обертається [13], при швидкості обертання диска $g=26-120 \text{ хв}^{-1}$ та температури $T=285-305 \text{ К}$. Вихідними речовинами для приготування травильних сумішей були: 40% HBr (ос.ч), 35% водний розчин H₂O₂ “х.ч.” та 27%-вий розчин C₄H₆O₆ “ч.д.а.”. Травильні композиції готували безпосередньо перед застосуванням, дотримуючись порядку змішування компонентів та охолоджували колбу з травильною сумішшю водою з льодом для уникнення її перегрівання. Травники витримували 120 хв для встановлення в розчині хімічної рівноваги та припинення газовиділення, що проходить внаслідок реакції між вихідними компонентами:



Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини монокристалу до і після травлення за допомогою годинникового індикатора 1-МИГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. Одночасно розчиняли 2–5 зразків, які були закріплені у фторопластовий тримач та утримувались в ньому зовнішнім широким кільцем. Це сприяло тому, що всі зразки знаходились в одній площині, рівномірно стравлювались та уникали турбулентних потоків травника. Мікроструктуру поверхні після травлення досліджували за допомогою мікроскопу ZEISS JENATECH-INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×, а шорсткість вимірювали на профілографі DEKTAK 3030 AUTO II, який дозволяє визначати мікронерівності, що знаходяться в межах висот від 100 мкм до 50 Å.

Теоретична частина

У бромвиділяючих травниках під час хімічної взаємодії вихідних компонентів – HBr та окисників (HNO₃, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, тощо), виділяється бром, який при надлишку бромидної кислоти практично повністю зв'язується з HBr в розчині, оскільки мають місце наступні ре-

акції:



Утворені травильні суміші схожі за своїми властивостями і складом на розчини Br₂ в HBr [11]. Вони є добрими розчинниками продуктів реакції, що утворюються при взаємодії активних компонентів травника з поверхнею напівпровідників.

Згідно з наведеною реакцією (1) та з врахуванням концентрацій і густин (d) вихідних речовин (для 35% H₂O₂ значення $d=1,133 \text{ г/см}^3$, а для 40% HBr – $d=1,377 \text{ г/см}^3$ [14]) нами виконано теоретичний розрахунок вмісту Br₂ в HBr, утвореного у цих розчинах (рис. 1). Виявлено, що хімічна взаємодія за реакцією (1) між вихідними компонентами використаних нами концентрацій протікає практично повністю, якщо вміст H₂O₂ у суміші складає 22,5 об.%. При меншому вмісті H₂O₂, тобто при надлишку HBr, бром, який виділяється в процесі взаємодії, зв'язується з HBr у розчині практично повністю (згідно з реакціями (2), (3)) [3]. В залежності від величини співвідношення [H₂O₂]/[HBr] утворений Br₂ може або розчинятися в надлишку HBr, формуючи травильні композиції, подібні за своїми властивостями і складом до розчинів Br₂–HBr, або співіснувати у вільному стані у вигляді олійних осадів разом з надлишком H₂O₂.

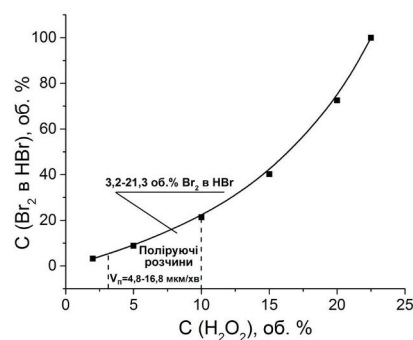


Рис. 1. Концентраційна залежність вмісту Br₂ в HBr, утвореного у розчинах H₂O₂–HBr (T=291 K)

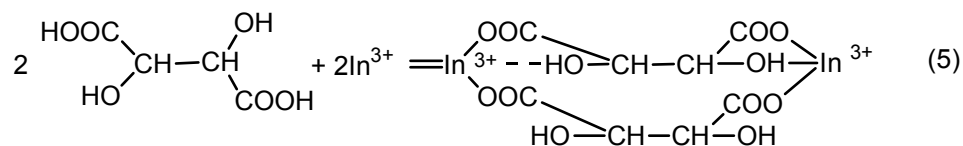
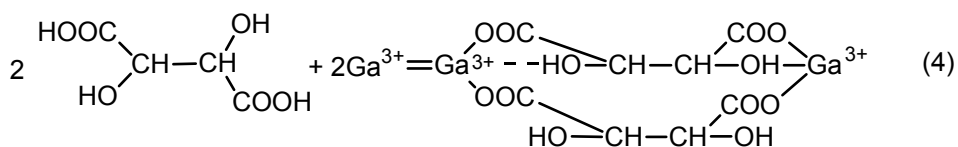
В роботі [12] досліджено характер хімічної взаємодії монокристалів нелегованого та легovanого станумом InAs, а також нелегованих GaAs і GaSb в бромвиділяючих травниках H₂O₂–HBr та визначено кінетичні закономірності процесу розчинення. Встановлено [12], що полірувальні

властивості розчинів проявляються в сумішах з невеликим вмістом H_2O_2 (2–10 об.%) в HBr . За нашими теоретичними розрахунками таке співвідношення відповідає розчинам складу 3,2–21,3 об.% Br_2 в HBr .

Важливим етапом процесу розчинення є переведення в розчинні форми продуктів взаємодії травника з поверхнею напівпровідників. При введенні в травильні суміші органічних кислот відбувається розчинення продуктів реакції окиснення шляхом утворення добре розчинних комплексних сполук, що сприяє покращенню якості полірованої поверхні пластин. Такі характеристики органічних кислот, як константа іонізації та розчинність у воді, зумовлюють кислотність травника, а динамічна в'язкість і діелектрична проникність впливають на іонну силу розчину, ступінь гідролізу, дисоціацію, швидкість дифузії компонентів та продуктів реакції в процесі хімічного розчинення поверхні напівпровідників [3]. Введення до складу травників органічної кислоти дозволяє частково регулювати процес взаємодії H_2O_2 і HBr , сприяє розчиненню токсичного Br_2 , який виділяється, переводячи в розчинну форму продукти взаємодії та призводить до зменшення швидкості розчинення напівпровідникового матеріалу.

Тартратна кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) значно покращує полірувальні властивості травильних композицій внаслідок пригнічення гідролізу продуктів реакції. Досить високі значення її констант іонізації ($K=9,12 \cdot 10^{-4}$ та $4,27 \cdot 10^{-5}$ [14]) зумовлюють більшу розчинність продуктів реакції, які утворюються внаслідок хімічного травлення. Завдяки цьому тартратна кислота перешкоджає осадженню продуктів реакції на поверхні кристалу, тому її і вводять до складу травників для хімічного полірування поверхні напівпровідників.

При взаємодії $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з іонами Ga^{3+} та In^{3+} можливе утворення розчинних комплексних сполук, одну з найпростіших моделей такої ймовірної утвореної сполуки, можна надати наступними хімічними рівняннями (4), (5).



Іони Ga^{3+} та In^{3+} утворюють з атомами кисню гідроксильних груп різних молекул кислоти донорно-акцепторні зв'язки, які формуються за рахунок вільних електронних пар атомів кисню, а з карбоксильними групами різних молекул утворюються іонні зв'язки.

Результати експерименту та їх обговорення

Для встановлення ролі тартратної кислоти в процесі розчинення та створення нових травильних композицій досліджено основні закономірності процесу хімічного розчинення монокристалів GaAs , InAs , $\text{InAs}(\text{Sn})$, GaSb та InSb у водних розчинах H_2O_2 – HBr –тартратна кислота в концентраційному інтервалі, обмеженому трикутником АВС при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HBr : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах А, В, С, відповідно: А – 2:98:0; В – 10:30:60; С – 10:90:0. За результатами проведених експериментальних досліджень з використанням математичного планування експерименту на симплексі при $T=290$ – 291 К та швидкості обертання диску $\gamma=86$ хв^{-1} побудовано діаграми «склад травника–швидкість травлення» та встановлено межі існування полірувальних, селективних і не полірувальних розчинів.

Слід відмітити, що швидкість розчинення GaAs , $\text{InAs}(100)$, $\text{InAs}(\text{Sn})$, GaSb та InSb зменшується при збільшенні вмісту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в складі травильної композиції (рис. 2, а–д). Виявлено, що збагачені на $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ травники формують на полірованій поверхні GaAs , $\text{InAs}(100)$ та $\text{InAs}(\text{Sn})$ ямки травлення круглої форми, а на поверхні GaSb та InSb утворюється біла плівка. Максимальна швидкість розчинення спостерігається в розчинах, збагачених гідроген пероксидом (кут С), що ймовірно, обумовлено виділенням більшої кількості бромиду, а мінімальна швидкість відповідає розчинам, розведеним тартратною кислотою (кут В діаграми Гіббса). При цьому швидкість травлення змінюється в межах 1,2–7,7 мкм/хв для GaAs , 1,8–9 мкм/хв для $\text{InAs}(100)$, 3,2–9 мкм/хв для $\text{InAs}(\text{Sn})$, 1,5–10 мкм/хв для GaSb та 2–12,7 мкм/хв для InSb . Виявлено (рис. 2, а,б,в,г), що більшу частину ($\approx 80\%$) досліджуваного концентраційного інтервалу при

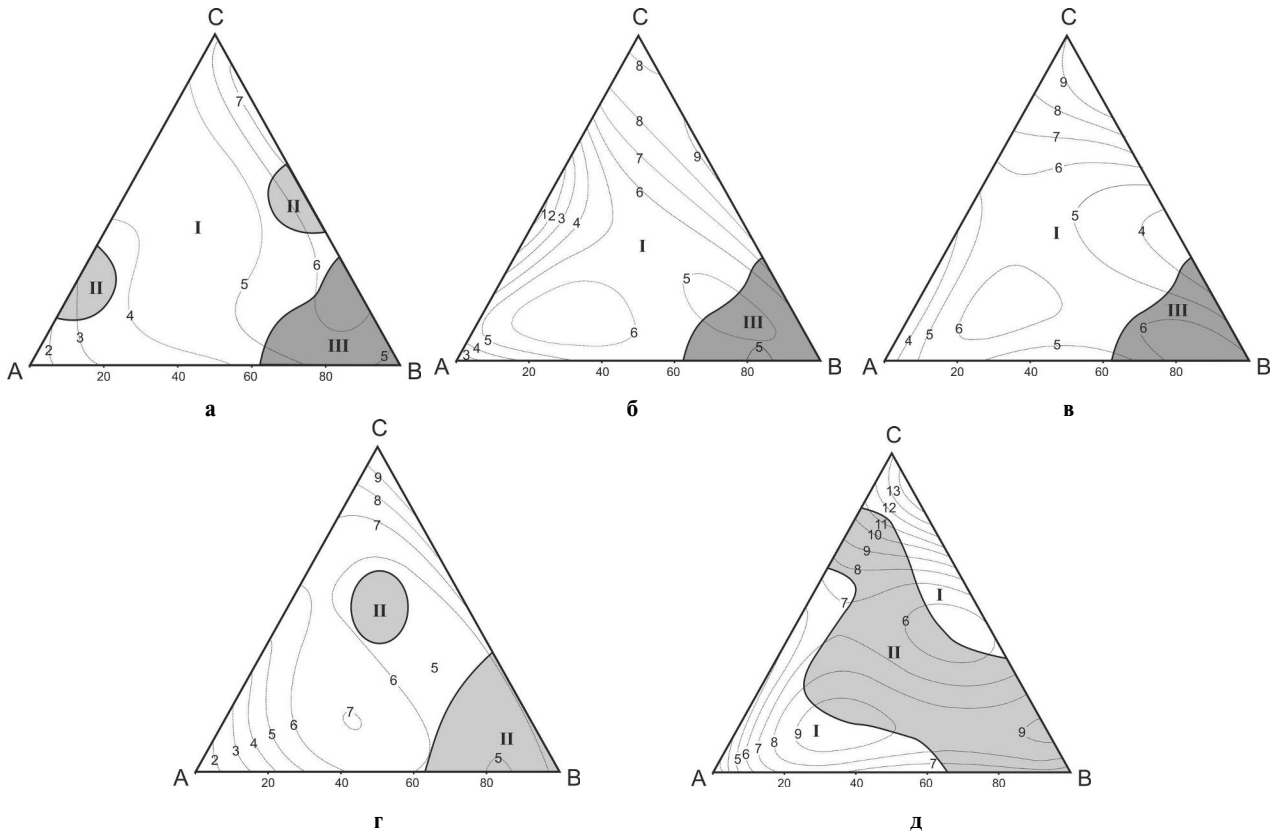


Рис. 2. Концентраційні залежності ($T=290-291$ К, $\gamma=86$ хв⁻¹) швидкості розчинення (мкм/хв) GaAs (а), InAs (100) (б), InAs (Sn) (в), GaSb (г) та InSb (д) при об'ємному співвідношенні $H_2O_2:HBr:C_4H_6O_6$ у вершинах А, В, С, відповідно: А – 2:98:0; В – 10:30:60; С – 10:90:0 (I – полірувальні, II – неполірувальні, III – селективні розчини)

хімічному травленні монокристалів GaAs, InAs (100), InAs (Sn) та GaSb займають полірувальні травильні композиції (ділянка I), які обмежені співвідношенням компонентів (об.%): (2–10) H_2O_2 :(54–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$. Для InSb ділянка полірувальних розчинів (ділянка I) формується в двох концентраційних інтервалах (об.%): (2–7) H_2O_2 :(57–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$ та (9–10) H_2O_2 :(52–91) HBr :(0–38) $C_4H_6O_6$.

Виявлено, що визначальне значення в характері хімічного травлення досліджуваних матеріалів має розчинення їх аніонної підґратки, що відображається на розташуванні ізоліній швидкостей розчинення та ділянок полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів. Так, розміри ділянок селективних травників (кут В, ділянка III, рис. 2,а,б,в) однакові для GaAs, InAs (100), InAs (Sn), вони займають $\approx 15\%$ від всього досліджуваного концентраційного інтервалу та мають границі (об.%): (7–10) H_2O_2 :(30–54) HBr :(39–60) $C_4H_6O_6$. В цих сумішах при швидкості розчинення 4–6 мкм/хв на полірованій поверхні вказаних монокристалів формуються фігури травлення у вигляді ямок

круглої форми. Помічено, що легування індій арсеніду оловом приводить до невеликого збільшення швидкостей розчинення, але при цьому не впливає на розмір ділянок полірувальних і селективних травників $H_2O_2-HBr-C_4H_6O_6$ та характер його хімічного травлення (рис. 2,б, 2,в). На рис. 3 наведено мікроструктуру поверхні InAs (100) та InAs (Sn) після обробки розчином складу (об.%): 10 H_2O_2 :45 HBr :45 $C_4H_6O_6$. Для GaSb та InSb характерно зменшення інтервалу полірувальних розчинів та збільшення розмірів ділянок неполірувальних сумішей на відповідних діаграмах порівняно із арсенідами (рис. 2,г, 2,д), а селективне травлення цих монокристалів у досліджуваних травниках не відбувається взагалі.

Для дослідження процесів, які протікають під час розчинення GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb, проведено кінетичні дослідження і побудовано залежності швидкості їх розчинення від швидкості обертання диска в координатах v^{-1} , $\gamma^{-1/2}$ в інтервалі $\gamma=26-120$ хв⁻¹ при $T=290$ К та від температури травника в координатах $\ln v$, $1/T$ в інтервалі $T=285-305$ К при $\gamma=86$ хв⁻¹ в

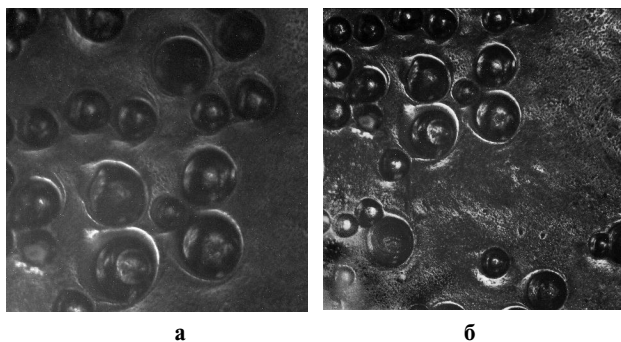


Рис. 3. Мікроструктура поверхні InAs (100) (а) та InAs (Sn) (б) після травлення в розчині складу (об.%) : 10 H₂O₂+45 HBr+45 C₄H₆O₆

полірувальному розчині складу(об.%) : 10 H₂O₂+75 HBr+15 C₄H₆O₆.

Як видно з рис. 4, процес розчинення поверхні монокристалів GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb у всіх випадках лімітується дифузійними стадіями, оскільки відповідні прямі можна екстраполювати в початок координат.

З результатів досліджень температурних залежностей швидкості травлення (рис. 5) розраховано величину уявної енергії активації про-

цесу розчинення поверхні GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb (табл. 1). Отримані результати підтверджують висновок про його лімітування дифузійними стадіями, оскільки, як видно з табл. 1, розраховані значення E_a перебувають в межах 7,2–23,7 кДж/моль, тобто не перевищують 30 кДж/моль, що є граничною величиною [13].

Склади правильних композицій та технологічні режими формування полірованої поверхні монокристалів GaAs, InAs (100), InAs(Sn), GaSb та InSb наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненційного множника (ln C_E) процесу розчинення GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb в полірувальному розчині (об.%) : 10 H₂O₂+75 HBr+15 C₄H₆O₆

Напівпровідник	E _a , кДж/моль	ln C _E
GaAs	7,2±0,1	1,6±0,1
InAs (100)	15,9±0,2	2,2±0,6
InAs (Sn)	7,9±0,6	1,7±0,1
GaSb	23,7±0,1	2,5±0,3
InSb	18,1±0,2	2,3±0,6

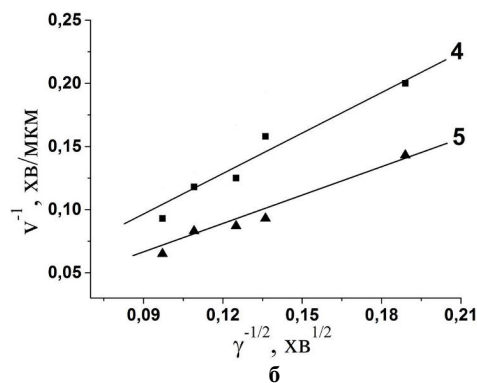
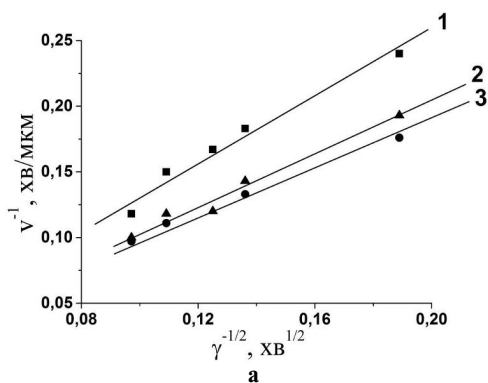


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) арсенідів (а) – GaAs (1), InAs (100) (2), InAs (Sn) (3) та стибідів (б) – GaSb (4), InSb (5) від швидкості обертання диску (T=290 К) в розчині, що містить (об.%) : 10 H₂O₂+75 HBr+15 C₄H₆O₆

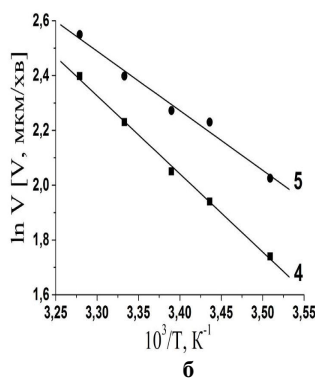
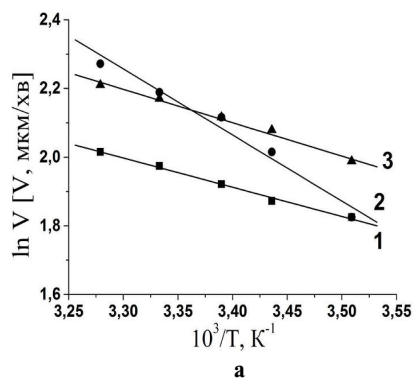


Рис. 5. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) арсенідів (а) – GaAs (1), InAs (100) (2), InAs(Sn) (3) та стибідів (б) – GaSb (4), InSb (5) від температури (γ=86 хв⁻¹) в розчині, що містить (об.%) : 10 H₂O₂+75 HBr+15 C₄H₆O₆

Таблиця 2

Склади полірувальних травильних композицій H_2O_2 – HBr –тартратна кислота для монокристалів GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb ($T=290$ – 291 K, $\gamma=86$ хв⁻¹)

Напівпровідник	Склад травника (об.%)	Швидкість травлення, мкм/хв
GaAs	(2–10) H_2O_2 :(54–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$	1,2–7,7
InAs (100)	(2–10) H_2O_2 :(54–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$	1,8–9,0
InAs (Sn)	(2–10) H_2O_2 :(54–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$	3,2–9,0
GaSb	(2–10) H_2O_2 :(54–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$	1,5–10,0
InSb	(2–7) H_2O_2 :(57–98) HBr :(0–36) $C_4H_6O_6$	2,0–12,7
	(9–10) H_2O_2 :(52–91) HBr :(0–38) $C_4H_6O_6$	

За результатами досліджень оптимізовано склади повільних полірувальних композицій H_2O_2 – HBr – $C_4H_6O_6$ для обробки поверхні напівпровідникових монокристалів GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb зі швидкістю ХДП в межах 2–13 мкм/хв. Результати профілометричного аналізу поверхні цих напівпровідників після ХДП полірувальними сумішами підтверджують високу якість полірованої поверхні, оскільки параметри її шорсткості (R_a) перебувають в межах 10–20 нм.

За розробленою нами методикою після закінчення процесу хіміко-динамічного полірування зразки необхідно швидко вилучати із травильної суміші та одразу промивати спочатку 0,05 M водним розчином $Na_2S_2O_3$ для повного видалення залишків травника, а потім декілька разів великою кількістю дистильованої води та висушувати в потоці сухого повітря.

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного розчинення монокристалів GaAs, InAs (100), InAs (Sn), GaSb та InSb в розчинах системи H_2O_2 – HBr – $C_4H_6O_6$. Побудовано діаграми «склад травника–швидкість травлення», визначено концентраційні межі полірувальних, селективних і неполірувальних розчинів. Встановлено кінетичні закономірності процесу розчинення та показано, що процес розчинення вказаних напівпровідників лімітується дифузійними стадіями. З'ясовано, що максимальні швидкості ХДП цих матеріалів спостерігаються у розчинах, збагачених на H_2O_2 , а мінімальні – у травниках насичених тартратною кислотою. Виявлено суттєву різницю в характері хімічного розчинення арсенідів і стибідів галію і індію, що, ймовірно, обумовлено особливостями розчинення аніонної підґратки вказаних монокристалів та хімічною природою арсену і стибію. Ці відмінності відображаються не лише на швидкостях полірування, але й на розмірах та розташуванні ділянок полірувальних

розчинів на відповідних діаграмах. Встановлено, що легування індій арсеніду оловом приводить до невеликого збільшення швидкостей розчинення, але не впливає на розмір ділянок полірувальних і селективних травників H_2O_2 – HBr – $C_4H_6O_6$. Оптимізовані склади травильних композицій та розроблені технологічні режими проведення процесу ХДП можна рекомендувати для селективного травлення GaAs, InAs (100), InAs (Sn) та фінішного полірування поверхні всіх досліджуваних напівпровідникових монокристалів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Wet chemical etching process for wafer scale isolation and interconnection of GaSb based device layers grown on GaAs substrates* / Kim J.M., Dutta P.S., Brown E., Borrego J.M., Greiff P. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2013. – Vol.31. – Article No. 031204.
2. *Numerical simulation of the transport properties of indium antimonide* / Orlov V.G., Sergeev G.S. // *Phys. Solid State.* – 2013. – Vol.55. – No. 11. – P.2215-2222.
3. *Перевозицков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества.* – 1995. – № 2. – С.5-29.
4. *Wet etching of InSb surfaces in aqueous solutions: controlled oxide formation* / Aureau D., Chaghi R., Gerard I., Sik H., Fleury J., Etcheberry A. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol.276. – P.182-189.
5. *Study of surface treatments of InAs/GaSb superlattice LWIR detectors* / Kutty M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J., Noh S.K. // *J. Electron. Mater.* – 2010. – Vol.39. – No. 10. – P.2203-2209.
6. *Eminov Sh.O., Jalilova Kh.D., Mamedova E.A.* Wet chemical etching of the (111)In and (111)Sb planes of InSb substrates // *Inorg. Mater.* – 2011. – Vol.47. – No. 4. – P.340-344.
7. *Study of mesa etching for infrared detector based of InAs/GaSb superlattice* / Guo J., Hao R.T., Zhao Q.R., Man S.Q. // *Adv. Mater. Res.* – 2013. – Vol.760-762. – P.137-140.

8. New wet etching solution molar ratio for processing T2SLs InAs/GaSb nBn MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates / Kowalewski A., Martyniuk P., Markowska O., Benyahia D., Gawron W. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – Vol.41. – P.261-264.

9. Behavior of a GaSb (100) surface in the presence of H₂O₂ in wet-etching solutions / Seo D., Na J., Lee S., Lim S. // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol.119. – No. 44. – P.24774-24780.

10. Surface chemistry of GaAs(100) and InAs(100) etching with tartaric acid / Mancheno-Posso P., Muscat A.J. // *Solid State Phenomena.* – 2014. – Vol.219. – P.52-55.

11. Хімічне травлення InAs, InSb і GaAs в розв'язках системи H₂O₂–HBr / Томашик В.М., Кусяк Н.В., Томашик З.Ф. // *Неорг. матер.* – 2002. – Т.38. – № 5. – С.535-538.

12. Хімічна взаємодія монокристалів GaAs, InAs, InAs(Sn), GaSb та InSb з водними розчинами H₂O₂–HBr / Шелюк І.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф. та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т.12. – № 2. – С.854-858.

13. Сангвал К. Травлення кристаллов: теорія, експеримент, применение. – М.: Мир, 1990. – 492 с.

14. *Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J.* CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical Data, 95th edition. – BocaRaton, Florida: CRC Press, 2014. – 2666 p.

Надійшла до редакції 09.04.2020

CHEMICAL DISSOLUTION OF GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb AND InSb SINGLE CRYSTALS IN H₂O₂–HBr–TARTARIC ACID ETCHING COMPOSITIONS

Z.F. Tomashyk ^a, I.O. Shelyuk ^b, M.V. Chayka ^{c, *}, V.M. Tomashyk ^a

^a V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

^b Zhytomyr College of Pharmacy, Zhytomyr, Ukraine

^c Zhytomyr Ivan Franko State University, Zhytomyr, Ukraine

* e-mail: laridae92@gmail.com

The process of chemical dissolution of the GaAs, InAs, InAs (Sn), GaSb and InSb single crystals in aqueous solution of H₂O₂–HBr–tartaric acid has been investigated in reproducible hydrodynamics conditions for the first time. The dependences «etchant concentration vs. etching rate» have been plotted and the concentration limits of the regions corresponding to polishing, selective and non-polishing etching solutions have been determined. It was established that an increase in the content of tartaric acid promoted a decrease in the dissolution rate of semiconductors. The differences between the chemical dissolution of arsenides and antimonides of gallium and indium were established. The influence of impurities on the chemical etching of III–V semiconductor compounds was investigated. The dependence of the dissolution rate on the mixing rate and etching temperature were established and the rate-determining steps of the dissolution process were determined. The polished surface of single crystals after chemical treatment was characterized by metallographic analysis and profilometry technique. The polishing etchants composition and the condition of chemical-dynamic polishing process and selective etching of these semiconductors were optimized.

Keywords: chemical dissolution; semiconductor; single crystal; dissolution rate; chemical-dynamic polishing; selective etchant.

REFERENCES

1. Kim J.M., Dutta P.S., Brown E., Borrego J.M., Greiff P. Wet chemical etching process for wafer scale isolation and interconnection of GaSb based device layers grown on GaAs substrates. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2013, vol. 31, article no. 031204.
2. Orlov V.G., Sergeev G.S. Numerical simulation of the transport properties of indium antimonide. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, pp. 2215-2222.
3. Perevoshchikov V.A. Protsessy khimiko-dinamicheskogo polirovaniya poverkhnosti poluprovodnikov [The processes of chemical dynamic polishing of semiconductor surfaces]. *Vysokochistye Veshchestva*, 1995, vol. 2, pp. 5-29. (in Russian).
4. Aureau D., Chaghi R., Gerard I., Sik H., Fleury J., Etcheberry A. Wet etching of InSb surfaces in aqueous solutions: controlled oxide formation. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 276, pp. 182-189.

5. Kutty M.N., Plis E., Khoshakhlagh A., Myers S., Gautam N., Smolev S., Sharma Y.D., Dawson R., Krishna S., Lee S.J., Noh S.K. Study of surface treatments of InAs/GaSb superlattice LWIR detectors. *Journal of Electronic Materials*, 2010, vol. 39, pp. 2203-2209.

6. Eminov Sh.O., Jalilova Kh.D., Mamedova E.A. Wet chemical etching of the (111)In and (111)Sb planes of InSb substrates. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, pp. 340-344.

7. Guo J., Hao R.T., Zhao Q.R., Man S.Q. Study of mesa etching for infrared detector based on InAs/GaSb superlattice. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 760-762, pp. 137-140.

8. Kowalewski A., Martyniuk P., Markowska O., Benyahia D., Gawron W. New wet etching solution molar ratio for processing T2SLs InAs/GaSb nBn MWIR infrared detectors grown on GaSb substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 41, pp. 261-264.

9. Seo D., Na J., Lee S., Lim S. Behavior of a GaSb (100) surface in the presence of H_2O_2 in wet-etching solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, pp. 24774-24780.

10. Mancheno-Posso P., Muscat A.J. Surface chemistry of GaAs(100) and InAs(100) etching with tartaric acid. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 219, pp. 52-55.

11. Tomashik Z.F., Kusyak N.V., Tomashik V.N. Chemical etching of InAs, InSb, and GaAs in H_2O_2 -HBr solutions. *Inorganic Materials*, 2002, vol. 38, pp. 434-437.

12. Shelyuk I.O., Tomashik V.N., Tomashik Z.F. Khimichna vzaemodiya monokrystaliv GaAs, InAs, InAs(Sn), GaSb ta InSb z vodnymy rozchynamy H_2O_2 -HBr [Chemical interaction of the GaAs, GaSb, InAs and InSb single crystals with H_2O_2 -HBr aqueous solutions]. *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, 2011, vol. 12, no. 2, pp. 854-858. (in Ukrainian).

13. Sangval K., *Travlenie kristallov: teoriya, eksperiment, primenenie* [Crystals etching: theory, experiment, application]. Mir, Moscow, 1990. 494 p. (in Russian).

14. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 95th edition*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2014. 2666 p.