

Г.А. Пашенко, М.Ю. Кравецький, О.В. Фомін

Особливості полірування пластин GaAs хіміко-динамічним та безконтактним хіміко-механічним методами

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, Київ, 03028, Україна, e-mail: ipsfomin@ukr.net*

Проведене порівняльне дослідження двох методів хімічного полірування підкладок GaAs при застосуванні однакового травника $\text{Br}_2 + \text{HBr}$; порівнювались швидкості травлення й морфології поверхні. Виявлено, що при хіміко-динамічному поліруванні зразків GaAs(111)В утворюються численні ямки травлення, які, однак, на поверхні, обробленої методом безконтактного хіміко-механічного полірування не виявляються. Крім того, останній метод, в порівнянні з методом хіміко-динамічного полірування, дозволяє значно підвищити швидкість травлення: тобто, залежно від методу полірування той самий травник поводиться, як селективний або як поліруючий. На основі розробленої моделі травлення поверхні підкладки поблизу виходу дислокації проведено моделювання процесу утворення дислокаційної ямки травлення при поліруванні підкладок обома вищевказаними методами. Результати моделювання узгоджуються із припущенням про два конкуруючих механізмів травлення GaAs у в травнику $\text{Br}_2 + \text{HBr}$.

Ключові слова: підкладка, хіміко-динамічне полірування, хіміко-механічне полірування.

Стаття постуила до редакції 25.10.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

Вступ

Стан поверхні напівпровідникової пластини-підкладки істотним чином впливає на роботу виготовлених напівпровідникових приладів, тому важливо знати дефектність поверхні та її морфологію після кожного етапу обробки (різання, поліровка) в технологічній карті переділу зливка. Вирішальне значення на стан поверхні мають використовувані методи полірування на фінішних стадіях обробки підкладки, що, окрім глибини порушеного поверхневого шару, визначають її морфологічні характеристики - планарність і шорсткість. Нами проведено порівняльне дослідження швидкості травлення та мікрорельєфу поверхні пластин на фінішній стадії виготовлення підкладок GaAs операціями хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування.

I. Методика експерименту

У роботі використовували пластини GaAs n - і p -типу провідності, які з допомогою різання дротом, шаржованим абразивом М30, вирізувались із злиwkів марки АГЧП-1 і АГЧЦ-2 в кристалографічних напрямках [111] і [100], а також пластини низькоомного n - GaAs(111). Після вирізування

проводилося шліфування пластин водною суспензією порошку МП-3 для видалення шару структурних порушень, обумовлених механічною дією різального інструменту та для отримання вихідних пластин необхідної товщини, площинності і плоскопаралельності. Товщина знятого шліфуванням шару на усіх типах використовуваних в експерименті пластин складала не менше 100 мкм, що гарантовано достатньо для видалення порушеного шару, утвореного після розрізання [1, 2].

Після промивання і знежирення в толуолі та ізопропиловому спирті проводилося хіміко-динамічне полірування (ХДП) пластин, змонтованих на диску, що обертався в горизонтальній площині, або їх безконтактне хіміко-механічне полірування (БХМП), в 2 % розчині Br_2 в HBr . Лінійна швидкість руху пластин в обох випадках складала 9 – 10 см/с.

II. Результати дослідження.

Швидкість травлення і товщини знятого з поверхні шару матеріалу для різного типу пластин представлені в таблиці 1. З таблиці видно, що у вказаному складі травника швидкості полірування поверхонь, орієнтованих в різних площинах, близькі, за винятком зразків n -GaAs(111)А, проте простежується залежність від кристалографічного

напряму поверхні $\{V(111)B > V(100) > V(111)A\}$, GaAs однакової орієнтації після ХДП не

Таблиця 1

Швидкість травлення пластин GaAs різних марок і кристалографічних напрямів при хіміко-динамічному поліруванні (ХДП).

Марка GaAs	Кристалографічний напрямок	Швидкість полірування ХДП, мкм/хв	Товщина стравленого шару, мкм
АГЧП-2	n- GaAs(111)A	0,3	12
АГЧП-2	n- GaAs(111)B	3,5-4	60
	n- GaAs(111)B (н/ом)	3.8-4,2	40
АГЧП-2	n- GaAs(100)	2,8-3,2	50
АГЧП-1	p- GaAs(111)A	0,2	10
АГЧП-1	p- GaAs(111)B	3-3,5	60
АГЧП-1	p- GaAs(100)	2,5-3	50

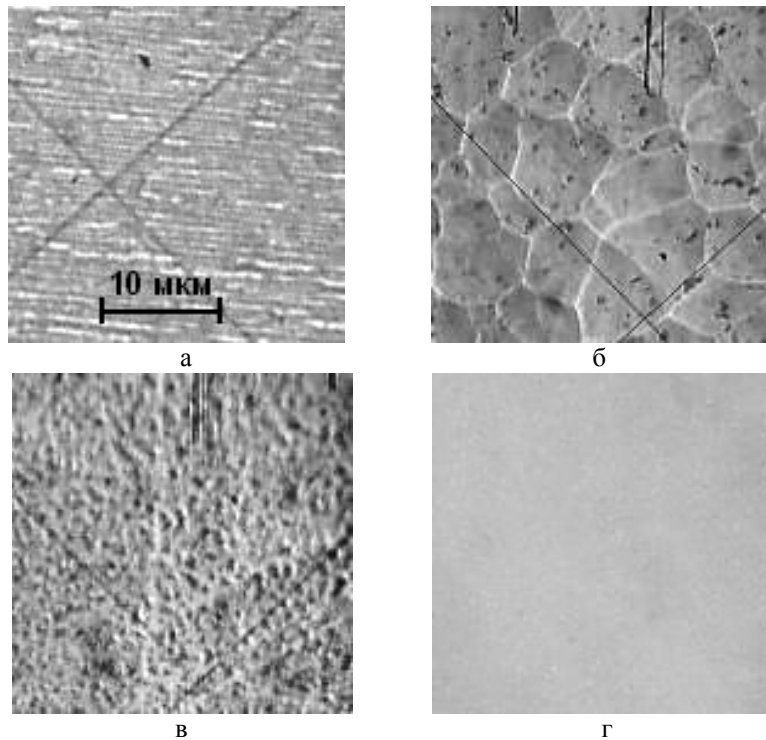


Рис. 1. Структура поверхні пластин GaAs після ХДП в 2% розчині Br₂ в НВr: а – поверхня (100); б – поверхня 111) сторона А; в – поверхня (111) сторона В; г - після БХМП, поверхня (111), сторона В.

типу провідності ($V_nGaAs > V_pGaAs$) і питомого опору матеріалу.

Подібна слабка залежність швидкості травлення від орієнтації підкладок, типу і величини провідності при хіміко-динамічному поліруванні спостерігається і для елементарних напівпровідників Si і Ge [3]; істотна відмінність швидкості травлення сторін А і В підкладки на площині (111) є особливістю бінарних сполук і пояснюється відмінністю в характері хімічних зв'язків поверхневих атомів [4]. Для успішного і якісного полірування поверхні(111)А в GaAs використовують додаткове прийом: наприклад, інтенсивне перемішування поліруючого травника [5], чи полірування у бром-метаноловому травнику зі змістом Br₂ від 0,005 до 0,05 % [3].

Морфологія поверхні виготовлених підкладок досліджувалася за допомогою мікроскопа МИИ-4. Відмінностей в морфології поверхонь пластин n- і p-

спостерігалось, а на поверхнях (111)В, (111)А і (100) утворювалися структури різного характеру. Для підкладок GaAs(100) на обох сторонах утворювалася структура, що складається з канавок, які суцільно покривають поверхню і спрямованих строго в один бік (рис. 1,а), причому напрям канавок на різних сторонах обробленого зразка взаємно перпендикулярний. Поверхні підкладок (111)А були матові з мозаїчною структурою (рис. 1,б), яка стає більше рельєфною зі збільшенням часу хіміко-динамічного полірування. При поліруванні сторони (111)В утворюється дзеркальна поверхня, на якій, проте, під мікроскопом видно сукупність ямок травлення, досить рівномірно розподілених по поверхні (рис. 1,в).

Структури поверхонь, аналогічних приведеним на рис. 1, також були отримані при хіміко-динамічному поліруванні відповідних поверхонь

GaAs і в інших галогеновмістних травниках (розчинах, що містять HF або HI).

Слід зазначити, що після ХДП, отриманий в наших дослідах мікрорельєф поверхні, що представляє сукупність ямок травлення, зберігається навіть після сполірування поверхневого шару (див. табл. 1), величина якого набагато перевищує глибину дефектного шару (рівну 10 - 13 мкм при шліфуванні абразивом з розміром зерна 3 мкм [1, 2]). Очевидно, що це може відбуватися, якщо при поліруванні швидкість травлення дна ямки більше швидкості травлення поверхні підкладки поза ямкою травлення.

На відміну від підкладок, виготовлених методом ХДП, на поверхні підкладок GaAs(111)В, що виготовлялись методом хіміко-механічного безабразивного безконтактного полірування (БХМП [6, 7]), ямки травлення не спостерігалися (рис. 1,г).

Суть методу хіміко-механічного безабразивного безконтактного полірування полягає в наступному. Пластина напівпровідника монтується в спеціальну касету і встановлюється на полірувальник, що обертається із швидкістю U , на поверхню якого безперервно подається поліруючий розчин. Сила флотації, що виникає при цьому і залежить від швидкості обертання, піднімає касету зі зразком над поверхнею полірувальника, і таким чином між поверхнями пластини і полірувальника виникає проміжок, товщиною δ , заповнений травильною рідиною, що виключає механічний контакт оброблюваної пластини з поверхнею полірувальника. Швидкість обертання полірувальника складала 8-10 см /с, тобто дорівнювала швидкості обертання зразка при хіміко-динамічному поліруванні. Технологічною рідиною для полірування використовувався той же 2 % розчин Vr_2 в NBr . Було встановлено, що за цих умов полірування величина проміжку травника складає 8 - 15 мкм, а швидкість розчинення поверхні дорівнює 10 - 11 мкм/хв, що у декілька разів більше швидкості травлення при хіміко-динамічному поліруванні.

Той факт, що після БХМП поверхні пластин, на відміну від полірування їх ХДП, ямки травлення не спостерігалися, говорить про те, що травник, який при хіміко-динамічному поліруванні пластин поводить як селективний, при безконтактному хіміко-механічному поліруванні поводить, як поліруючий.

III. Побудова моделі та обговорення результатів.

Відомо [8], що селективні властивості травника обумовлені високими енергіями активації реакції розчинення, тоді як поліруючі властивості проявляються при низьких енергіях активації. Ми припускаємо, що пониження енергії активації при безабразивному хіміко-механічному поліруванні зразків пов'язане зі збільшенням, в порівнянні з використанням хіміко-динамічного методу, концентрації активної компоненти травника на

поверхні реакції. Для безконтактного хіміко-механічного полірування характерний високий градієнт концентрації активної компоненти травника внаслідок малої величини δ заповненого травником проміжку між поверхнями напівпровідника і полірувальника. Саме тому швидкість розчинення матеріалу, пропорційна щільності дифузійного потоку молекул активної компоненти травника, а значить і концентрація активної компоненти C_s на поверхні напівпровідника, при безконтактному хіміко-механічному поліруванні зазвичай у декілька разів більше, ніж при хіміко-динамічному поліруванні в розчині травника рівної концентрації C_0 .

Можна припустити, що розчинення матеріалу відбувається двома шляхами - в результаті реакції першого, або другого порядку. При цьому енергія активації реакції другого порядку передбачається істотно меншою, ніж енергія активації реакції першого порядку. Якщо ці припущення справедливі, то характер процесу травлення повинен залежати від величини C_s : при малих її значеннях переважає реакція першого порядку, а при великих - другого порядку.

На основі цього припущення, була розроблена "квазітривимірна" модель розчинення кристалічного матеріалу поблизу виходу дислокації на поверхню. Згідно цієї моделі, поверхня кристала нескінченна

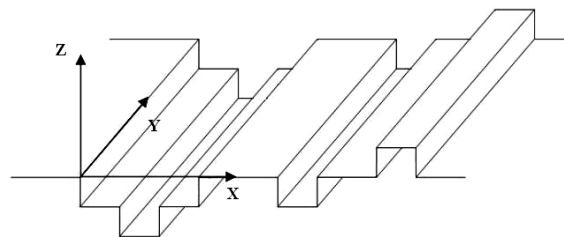


Рис. 2. «Квазітривимірна» модель травлення.

уздовж осі Y і паралельна їй (рис. 2).

У моделі враховувалася відмінність енергії зв'язку окремих атомів кристалічної решітки з їх оточенням залежно від їх розташування відносно морфологічних дефектів поверхні. Всього було розглянуто 9 різних варіантів розташування атома відносно дефектів поверхні, з них 3 - у безпосередній близькості від дислокації. Кожен з цих варіантів розташування атома характеризувався індивідуальним числом n_i , що набуває значення від 5 до 12, залежно від кількості атомів в його найближчому оточенні. Це число разом з коефіцієнтами пропорційності b_1 і b_2 ($b_1 > b_2$) визначає енергію активації реакції травлення $E_a = b_i n_i$, що входить у формулу Ареніуса :

$$p = A \exp(-b_i n_i / kT) \quad (1)$$

де p - вірогідність хімічної взаємодії молекули травника з атомом кристалічної решітки.

За допомогою формули (1) розраховувалася вірогідність хімічної реакції, яка тим вище, чим менше величини b_1 , b_2 і n_i , і чим більше температура T . Концентрація активної компоненти травника на поверхні кристала задавалася в діапазоні від 0,5 % до

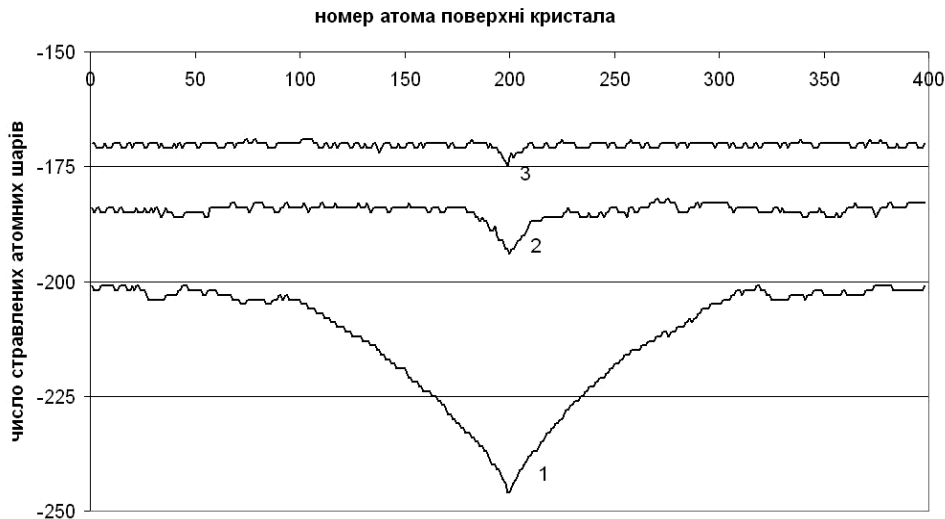


Рис. 3. Розрахункові профілі дислокаційних ямок травлення: 1 - при низькій концентрації активної компоненти травника на поверхні, 2 - при високій концентрації, 3 - при високій концентрації і меншою дифузійною довжиною для молекул травника в порівнянні з профілями 1 і 2.

25 % (від 1 до 100 молекул активної компоненти травника). Номер атома кристала (від 1 до 400) на поверхні, з яким зіткнеться чергова молекула травника, визначався за допомогою генератора випадкових чисел. Коефіцієнт b_1 для розрахунку вірогідності реакції з високою енергією активації застосовувався тоді, коли місце "вибраного" атома кристала було вільне від молекули травника. Якщо ж на цьому місці вже знаходилася молекула травника, то використовувався коефіцієнт b_2 для розрахунку вірогідності реакції з низькою енергією активації. Таким чином, вірогідність актів реакції з низькою енергією активації збільшується із зростанням концентрації активної компоненти на поверхні.

На рис. 3 представлені розрахункові стаціонарні профілі ділянки поверхні кристала при низькій (1) і високій (2) концентрації активної компоненти травника C_S . Стаціонарний розмір ямки травлення, утворюваної в місці виходу дислокації на поверхню, розраховувався по дифузійній теорії Бома-Клебера [8], згідно якої ріст ямки припиняється, коли щільність дифузійних потоків до дна ямки і до поверхні за межами ямки вирівнюються внаслідок збільшення дифузійної довжини L активної компоненти травника до дна ямки. Як видно з рис. 3, при збільшенні поверхневої концентрації активної компоненти травника C_S розмір ямки травлення зменшується. При цьому для коефіцієнта b_2 існує критична величина, нижче якої ямка травлення при великих C_S взагалі не утворюється.

Оскільки величина C_S залежить не лише від C_0 , але і від d (чим менше d , тим більше C_S), процес формування профілю (1) при заданій малій величині C_S можна розглядати як моделювання процесу ХДП (велика d), а формування профілів 2 і 3 при великій величині C_S - як моделювання процесу БХМП (мала d). При розрахунку профілю 3 була зменшена також величина L виходячи з того, що дифузійний шар у разі БХМП не може бути більше величини проміжку

травника d (7-15 мкм), тоді як при ХДП товщина шару, в якому відбуваються дифузійні і конвективні процеси, складає 40-50 мкм [9]. Як видно з рис. 3, така зміна величини L призводить до ще більшого зменшення розміру ямки травлення. Таким чином, результати моделювання якісно узгоджуються з даними експериментів, що може свідчити про справедливості запропонованого пояснення відсутності ямок травлення на поверхні, обробленій методом БХМП.

Висновки

В ідентичних травниках (2 % розчин Br_2 в HBr) проведено порівняльне дослідження методів хіміко-динамічного й безконтактного хіміко-механічного полірування на фінішній стадії виготовлення підкладок GaAs(111),(100) n - і p -типу провідності по критеріям швидкості полірування й морфології утвореної поверхні.

При хіміко-динамічному поліруванні зразків (111)А, отримані матові, з мозаїчною структурою поверхні, які стають більш рельєфними зі збільшенням часу полірування; при поліруванні сторони (111)В утворюється дзеркальна поверхня з рівномірно розподіленими фігурами травлення (дислокаційні ямки), проте які не видаляються в процесі тривалого полірування.

Використання методу безконтактного хіміко-механічного полірування дозволяє значно підвищити швидкість полірування, повністю видалити зазначені мікронерівності й одержувати дзеркально-гладкі поверхні підкладок при виборі таких режимів обробки, при яких величина рідинного зазору d порівнянна із глибиною фігур травлення.

В припущенні, що розчинення поверхні підкладки поблизу виходу дислокації відбувається в результаті реакцій першого і другого порядку, причому енергія активації реакції другого порядку

істотно нижче, ніж реакції першого порядку, розроблена "квазітривимірні" модель розчинення.

Показано, що зі збільшенням концентрації активної компоненти на поверхні реакції C_s вклад реакції другого порядку в процес розчинення може стати визначальним і призвести до зміни характеру травлення: при низькій концентрації активної компоненти на поверхні реакції C_s травник є селективним, а при високій – поліруючим.

Співвідношення розрахункових глибин дислокаційних ямок травлення при низькій й високій концентрації травника на поверхні дозволяє припустити, що процес формування профілю при заданій малій величині C_s можна розглядати як

моделювання процесу хіміко-динамічного полірування зразків, а формування профілю при великій величині C_s - як моделювання процесу безконтактного хіміко-механічного полірування. Результати моделювання якісно узгоджуються з експериментальними результатами полірування пластин GaAs методами ХДП і БХМП.

Фомін О.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

Кравецький М.Ю. - науковий співробітник;

Пашенко Г.А. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] Ю.М. Литвинов, Ф.Р. Ашимов, Электронная техника, Сер.материалы В.4(189), 51 (1984).
- [2] В.А. Перевозчиков, В.Д. Скупов, Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников (Изд-во ННГУ, Нижний Новгород, 1982).
- [3] Б.Д. Луфт, В.А. Перевощиков, Л.Н. Возмилова, И.А. Свердлин, К.Г. Марин, Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников (Радио и связь, Москва, 1982).
- [4] Травление полупроводников. Сб.статей (Мир, Москва, 1965).
- [5] M.V. Sullivan, G.A. Kolb, J. Of Electrochem.Soc. 110(6), 585 (1963).
- [6] Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пашенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин, Физ.и хим.обработки материалов 6, 49 (2002).
- [7] Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пашенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин, ТКЭА 2, 36 (2003).
- [8] К. Сангвал, Травление кристаллов- теория, эксперимент, применение (Мир, Москва, 1990).
- [9] В.Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика (Физматгиз, Москва, 1959).

G.A. Pashchenko, M.J. Kravetsky, O.V. Fomin

Singularities of Polishing Substrates GaAs by Chemo-Dynamical and Non-Contact Chemo-Mechanical Methods

The comparative investigation of two chemical polishing methods as applied to GaAs substrates is carried out. In both cases the equal etchant Br_2+HBr was used. The comparison of etching rates and of surface morphology is carried out. It is revealed that numerous etching pits arise during chemo-dynamical polishing of GaAs (111) B samples but not arise during non-contact chemo-mechanical polishing of the same samples. Besides, last method allows to raise appreciably etching rate as compared with the method of chemo-dynamical polishing. That is, the same etchant behaves as selective or polishing depending on method of polishing. On the basis of worked out model of substrate surface etching near line defect the simulating of etching pit arising is carried out. The results of simulation are consistent with the idea that there are two competing ways of GaAs etching in the etchant Br_2+HBr .

Keywords: substrate, chemo-dynamical polishing, chemo-mechanical polishing.