

УДК 542.61:546.681'86

ISSN 1729-4428

В.М. Томашик*, О.С. Чернюк, В.І. Гриців, З.Ф. Томашик*, Н.В. Кусяк
Розчинення GaSb у розчинах системи H₂O₂-HCl-CH₃COOH

*Житомирський педагогічний університет ім. І. Франка,
вул. В. Бердичівська, 40, Житомир, Україна; e-mail: chernuk@ukr.net*
**Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, Україна; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua*

Побудовано поверхню рівних швидкостей розчинення (діаграма Гібса) і вивчений механізм хімічної взаємодії GaSb з розчинами системи H₂O₂-HCl-CH₃COOH. Показано, що основним окисним агентом є хлор і, можливо, хлорвімісні сполуки, що утворюються при взаємодії компонентів травильної композиції. Встановлено, що процес розчинення GaSb у зазначених розчинах визначається переходом у розчин сполук стибію, причому одночасно протікає як хімічне окисно-відновне, так і електрохімічне розчинення. Розчини системи H₂O₂-HCl-CH₃COOH можуть бути основою для розробки поліруючих травильних композицій з невеликою швидкістю розчинення GaSb.

Ключові слова: хімічне травлення, напівпровідникові сполуки A^{III}B^V, GaSb.

Стаття поступила до редакції 03.02.2002; прийнята до друку 23.08.2003.

Травильні розчини, що містять гідроген пероксид, часто використовуються для хімічної обробки напівпровідникових з'єднань типу A^{III}B^V і, зокрема, галій стибіду. Так, у роботі [1] для хімічного полірування GaSb запропоновано використовувати розчини системи H₂O₂-HF-лактатна кислота. Якщо в зазначених розчинах частину лактатної кислоти замінити тартратною, то можна одержати травильну композицію для хімічного полірування монокристалів GaSb і твердих розчинів на його основі [2]. Композиція, що складається з гідроген пероксиду, фторидної і тартратної кислот використовується при підготовці підкладок GaSb для епітаксійного вирощування [3]. Для виявлення дефектів у монокристалах GaSb оптимальним є травник, що містить 1 об. ч. H₂O₂ і 2 об. ч. HCl [4]. Цей травник дає відтворювані результати на поверхнях (100) і (111) при кімнатній температурі. При використанні травників системи H₂O₂-HCl-Na (K) тартрат для очищення підкладок GaSb утворюється гладка поверхня, вкрита тонким шаром продуктів взаємодії (Ga₂O₃, Sb₂O₃, Sb), що видаляються при нагріванні до 450-510 °C [5]. Однак у літературі відсутні відомості про механізм і кінетику взаємодії GaSb з розчинами, що містять гідроген пероксид.

Метою даної роботи є дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії галій стибіду з розчинами системи H₂O₂-HCl-CH₃COOH. Кінетику розчинення вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням диску, що обертається. Електродні потенціали саморозчинення вимірювали за

допомогою мілівольтметра Ш-4313. Вхідний активний опір приладу при вимірюванні напруги постійного струму складав не менше 1 МОм, що дозволяло вимірювати потенціал саморозчинення без внесення змін у стан рівноваги досліджуваних процесів. Як елемент порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М3. Потенціал вимірювали після стабілізації його значення через 2 хвилини після занурення зразка в розчин.

Для експериментального дослідження використовували нелеговані монокристалічні зразки GaSb з поверхнею приблизно 0,5 см² і товщиною 2-2,5 мм. Вихідні зразки попередньо шліфували і полірували механічно, після чого видаляли з них порушений шар товщиною 100-150 мкм у розчині, що містить 3 об. ч. HNO₃, 2 об. ч. H₂SO₄ і 5 об. ч. HF. Швидкість розчинення визначали по зменшенню товщини пластини за допомогою годинникового індикатора ІЧ-1 з точністю 0,5 мкм. У зв'язку з малими значеннями швидкості розчинення GaSb у розчинах H₂O₂-HCl-CH₃COOH тривалість експериментів складала не менше 10 хв. Травильні розчини готували з використанням 35%-них H₂O₂ і HCl та льодяної ацетатної кислоти (усі реактиви марки "х.ч.").

На рис. 1а представлена концентраційна залежність швидкості розчинення GaSb у розчинах системи H₂O₂-HCl-CH₃COOH, побудована за результатами експериментального дослідження з використанням математичного планування на симплексах при 20 °C і швидкості обертання диску 110 хв⁻¹. Вибір досліджуваного інтервалу складів

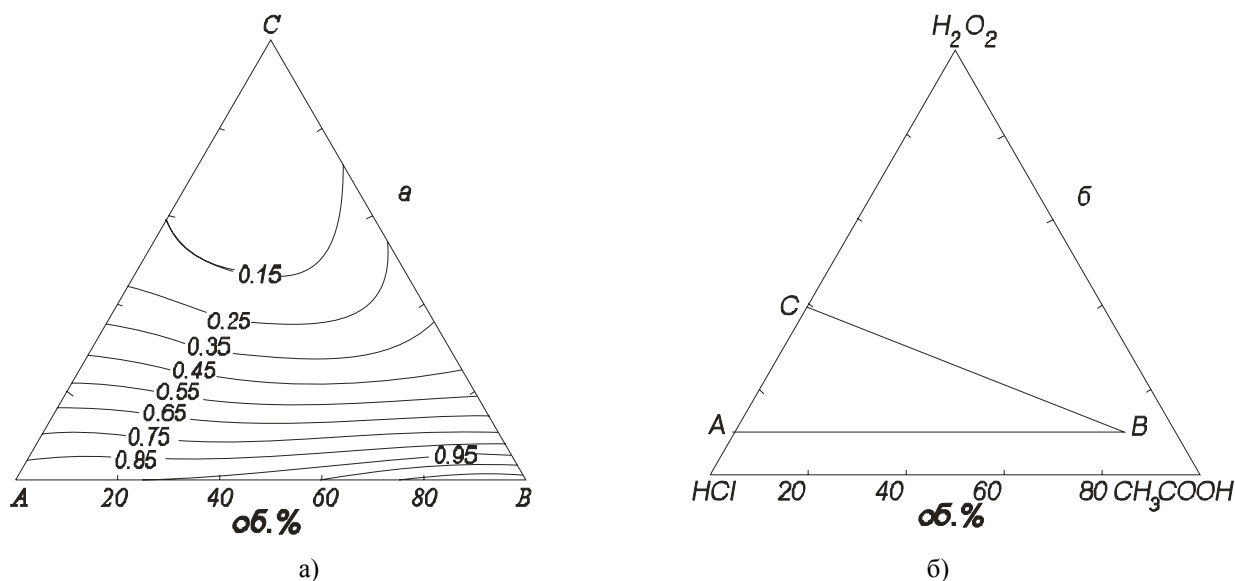
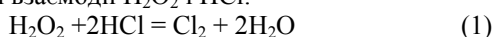


Рис. 1. Поверхня рівних швидкостей травлення (мкм/хв) GaSb у розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$ (а) і область досліджених травильних складів (б); співвідношення компонентів $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} : \text{CH}_3\text{COOH}$ у вершинах А, В і С концентраційного трикутника складає 10:90:0, 10:10:80 і 40:60:0 об. % відповідно.

(рис. 1б) обумовлений тим, що GaSb практично не розчиняється в окремо взятих компонентах досліджуваної системи розчинів. З малюнка видно, що максимальні швидкості розчинення GaSb знаходяться в області кутів А та В концентраційного трикутника, тобто в розчинах, збагачених на HCl і CH_3COOH відповідно. Мінімальні швидкості розчинення галій стибіду спостерігаються в розчинах, збагачених H_2O_2 (кут С). Це свідчить про те, що активним компонентом розчинів досліджуваної системи є хлор, який виділяється в результаті взаємодії H_2O_2 і HCl:



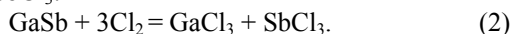
Зазначена реакція буде протікати повністю при співвідношенні HCl і H_2O_2 як 2:1. При великому надлишку HCl, тобто поблизу лінії АВ концентраційного трикутника, хлор, що виділяється, буде взаємодіяти з H_2O_2 , HCl і CH_3COOH , утворюючи активні хлорвмісні сполуки, які також будуть брати участь у процесі хімічного розчинення GaSb. Поступове зменшення вмісту HCl у складі розчину і збільшення вмісту H_2O_2 приводить до утворення меншої кількості хлору, в результаті чого зменшується швидкість розчинення галій стибіду.

Обробка поверхні GaSb розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$ призводить до низької її якості, тобто одержати поліровану поверхню з використанням зазначених розчинів неможливо: поверхня завжди стає матовою з плівками сіро-чорних відтінків.

Для уточнення механізму розчинення GaSb у розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$ з використанням математичного планування експерименту були побудовані поверхні однакових потенціалів саморозчинення GaSb, Ga і Sb у тих же складах розчинів, в яких вивчалася і концентраційна залежність розчинення (рис. 2). Порівнюючи приведені на рис. 2 а-в діаграми Гібса можна

відзначити, що потенціал саморозчинення GaSb корелює з потенціалом саморозчинення Sb. Це говорить про те, що процес розчинення галій стибіду в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$ визначається переходом у розчин стибію або утворених на поверхні його сполук. Можна припустити, як і у випадку взаємодії InSb з розчинами Br_2 у бромідній кислоті [6], процес розчинення GaSb у досліджуваних розчинах є багатостадійним і складається з декількох паралельних процесів.

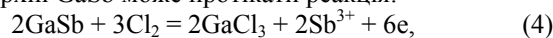
Спочатку GaSb взаємодіє з Cl_2 з утворенням GaCl_3 і SbCl_3 :



В результаті приповерхнева область насичується йонами Sb^{+3} , створюються умови для протікання реакції:



Відповідно до механізму, запропонованому в [6], на зануреній у розчин пластині GaSb формуються області мікрокатодів і мікроанодів, причинами виникнення яких можуть бути кристалічна неоднорідність зразка, забруднення його поверхні, температурні флуктуації, локальні зміни концентрації травника і деякі інші фактори. Сتيبій, що виділяється на мікрокатадах, компенсує негативно заряджені ділянки поверхні. У результаті можливе формування гальванічної пари, що складається із Sb і GaSb. Тоді на анодних ділянках поверхні GaSb може протікати реакція:



а на катодних, якими є поверхня утвореного стибію - реакція (3).

Таким чином, при розчиненні галій стибіду в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HCl--CH}_3\text{COOH}$ одночасно протікає як хімічне окиснювально-відновне розчинення (2), так і реакції електрохімічного розчинення (3,4). Для

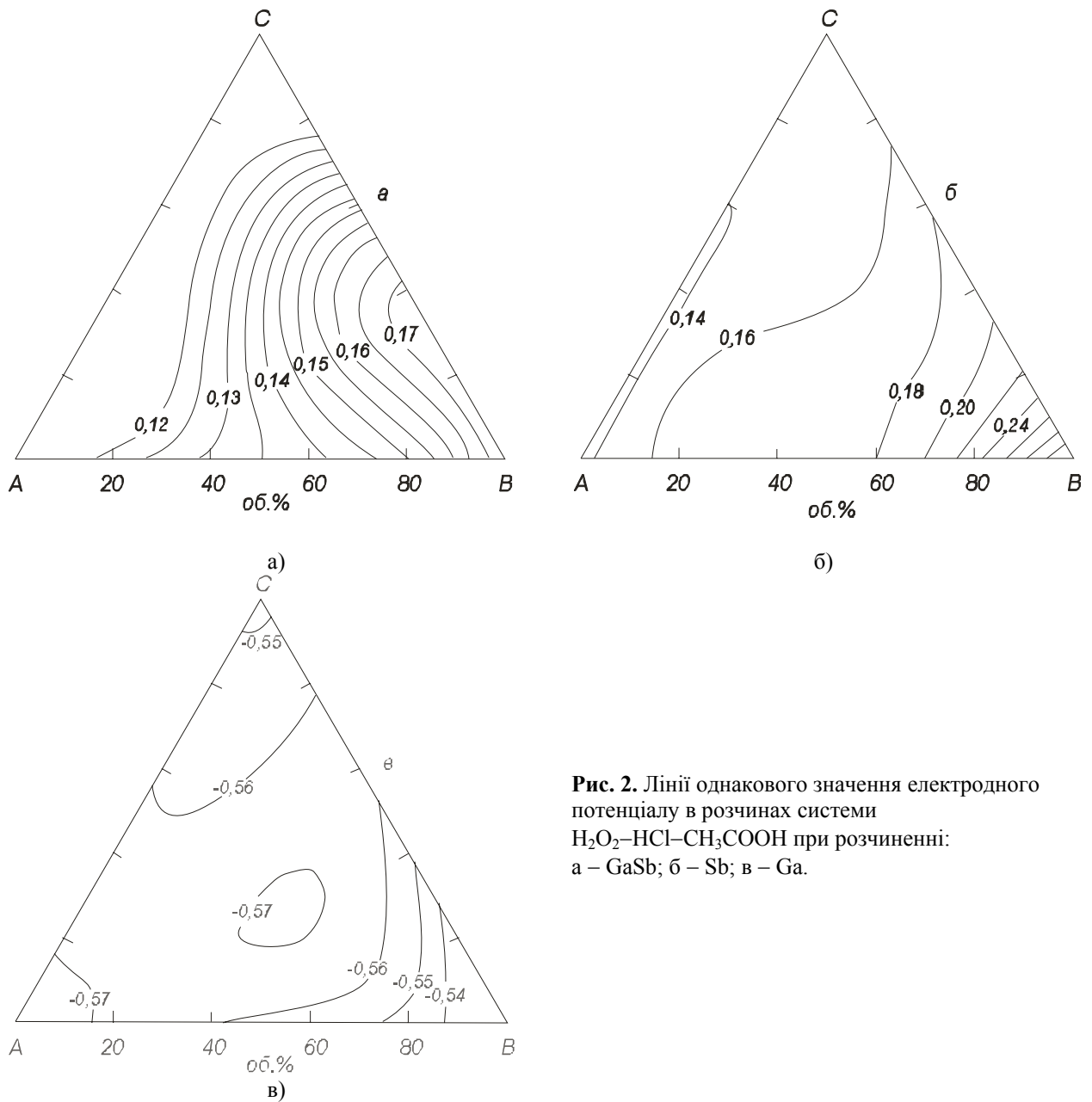


Рис. 2. Лінії однаконого значення електродного потенціалу в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl-CH}_3\text{COOH}$ при розчиненні: а – GaSb; б – Sb; в – Ga.

запобігання виділенню Sb на поверхні GaSb необхідно застосовувати свіжі травильні композиції, а відмивання протравлених зразків проводити швидко для уникнення затримки розчину травника на оброблюваній поверхні. При електрохімічному травленні GaSb також можна уникнути виділення Sb на поверхні, оскільки електричний струм буде протидіяти протіканню реакції [3]. Зменшити кількість утвореного на поверхні Sb можна також

шляхом зв'язування його в різні комплексні сполуки.

Очевидно, замінивши частково або повністю ацетатну кислоту в травильних композиціях досліджуваної системи на іншу речовину, що сприяє комплексоутворенню, можна досягти істотного поліпшення властивостей таких розчинів, варіювати швидкість розчинення GaSb і підібрати поліруючі склади.

- [1] Б.Д. Луфт, Л.Б. Хусид, М.Л. Яссен, Ю.С. Милявский. Химическое полирование антимонида индия и галлия растворами системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HF-молочная кислота}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **20**(8), сс. 1260–1264 (1984).
- [2] Л.Б. Хусид, Б.Д. Луфт, М.Л. Яссен, С.А. Лазарев. *Травитель для прецизионного химического полирования монокристаллов антимонида галлия и твердых растворов на его основе* // АС СССР № 1135382.

- [3] P. Gladkov, T. Marinova, V. Krastiv, S. Dinkov. Study of a new chemical etchant for GaSb [100] and [111] substrate preparation for epitaxial growth // *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7), pp. 2413-2417 (1995).
- [4] Ю. Киси, Д. Окадзина, К. Фудзика. Способ предварительной обработки кристаллов полупроводников // Заявка 58-115094, Япония. Заявл. 28.12.1981. № 56-210861. Опубл. 08.07.1983.
- [5] L.G. Zaza. Chemical cleaning of GaSb (100) // *J. Electrochem. Soc.*, **136**(5), pp. 1480-1484 (1995).
- [6] П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин. Растворение InSb в растворах системы Br₂-HBr-H₂O // *Неорганические материалы*, **32**(1), сс. 23–25 (1996).

V.M. Tomashik*, O.S. Chernyuk, V.I. Grytsiv, Z.F. Tomashik, N.V. Kussyak

Solubility of GaSb in the Solutions of the H₂O₂-HCl-CH₃COOH System

*I. Franko Zhytomyr Pedagogical University,
40, V. Berdychivska Str., Zhytomyr, e-mail: chernuk@ukr.net
*V.E. Lashkarev' Institute of Semiconductor Physics of NASU,
45, Nauky Av., Kyiv-28, 03028, Ukraine, e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua*

The surface of equal etching rate (Gibbs diagram) was constructed and the mechanism of chemical interaction of GaSb with the solutions of the H₂O₂-HCl-CH₃COOH system was investigated. It was shown that chlorine and possibly chlorine-containing compounds, forming at the interaction of etchant components, are the main oxidizing agents. It was established that GaSb dissolution in such solutions are determined by the antimony compound, forming at the interaction. It is necessary indicate that the chemical oxidizing dissolutions as well as the electrochemical dissolution take place simultaneously. The solutions of the H₂O₂-HCl-CH₃COOH system can be used as a base for the preparing of polishing etching compositions with small rate of GaSb dissolution.