

УДК 621.794.4 : 546.682'19

## ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ АРСЕНИДА ИНДИЯ РАСТВОРАМИ СИСТЕМЫ $K_2Cr_2O_7 - HBr -$ ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА

©2001 В.Н. Томашик, Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко

Институт физики полупроводников НАН Украины, г. Киев

Поступила в редакцию 18.12.2000

Растворы бихромата калия в минеральных кислотах находят достаточно широкое применение для травления поверхности различных полупроводниковых материалов. Благодаря невысокой скорости растворения полупроводников эти травители можно использовать для многих полупроводниковых соединений, в том числе и соединений типа  $A^{III}B^V$ .

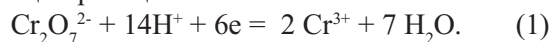
Так, растворы системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  использовались в качестве травителей при обработке фосфидов индия и галлия, а скорость травления находилась в интервале 1 – 3 мкм/мин для InP и 0,4-2,5 мкм/мин для GaP [1]. Для обработки InAs используют растворы систем  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  и  $K_2Cr_2O_7 - HBr -$  трилон Б, причем в случае второй системы область полирующих составов несколько меньше, чем в случае первой. Скорость химико-динамического полирования в растворах первой системы изменялась от 1 до 4,5 мкм/мин, а в растворах второй – от 0,1-5 мкм/мин. Однако механизм и кинетика взаимодействия полупроводниковых материалов с такими растворами изучена недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и механизма процесса растворения арсенида индия в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$ .

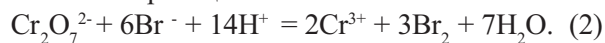
Для исследования кинетики и механизма химического растворения InAs, размежевания характера протекающих реакций, их стадий и определения лимитирующих процессов использовали методику вращающегося диска и соответствующее устройство для ее практической реализации — установку химико-динамического полирования. Образцы InAs n-типа с ориентацией [111], имеющие удельное сопротивление порядка 0,03 Ом·см, представляли собой пластины площадью 0,5 см<sup>2</sup> и толщиной 1,5-2 мм. Механически отполированные пластины приклеивали с помощью пичеина на кварцевые подложки. Скорость травления определяли по уменьшению их толщины после обработ-

ки с помощью часового индикатора ИЧ-1 с точностью  $\pm 0,5$  мкм, причем одновременно растворяли 3-4 образца, что увеличивало точность измерений. Перед травлением с поверхности пластин был удален нарушенный слой толщиной 60-80 мкм травителем состава 10 об. ч. HF + 6 об. ч. HNO<sub>3</sub> + 4 об. ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После обработки в исследуемых растворах образцы промывали в большом количестве дистиллированной воды и высушивали. Для приготовления исходных растворов использовали 40 %-ную (6,8 N) HBr (“хч”), 1 N (12,8 %-ный) водный раствор бихромата калия и 1 N раствор H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, приготовленный на основе стандарт-титра. Компоненты растворов смешивали за 30-60 минут до начала эксперимента, соблюдая порядок смешивания.

Бихромат калия в кислой среде окисляет поверхность полупроводника в результате протекания следующей реакции:



При этом бромистоводородная кислота растворяет продукты окисления, а щавелевая способствует комплексообразованию и переводу образующихся продуктов взаимодействия в раствор. Активным компонентом травителя может выступать также бром, поскольку в системе возможно протекание химической реакции:



Одной из главных характеристик любого травителя является скорость травления, поэтому в первую очередь необходимо изучать ее зависимость от состава травителя. Диаграмма скорость травления арсенида индия - состав травителя (диаграмма Гиббса) представлена на рис.1, причем выбор исследуемого интервала составов (треугольник ABC) обусловлен, во-первых, тем, что InAs практически не растворяется в отдельных компонентах исследуемой травильной композиции, а, во-вторых, при добавлении малых количеств одной кислоты к другой может резко измениться механизм протекающей гетерогенной химической реакции [2-4].

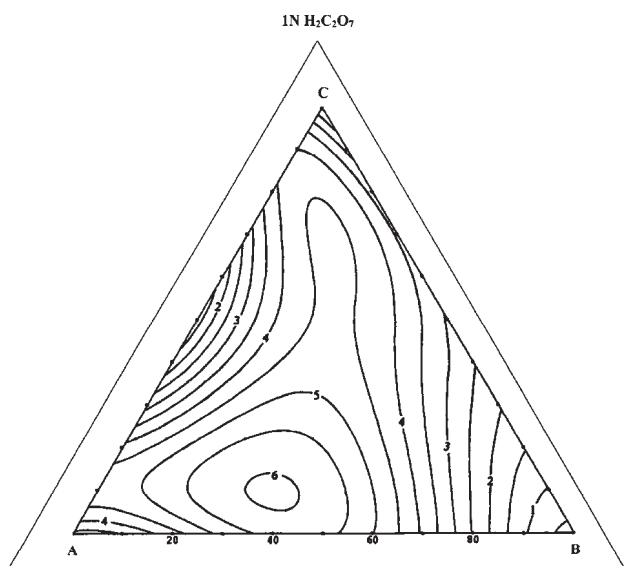


Рис. 1. Поверхность равных скоростей травления (мкм/мин) InAs в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  - щавелевая кислота (в вершинах А, В и С соотношение 1 N водного раствора щавелевой кислоты : 6,8 N HBr : 1 N водного раствора  $K_2Cr_2O_7$  составляет, в об. %: А – 10 : 70 : 20; В – 10 : 10 : 80; С – 60 : 30 : 10 (температура – 25 °С, скорость вращения диска – 86 мин<sup>-1</sup>).

С целью уменьшения числа экспериментов построение диаграммы Гиббса проводили с применением математического планирования эксперимента на симплексах [5]. Из приведенного рисунка видно, что растворение арсенида индия в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  характеризуется сравнительно небольшими скоростями: от 0,5 до 6 мкм/мин. Максимальные скорости растворения наблюдаются в растворах, обогащенных бихроматом калия и бромистоводородной кислотой (вблизи стороны АВ концентрационного треугольника), а минимальные — сдвинуты в сторону растворов, обогащенных  $K_2Cr_2O_7$  (угол В). Такие небольшие скорости растворения и хорошие полирующие свойства дают возможность почти все исследованные нами растворы использовать для полирования поверхности арсенида индия.

Для того, чтобы определить, какими стадиями лимитируется процесс растворения InAs в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$ , была изучена зависимость скорости его растворения от скорости вращения диска и от температуры. При этом основную роль играет зависимость скорости растворения от скорости вращения диска в координатах  $v \sim \gamma^{1/2}$ , где  $v$  - скорость травления,  $\gamma$  - скорость вращения диска [1, 6]. Графическое постро-

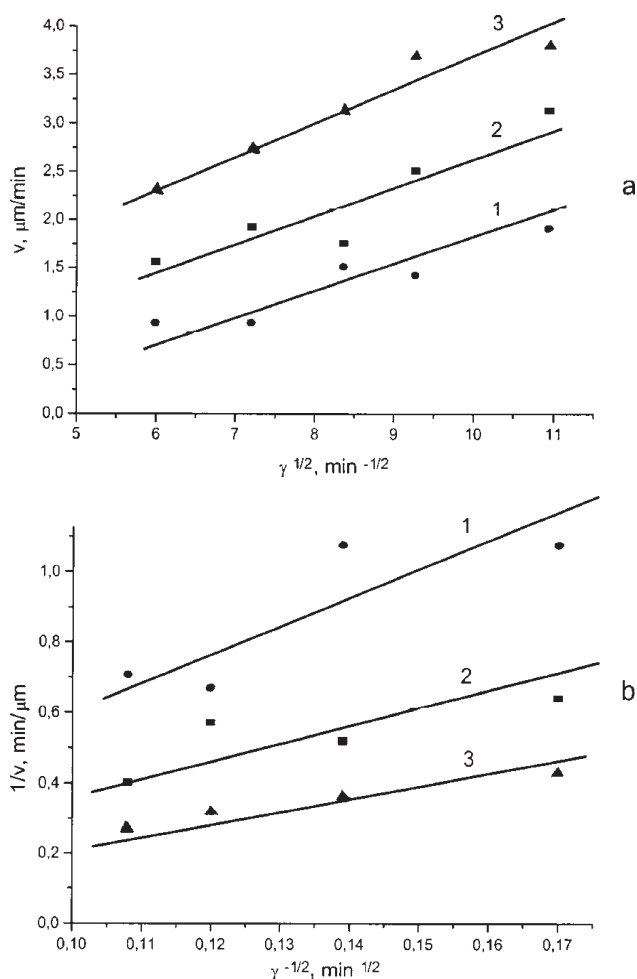


Рис. 2. Зависимость скорости растворения InAs от скорости перемешивания в координатах  $v \sim \gamma^{1/2}$  (а) и  $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$  (б) в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr$  - щавелевая кислота, содержащих 1 N раствор  $K_2Cr_2O_7$ , 40 %-ную HBr и 1 N раствор  $H_2C_2O_4$  в соотношении (об. %): 60 : 30 : 10 (1); 35 : 50 : 15 (2) и 22,5 : 30 : 47,5 (3).

ение такой зависимости позволяет определить характер процесса растворения, а также исключить влияние на скорость и характер процесса химического травления таких побочных эффектов, как катализ, пассивация и некоторых других, имеющих место при растворении полупроводника. Если скорость реакции определяется межфазным превращением, и она не зависит от скорости перемешивания жидкой фазы, то гидродинамическое движение жидкости в условиях опытов несущественно. Если же процесс протекает в диффузионной или смешанной области, то гидродинамические условия перемешивания жидкости являются определяющими. В этом случае несоблюдение определенных требований гидродинамики или использование произвольных условий перемешивания (ме-

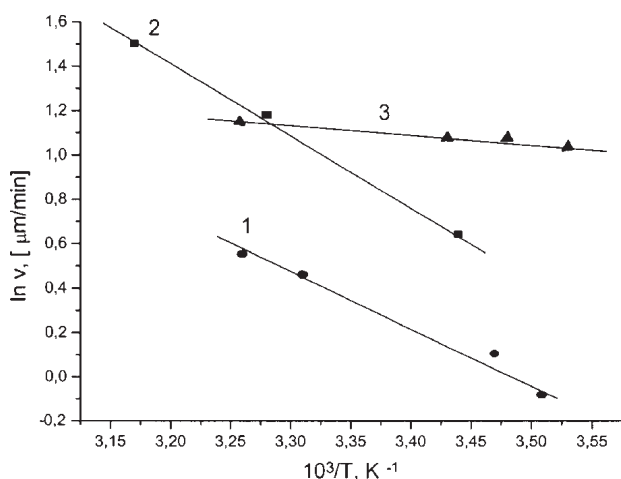


Рис. 3. Температурная зависимость скорости растворения InAs в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  (состав растворов приведен на рис.2).

шалкой, погружением, вибрацией и т.п.) приводит к большой ошибке эксперимента и воспроизводимости результатов, что усложняет выделение лимитирующих стадий процесса.

Построение зависимостей  $v^{-1} - \gamma^{1/2}$  позволяет точнее судить о характере процессов, протекающих при растворении полупроводниковых материалов [1, 6]. При диффузионном лимитировании процесса такие зависимости проходят через начало координат. Увеличение роли поверхностной (химической) реакции в общем процессе растворения приводит к уменьшению угла наклона прямой, а при лимитировании процесса скоростью протекания химической реакции прямая становится параллельной оси абсцисс. При смешанном механизме процесса прямая или ее экстраполяция отсекает на оси ординат отрезок, по величине которого может быть рассчитана константа скорости суммарной химической реакции.

На рис. 2, а представлены зависимости скорости травления арсенида индия в трех растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  в координатах  $v = f(\gamma^{1/2})$ . Из приведенного рисунка видно, что химическое растворение во всех исследованных растворах лимитируется диффузионной стадией, поскольку все три прямые экстраполируются в начало координат, причем механизм растворения в пределах использованных нами скоростей вращения диска (от 36 до 120 мин<sup>-1</sup>) является предельно диффузионным [1, 6]. Для подтверждения полученных закономерностей были построены эти же зависимости в координатах  $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$  (рис. 2, б). Видно, что

растворение арсенида индия действительно лимитируется диффузионными стадиями, поскольку и в этом случае все прямые экстраполируются в начало координат, причем с повышением содержания в растворе бихромата калия угол наклона прямых уменьшается. Если учесть, что при диффузионном лимитировании процесса растворения действительно выражение [1, 6]:  $v^{-1} \sim (aD/C_0) \gamma^{1/2}$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $a$  – постоянная,  $C_0$  – концентрация активного компонента в растворе, то уменьшение угла наклона прямых на рис. 2, б можно объяснить только увеличением  $C_0$ , поскольку  $D$  и  $a$  в данном случае будут постоянными для всех исследуемых растворов.

Для тех же растворов была изучена и температурная зависимость скорости растворения в интервале 283–315 К (рис. 3). Кажущуюся энергию активации процесса ( $E_a$ ) определяли по наклону прямых  $\ln v = f(1/T)$ . Поскольку для всех изученных растворов  $E_a$  не превышает 30 кДж/моль, то согласно принятой классификации гетерогенных процессов по лимитирующим стадиям [7] растворение арсенида индия в изучаемых растворах действительно лимитируется диффузионными ограничениями.

Предварительный анализ поверхностной пленки после травления арсенида индия в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  показал, что она представляет собой смесь элементарного индия и полупроводников индия и мышьяка ( $In_2O_3$  и  $As_2O_3$ ).

Проведенными исследованиями установлено, что растворы системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  могут быть использованы в качестве полирующих травителей для обработки арсенида индия. При этом необходимо учитывать высокую адсорбционную способность ионов  $Cr_2O_7^{2-}$ , что может приводить к значительному внедрению хрома в обрабатываемый полупроводниковый материал, как это имеет место при травлении теллурида кадмия бихромат-содержащими травильными растворами [8].

На основании изучения кинетики и механизма растворения арсенида индия в растворах системы  $K_2Cr_2O_7 - HBr - H_2C_2O_4$  оптимизированы составы полирующих травителей и подобраны технологические режимы обработки поверхности InAs.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен характер и кинетика процесса растворения арсенида индия в растворах системы  $K_2Cr_2O_7$

## ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ АРСЕНИДА ИНДИЯ

-  $\text{HBr} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Построена поверхность равных скоростей травления (диаграмма Гиббса) и определены лимитирующие стадии процесса. Показано, что процесс растворения  $\text{InAs}$  в указанных растворах лимитируется диффузионными стадиями. Установлены концентрационные пределы растворов, которые могут быть использованы при разработке травильных композиций для химической полировки арсенида индия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Перовошиков В.А. // Высокочистые вещества. 1995. № 2. С.5-292.
2. Изидинов С.О., Блохина А.П. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. №12. С.2645-2648.
3. Изидинов С.О., Петрин А.И., Блохина А.П. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. №2. С.275-280.
4. Блохина А.П., Изидинов С.О. // Электрохимия. 1972. Т.8. №1. С.34-39.
5. Томашик В.Н., Сава А.А. // Завод. лаборатория. 1987. 53. № 7. С. 65.
6. Луфт Б.Д., Перовошиков В.А., Возмилова Л.Н. и др. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. М. : Радио и связь, 1982. 136 с.
7. Сангвал К. Травление кристаллов : Теория, эксперимент, применение. М. : Мир, 1990. 492 с.
8. Феш Р.Н., Фейчук П.И., Панчук О.С., Щербак Л.П. Т // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. 17. № 6. С. 1118-1119.