

Modyfikacja technologii polerowania płytek GaSb stosowanych jako podłoża w procesie epitaksji

Dariusz Smoczyński

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;
e-mail: dariusz.smoczynski@itme.edu.pl

Streszczenie: Celem pracy była modyfikacja technologii obróbki mechaniczno – chemicznej powierzchni płytek antymonku galu (GaSb), oferowanych przez Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w celu uzyskania powierzchni o jakości *epi-ready*, spełniającej wymagania stawiane płytkom podłożowym stosowanym w procesie epitaksji. Zbadano wpływ sposobu trawienia płytek na stopień zanieczyszczenia powierzchni. Stwierdzono, że trawienie w kwasie nieorganicznym ma wpływ na czystość powierzchni. Wymieniono wosk polerski rozpuszczalny w trójchloroetylenie na wosk rozpuszczalny w alkoholu. Wyeliminowano etap mycia płytek w parach wrzącego alkoholu mogących pozostawiać smugi. Wprowadzenie powyższych modyfikacji zmniejszyło gęstość zanieczyszczeń oraz grubość powłoki tlenkowej. Znacząco zmniejszono też chropowatość powierzchni, która dyskwalifikowała podłoża jako *epi-ready*.

Słowa kluczowe: GaSb, obróbka mechaniczno - chemiczna, chropowatość, utlenianie, epitaksja

Modification of mechanical-chemical treatment technology of epi-ready GaSb substrates

Abstract: The purpose of this study was to modify the mechanical-chemical treatment technology of epi-ready GaSb substrates produced at the Institute of Electronic Materials Technology. Another aim was to minimize and eliminate the sources of oxidation and contamination generated on the surface of wafers at the washing stage. The effect of substrate etching on the amount of residual contaminants remaining on the surface was investigated. It was found that etching in an inorganic acid has an influence on the purity of the surface. Polishing wax soluble in trichloroethylene was replaced by wax soluble in alcohol. The stage of substrate washing in boiling alcohol was skipped, because it was likely to leave streaks on the surface. As a result of these modifications the thickness of oxide films, which substantially increased the surface roughness and disqualified the use of wafers as epi-ready substrates, was successfully reduced.

Key words: GaSb, mechanical - chemical treatment, roughness, oxidation, epitaxy

1. Wprowadzenie

Celem pracy była modyfikacja technologii obróbki mechaniczno – chemicznej powierzchni płytek antymonku galu (GaSb) w celu uzyskania jakości powierzchni spełniającej wymagania epitaksji z wiązek molekularnych (*MBE - Molecular Beam Epitaxy*). Zakład Technologii Związków Półprzewodnikowych ITME od dłuższego czasu dysponuje technologią wytwarzania polerowanych płytek GaSb o jakości *epi-ready* dla epitaksji metodą MOCVD (*Metal – Organic Chemical Vapour Deposition*). Tymczasem współczesne technologie stawiają wyższe wymagania jakościowe dla podłoży pod względem dopuszczalnych wad powierzchni jakimi są tlenki i zanieczyszczenia. Chropowatość powierzchni płytek dopuszczonych do procesu epitaksji powinna spełniać warunek $Ra \leq 0,5$ nm. W związku z powyższym podjęto decyzję o rozpoczęciu prac badawczo-technologicznych mających na celu uzyskanie podłoży spełniających wymagania epitaksji metodą MBE.

Z powyższych powodów prace badawcze skoncentrowano na dwóch procesach: polerowania i trawienia chemicznego po polerowaniu. Dodatkowo, pojawiła się potrzeba wytwarzania większej ilości podłoży, przez co niezbędne stało się opracowanie nie tylko skuteczniejszej

ale i wydajniejszej metody mycia płytek. Wymagania dla podłoży dla epitaksji metodą MBE wymuszały modyfikację obecnie stosowanej obróbki GaSb. Celem prac było zmniejszenie chropowatości spowodowanej występowaniem warstwy tlenkowej i zanieczyszczeń. Dlatego też postanowiono wybrać i przetestować spośród prezentowanych w literaturze te środki chemiczne, które skutecznie oczyszczają powierzchnię i są proste w użyciu.

Zapotrzebowanie na podłoża o coraz niższej chropowatości wiąże się z wzrastającym zainteresowaniem przyrządami półprzewodnikowymi opartymi na GaSb, tj. fotodiodami, diodami elektroluminescencyjnymi (LED), heterostrukturnymi laserami diodowymi InGaAsSb/AlGaAsSb, fotodetektorami InGaAsSb/GaSb i przyrządami termofotowoltaicznymi InGaAsSb/GaSb [1 - 2]. Stosowane są one m.in. w lampach medycznych, czujnikach śladowych ilości gazu oraz jako elementy ogniw słonecznych podnoszące ich wydajność [3]. Związane jest to z trwającym już od kilku lat poszukiwaniem nowych materiałów na źródła i detektory działające w zakresie długości fal od 2 μ m do 4 μ m. W związku z tym, monokryształy i płytki GaSb stały się ostatnio poszukiwanym materiałem na podłoża pod wieloskładnikowe (potrójne i poczwórne) warstwy epitaksjalne. GaSb jest szczególnie interesującym materiałem ze względu na dobre dopasowanie stałej sieci ($\Delta a/a$ w zakresie od 0,08 % do 0,14 % [2])

do związków typu: InAsSb, GaInAsSb, AlGaAsSb, charakteryzujących się przerwą energetyczną w szerokim zakresie od 0,30 do 1,58 eV [4].

Wykrywanie dłuższych fal, od 8 μm do 14 μm , jest możliwe dzięki międzypasmowej absorpcji w supersiatach opartych na antymonkach. Przykładami potencjalnych zastosowań GaSb, cywilnych i militarnych, są czujniki obrazowe do rakiet i nadzoru systemów wykrywania pożaru oraz monitoringu zanieczyszczenia środowiska. Należy dodać, że zarówno kilka rodzajów gazów przemysłowych, jak i para wodna silnie absorbują promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni. Heterostruktury wytwarzane na podłożach GaSb przydatne są do wytwarzania detektorów tego promieniowania. Przyrządy oparte na GaSb mogą również służyć do monitorowania czystości gazów, wykrywania śladów wilgoci w gazach korozyjnych np. HCl i w procesach obróbki półprzewodników. Dodatkowo płytki GaSb i struktury na nich wytworzone mogą znaleźć zastosowanie do wykrywania mikronieszczelności w zbiornikach toksycznych gazów, takich jak: PH_3 , HF, H_2S w zakładach chemicznych oraz monitorowania *in situ* trawienia plazmowego [3].

Epitaksja dla tych zastosowań wymaga podłoża o powierzchni pozbawionej: mikrorys, warstwy tlenkowej, wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń (np. kurzu) oraz posiadającej jak najmniejszą, możliwą do uzyskania chropowatość. Związane jest to ze sposobem prowadzenia procesu osadzania warstw epitaksjalnych. W pierwszym etapie powierzchnia płytki jest długotrwałe wygrzewana w ultra wysokiej próżni lub trawiona. Następnie, osadzone są atomy lub molekuly substancji chemicznych tworzące monowarstwy, o grubości rzędu 0,3 nm. Możliwe jest dzięki temu uzyskanie warstw różnych związków półprzewodnikowych o wysokiej jakości morfologii powierzchni, ostrych granicach międzyfazowych i precyzyjnie określonej grubości [5 - 6]. Dlatego ważne jest aby powierzchnia była jak najlepiej oczyszczona, tak aby struktura krystaliczna osadzanych warstw nie została zaburzona przez zanieczyszczenia.

1.1. Struktura krystalograficzna i cechy kryształów GaSb

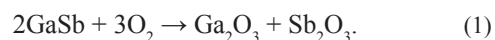
GaSb należy do grupy związków $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ o niskiej temperaturze topnienia ($T = 712\text{ }^\circ\text{C}$), znacznej kruchości, niskiej twardości i bardzo dużej podatności na utlenianie (największej w grupie $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$). Kryształy GaSb otrzymywane są głównie metodą Czochralskiego w różnych jej odmianach, tzn. techniką z użyciem topnika lub w redukującej atmosferze wodoru.

Kryształy GaSb posiadają strukturę blendy cynkowej, w której każdy atom Ga posiada cztery tetraedrycznie rozmieszczone sąsiednie atomy Sb i na odwrót. Płaszczyzna (100) jest schodkowa i zawiera zarówno atomy Ga, jak i Sb. Płaszczyzny (111) mogą być złożone z atomów Ga (oznaczana jako (111)A) lub Sb (oznaczona jako (111)B). Płaszczyzny te wykazują istotne różnice właściwości chemicznych, elektrycznych i mechanicznych. Różnice te mają znaczący wpływ na sposób polerowania mecha-

niczno - chemicznego danej płaszczyzny. Stwierdzono doświadczalnie, że wśród wszystkich związków $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ grupy galowej (GaP, GaAs, GaSb) płaszczyzna (111)A jest wyjątkowo reaktywna chemicznie i wymaga szczególnej uwagi i ostrożności przy ustalaniu stężenia środków polerskich [7].

1.2. Reakcje zachodzące na powierzchni GaSb

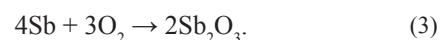
Na powierzchni GaSb już w warunkach otoczenia (temperatura pokojowa, wolny dostęp powietrza) powstaje warstwa nierównowagowych termodynamicznie tlenków $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ według poniższej reakcji [5]:



Jedynymi stabilnymi fazami istniejącymi na powierzchni GaSb w warunkach standardowych są Ga_2O_3 i metaliczny antymon. Tlenek antymonu (III) reaguje z GaSb według reakcji [5]:



Reakcja (2) zachodzi w temperaturze pokojowej. W ten sposób powierzchnia GaSb w kontakcie z powietrzem pokrywa się warstwą tlenkową złożoną z Ga_2O_3 , niewielkiej ilości Sb_2O_3 oraz metalicznego antymonu, który znajduje się na granicy tlenki - GaSb [8]. Wolny antymon jest niekorzystny, ponieważ reaguje dalej z tlenem powodując dalsze utlenianie powierzchni według reakcji [8]:



1.3. Warunki obróbki mechaniczno-chemicznej GaSb

Przygotowanie płytek z GaSb o dobrej jakości powierzchni zależy od wielu czynników, takich jak: prawidłowo dobrane warunki następujących po sobie procesów obróbki mechanicznej (cięcie, szlifowanie) oraz mechaniczno - chemicznej (trawienie, polerowanie, mycie). Do mechanicznego szlifowania płytek GaSb używany jest proszek Al_2O_3 o różnej granulacji ziarna (od 5 μm do 0,05 μm), w mieszaninie wodnej z dodatkiem środka opóźniającego sedymentację.

W procesie polerowania stosowane są dwa rodzaje tkanin o różnej twardości i porowatości. Jako medium polerskie stosowany jest bazowy roztwór krzemionki koloidalnej, którego wyjściową granulację można w pewnym stopniu regulować poprzez zmianę pH. Właściwie dobrane warunki polerowania powinny zapewnić równowagę między oddziaływaniami chemicznymi (utlenianie, rozpuszczanie) i mechanicznymi (usuwanie uszkodzonej warstwy).

1.4. Procesy polerowania i mycia podłoży GaSb o średnicy 2" przed modyfikacjami

Procesy polerowania i mycia zostały opracowane w Zakładzie Technologii Związków Półprzewodnikowych ITME w ramach prac statutowych [9 - 11] i są stosowane

obecnie przy obróbce wszystkich materiałów z grupy $A^{III}B^V$. Wyjątkiem jest etap polerowania, odmienny dla poszczególnych materiałów, a związany z różnymi stężeniami środków trawiących stosowanych w procesie polerowania podłoża.

1.5. Polerowanie

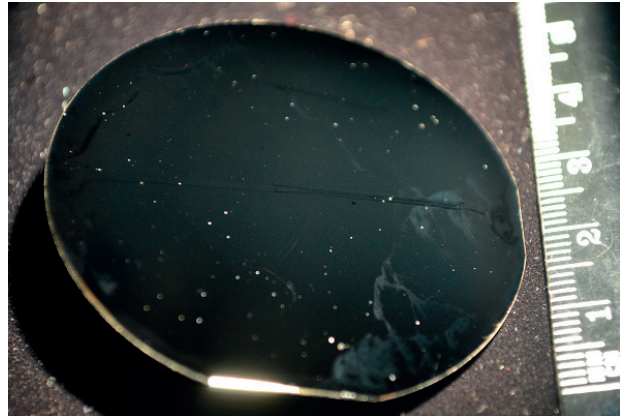
Standardowy proces polerowania mechaniczno - chemicznego przebiega przy jednorazowym załadunku 8 - 10 płytek naklejanych na paletę ceramiczną. Jest to optymalna liczba zapewniająca równomierne rozłożenie siły docisku, a także dzięki odpowiedniemu oddaleniu płytek od siebie, właściwy przepływ medium polerskiego.

Do polerowania GaSb wykorzystuje się dwa roztwory wodne podawane jednocześnie na tkaninę polerską. Pierwszym jest roztwór podchlorynu sodu ($NaOCl$), krzemionki koloidalnej SiO_2 o rozmiarze cząstek 64 nm oraz soli fosforanów sodu używanych jako stabilizatory pH w wodzie dejonizowanej. Wartość pH roztworu powinna zawierać się w granicach od 9,0 do 9,5. Drugim jest roztwór kwasu cytrynowego w wodzie dejonizowanej. Standardowe polerowanie podłoża $A^{III}B^V$ podzielone jest na dwa etapy.

W etapie pierwszym płytki polerowane są na tkaninie Politex przeznaczonej do usunięcia warstwy uszkodzonej po szlifowaniu oraz do otrzymania lustrzanej powierzchni wolnej od podtrawień bądź głębokich mikrorys. W drugim etapie płytki są polerowane na tkaninie OPC firmy Eminess przeznaczonej do uzyskania finalnej powierzchni płytek. Na tym etapie powierzchnia jest wygładzana, a celem jest otrzymanie jak najmniejszej chropowatości i usunięcie mikrorys. Niestety niezależnie od składu roztworów i wielkości dozowania nie jest możliwe całkowite usunięcie mikrorys. Spowodowane jest to kruchością GaSb oraz tendencją do tworzenia się aglomeratów w roztworze krzemionki koloidalnej SiO_2 (Nalco). Aby wyeliminować zbyt duże cząsteczki tlenku krzemu roztwór poddaje się filtracji.

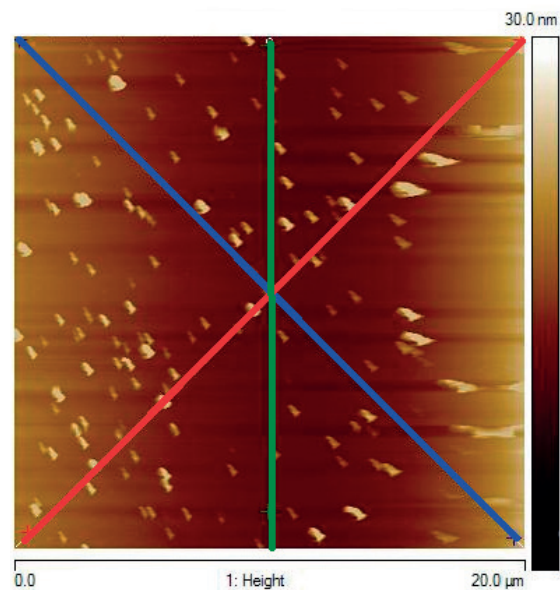
1.6. Mycie po polerowaniu

Mycie po polerowaniu jest procesem, którego celem jest usunięcie wosku polerskiego oraz pozostałości medium polerskiego z powierzchni podłoża. W przypadku materiałów z grupy $A^{III}B^V$ mycie jest procesem wieloetapowym. W pierwszym etapie płytki, bezpośrednio po zdjęciu z palety zanurzane są w rozpuszczalniku w celu rozpuszczenia i usunięcia wosku. W kolejnych trzech etapach usuwa się pozostałości wosku, jony metali, tlenki, a w ostatnim etapie tzw. mycia aktywnego trawiona jest z powierzchni płytki warstwa o grubości 1 nm [9, 11]. Wykorzystywane są w tym celu specjalnie dobrane roztwory wodne detergentów przystosowanych do czyszczenia powierzchni związków $A^{III}B^V$. Poszczególne etapy mycia oddzielone są procesem płukania w wodzie dejonizowanej (DI). Na tym etapie powierzchnia GaSb, przy dłuższym kontakcie z wodą, może się utlenić (Rys. 1). Z tego powodu płukanie w wodzie dejonizowanej ograniczone powinno być do kilkunastu sekund. Wszystkie etapy



Rys. 1. Utleniona powierzchnia płytki GaSb płukanej 10 min. w wodzie DI.

Fig. 1. Oxidized surface of GaSb wafer rinsed in DI water for 10 min..



Rys. 2. Obraz AFM zanieczyszczonej powierzchni GaSb. Obszar $20 \mu m \times 20 \mu m$.

Fig. 2. AFM image of contaminated GaSb surface. Surface area $20 \mu m \times 20 \mu m$.

Tab. 1. Zestawienie wyników pomiarów chropowatości płytki podłożowej GaSb (Rys. 2).

Tab. 1. Collated roughness measurements results for GaSb substrate (Fig. 2).

Rmax	Rz	Rms	Ra (Frequency Cutoff)
11,175 (nm)	9,609 (nm)	2,713 (nm)	2,347 (nm)
13,938 (nm)	8,351 (nm)	3,327 (nm)	2,695 (nm)
9,219 (nm)	4,445 (nm)	1,116 (nm)	0,511 (nm)

mycia odbywają się w płuczce ultradźwiękowej w celu usunięcia mikrozanieczyszczeń (np. ziaren krzemionki koloidalnej) znajdujących się na powierzchni. Końcowym etapem jest suszenie polegające na zanurzeniu płytek w gorącym alkoholu izopropylowym, a następnie powolnym wyjmowaniu, tak aby spowodować laminarne spłynięcie alkoholu z powierzchni. Bezpośrednio po wy-

suszeniu płytki poddawane są wizualnej kontroli jakości powierzchni za pomocą epilampy oraz losowo za pomocą mikroskopu sił atomowych. Następnie pakowane są pojedynczo do pudełek i folii aluminiowej oraz zgrzewane próżniowo.

Opisany powyżej proces nie zapewniał wymaganej jakości powierzchni płytek GaSb. Ponadto, utleniona powierzchnia płytek wymagała powtórnego ich polerowania i powtórzenia procesu mycia, co w przypadku większej partii jest nieekonomiczne. Występujące na płytkach zanieczyszczenia oraz tlenki (Rys. 1) obniżają jakość warstw epitaksjalnych osadzonych na takich podłożach.

Zanieczyszczenia widoczne na Rys. 2 mają znaczący wpływ na wartość chropowatości powierzchni. Wartości średniej arytmetycznej chropowatości R_a określone wzdłuż linii niebieskiej i czerwonej wynoszą ponad 2 nm. Gęstość zanieczyszczeń dyskwalifikuje podłoże dla celów epitaksji. Jedynie chropowatość mierzona wzdłuż linii zielonej wynosi 0,511 nm. Jest to graniczna wartość chropowatości akceptowalna przez odbiorców.

2. Optymalizacja technologii

Po analizie etapów opracowanej technologii okazało się, że należy zmodyfikować etap mycia płytek, podczas którego pojawiają się tlenki i zanieczyszczenia rezydualne. Na powierzchni płytek naklejonych na paletę bezpośrednio po polerowaniu nie zaobserwowano wad widocznych na Rys. 1. Z przeglądu literaturowego wynika jednak, iż warstwa tlenków powstająca na powierzchni GaSb narasta na tyle szybko, że nie jest możliwe zabezpieczenie powierzchni przed ich narastaniem, nawet gdy płytki są pakowane bezpośrednio po myciu do pudełek wypełnionych N_2 [12]. Dlatego celem badań było uzyskanie powierzchni o najwyższym stopniu czystości, możliwej do zaakceptowania przez użytkowników podłoża w minimalnym stopniu pokrytych warstwą tlenkową.

Zaplanowano przeprowadzenie następujących prób:

1. Zastosowanie rozpuszczalnych w alkoholu wosków polerskich do naklejania płytek na krążki ceramiczne. Dotychczas stosowano wosk rozpuszczany w trójchloroetylenie. Jest to substancja ulegająca degradacji podczas długotrwałego przechowywania. Z tego powodu może ona stanowić źródło zanieczyszczeń chemicznych na powierzchni wypolerowanych płytek. Opary trójchloroetyleny są również szkodliwe dla zdrowia.
2. Wykorzystanie płynów polerskich opartych na zawieszynie Al_2O_3 (dotychczasowe roztwory składały się z mieszaniny podchlorynu sodu i krzemionki koloidalnej SiO_2) oraz tkanin polerskich o innej fakturze włókien. Próby miały na celu obniżenie chropowatości i zminimalizowanie liczby mikrorys.
3. Całkowite wyeliminowanie wody dejonizowanej (jako źródła tlenu) w całym procesie mycia oraz wprowa-

dzenie dodatkowego, końcowego etapu trawienia powierzchni (w roztworach kwasów) w celu usunięcia resztkowej warstwy tlenków oraz zanieczyszczeń.

Morfologia powierzchni płytek po zastosowaniu modyfikacji mierzona była *in situ* za pomocą mikroskopu sił atomowych. Jest to metoda wymagana w atestach przez odbiorców, w celu potwierdzenia jakości powierzchni.

3. Przebieg badań

3.1. Próba zamiany wosku polerskiego

W pierwszym etapie przetestowano wosk rozpuszczalny w alkoholu. Kryterium przydatności była wstępna ocena powierzchni wypolerowanych płytek po rozpuszczeniu wosku w alkoholu.

Wosk z płytek rozpuszczano w ciepłym alkoholu o temperaturze ~ 40 °C w czasie 2 min. Obserwacja w świetle lampy halogenowej wykazała, że wosk rozpuścił się całkowicie, nie pozostawiając żadnych smug na powierzchni. Na podstawie powyższych obserwacji podjęta została decyzja o wprowadzeniu do technologii wosku rozpuszczalnego w alkoholu.

3.2. Ocena roztworów polerskich opartych na zawieszynie Al_2O_3

W drugim etapie prac badawczych wypróbowano alternatywny roztwór trawiąco-ścierny firmy Baikowski wykorzystujący Al_2O_3 . Procedura stosowania tego środka została opisana w artykule P. S. Dutty [13]. Podstawowymi zaletami tego roztworu są: brak aglomeratów czynnika ściernego, możliwość bezpośredniego podawania na tkaninę (bez potrzeby dodawania czynnika utleniającego) oraz bardzo drobne ziarna zawieszyny Al_2O_3 . Gwarantowany przez producenta brak aglomeratów oraz dane z artykułu skłoniły do przetestowania tej zawieszyny. Stosując etapy polerowania opisane w artykule [13] wyeliminowano z procesu obróbki mechaniczno-chemicznej szlifowanie i zastąpiono je dwoma etapami polerowania: pierwszy na twardej tkaninie Politex przy użyciu roztworu Baikowski CR1S (ziarno Al_2O_3 o wielkości 0,3 μm), a następnie drugi na miękkiej tkaninie (aksamitny filc) z roztworem Baikowski CR15S (ziarno Al_2O_3 o wielkości 0,05 μm). Zadaniem polerowania na twardej tkaninie jest uzyskanie płaskiej powierzchni, chociaż skutkuje to dużą ilością mikrorys. Finalne polerowanie odbywa się na miękkiej tkaninie w czasie ~ 2 min. Celem tego etapu jest wyeliminowanie drobnych mikrorys. Po wstępnym polerowaniu na twardej tkaninie powierzchnia płytek w świetle lampy halogenowej okazała się całkowicie porysowana, co było zgodne z danymi z artykułu [13].

Podczas drugiego etapu polerowania na miękkiej tkaninie (mimo użycia medium o mniejszym ziarnie) mikrorysy nie zostały jednak usunięte, nawet po wydłużeniu czasu polerowania. Przeprowadzono drugą próbę polerowa-

nia roztworem firmy Baikowski o ziarnistości 0,05 μm w czasie 2 min przy użyciu płytek wypolerowanych według wcześniej opisanej technologii. Powierzchnia obserwowana w świetle lampy halogenowej była również całkowicie porysowana. Potwierdziło to przypuszczenia, że środki bazujące na tlenku aluminium nie nadają się do polerowania GaSb. Można wymienić dwa tego powody. Pierwszy, to większa twardość Al_2O_3 (9 w skali Mohsa) od SiO_2 (6,5 w skali Mohsa), która skutkuje zarysowaniem powierzchni GaSb. Drugi powód, to brak czynnika utleniającego. Roztwór krzemionki SiO_2 jest dodawany do podchlorynu sodu i kwasu cytrynowego. Optymalne polerowanie osiągnięte jest przy równowadze trawienia i ścierania powierzchni. Roztwór firmy Baikowski (pełny skład pozostaje tajemnicą producenta) prawdopodobnie działa tylko ściernie. Jednak mimo niepowodzenia podjęto jeszcze jedną próbę polerowania z użyciem Al_2O_3 . Wykorzystano standardową mieszaninę polerską podchlorynu sodu i wody DI, w której zamiast roztworu Nalco użyto tlenku aluminium. Powierzchnia polerowanych płytek okazała się równie porysowana jak przy stężonym roztworze Baikowski. W związku z powyższym zdecydowano się pozostać przy stosowaniu krzemionki koloidalnej.

3.3. Doświadczalna weryfikacja oddziaływań chemicznych roztworów trawiących z powierzchnią GaSb

Trawienie chemiczne po polerowaniu jest nowym etapem technologii obróbki podłoża GaSb. Został on opracowany na podstawie danych z artykułów P. S. Dutty [13] i C. A. Wanga [12]. W opisanej metodzie, płytki po polerowaniu poddane zostały myciu w ksylenie, acetonie oraz metanolu. Następnie przeprowadzono trawienie w wodnych roztworach kwasów HF i HCl o różnych stężeniach. Zaproponowane kwasy stosowane są w mieszkach do trawienia antymonków w celu ujawnienia dyslokacji, trawienia polerującego oraz usuwania tlenków z powierzchni.

Z literatury wynika, że warstwa tlenkowa pozostająca na powierzchni po procesie płukania płytek z resztek kwasu, jest najgrubsza po wodzie dejonizowanej, a najcieńsza po 2-propanolu [12]. Po płukaniu w wodzie DI na powierzchni pojawił się metaliczny Ga, którego obecność wiąże się z reakcją materiału powierzchni z wodą i powstaniem związku $\text{Ga}(\text{OH})_3$ [14]. Doświadczenia własne potwierdzają, że płukanie w wodzie DI pozostawia na podłożach osad w postaci białych kropek (Rys. 4a). Jest to prawdopodobnie chlorek galu pozostający na powierzchni jako produkt reakcji po rozpuszczeniu tlenków w HCl według reakcji (4) [15]. Ponadto płukanie w wodzie DI może

utleniać powierzchnie płytek dyskwalifikując je do epitaksji. Jest to podstawowy powód aby wyeliminować wodę DI z całego procesu mycia podłoża GaSb po polerowaniu. Modyfikacja ta spowoduje również usunięcie stosowanych obecnie, rozcieńczanych w wodzie, detergentów.

Literatura podaje wiele roztworów używanych do trawienia powierzchni GaSb [14]. Składają się one zazwyczaj z co najmniej dwóch składników: utleniacza i czynnika kompleksującego. Mieszanki ze związkami utleniającymi (głównie kwasem azotowym) gwałtownie rozrywają wiązania Ga z Sb, co skutkuje trawieniem powierzchni i zniszczeniem efektu polerowania. Wydaje się, że niekorzystne jest stosowanie wszelkiego rodzaju utleniaczy, a zwłaszcza H_2O_2 w roztworach trawiących. Mogą one skutkować pojawieniem się na powierzchni bardzo trudno rozpuszczalnego Sb_2O_3 , który występuje jako cienka żółta warstwa. Z powyższych powodów w opracowanych mieszkach trawiących powierzchnie płytek wykorzystano głównie kwas kompleksujący (HCl). Tlenki Ga i Sb są rozpuszczane w HCl według reakcji [15]:



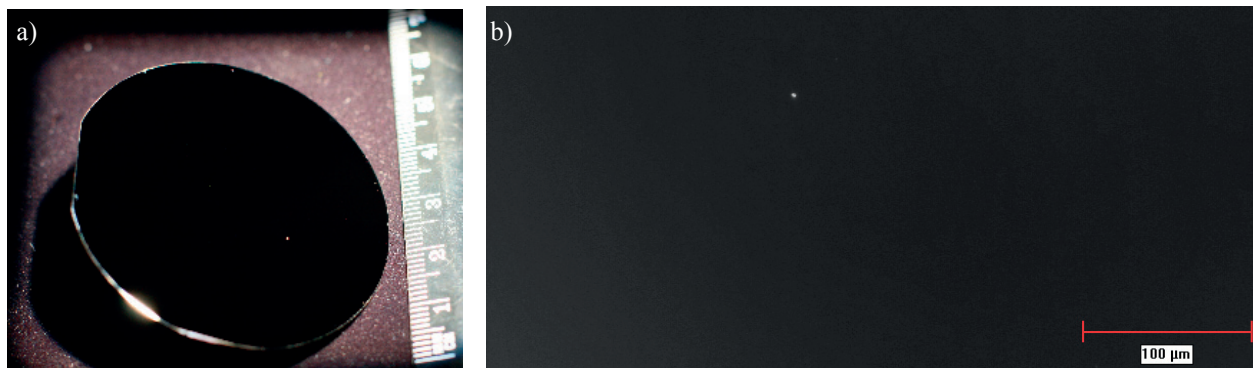
Jest to potwierdzone badaniami XPS, które wykazują o wiele mniejszą intensywność sygnału związanego z tlenem oraz z tlenkami Ga_2O_3 i Sb_2O_3 , po trawieniu w HCl [15]. Główny produkt reakcji czyli trójchlorek galu jest bezbarwny i łatwo rozpuszczalny m.in. w izopropanolu.

W tym opracowaniu do prób trawienia wykorzystano cztery roztwory:

- stężony HCl,
- roztwór HCl z wodą DI w proporcji 1:1,
- roztwór HCl z CH_3OH w proporcji 3:1,
- roztwór HCl z HNO_3 w proporcji 30:1.

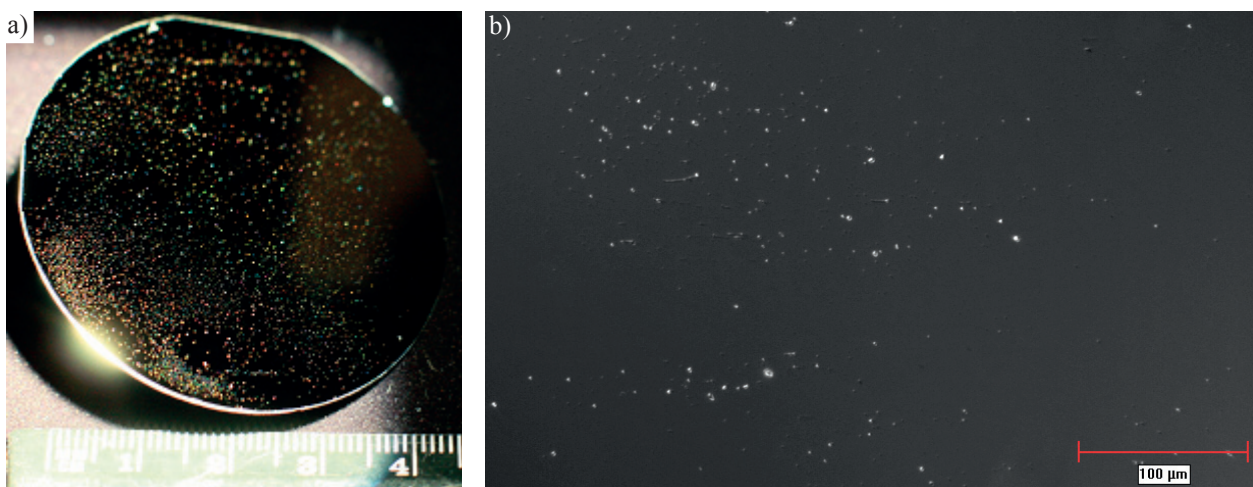
Ostatni roztwór, mimo wykorzystania HNO_3 występuje w literaturze jako trawiacz dla tlenków GaSb, dlatego zdecydowano się również na przetestowanie jego wpływu na jakość powierzchni. Efektywne usunięcie tlenków osiągnięte jest poprzez oczyszczenie chemiczne powierzchni podczas krótkiego działania środka trawiącego, ponieważ zbyt długie trawienie płytki GaSb prowadzi do wzrostu chropowatości.

Morfologię powierzchni płytek GaSb trawionych w wymienionych roztworach przedstawiono na Rys. 3 i Rys. 6.



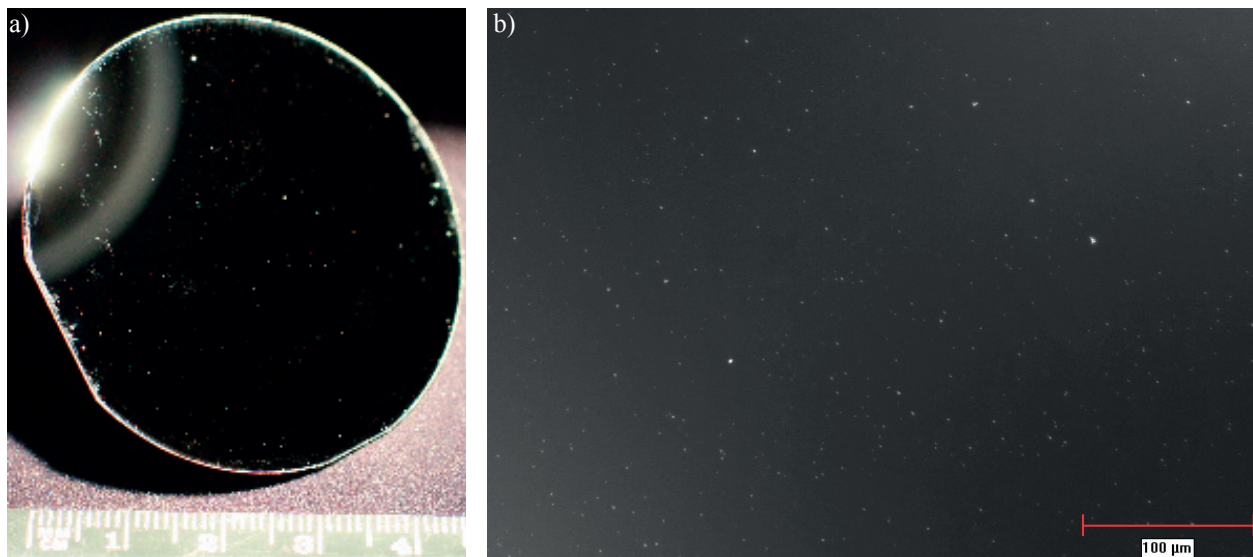
Rys. 3. Powierzchnia płytki GaSb trawiona w stężonym HCl: a) zdjęcie, b) obraz powierzchni w ciemnym polu mikroskopu z kontrastem Nomarskiego.

Fig. 3. Surface of GaSb wafer etched in a concentrated HCl: a) photograph, b) dark field optical micrograph with Nomarski contrast.



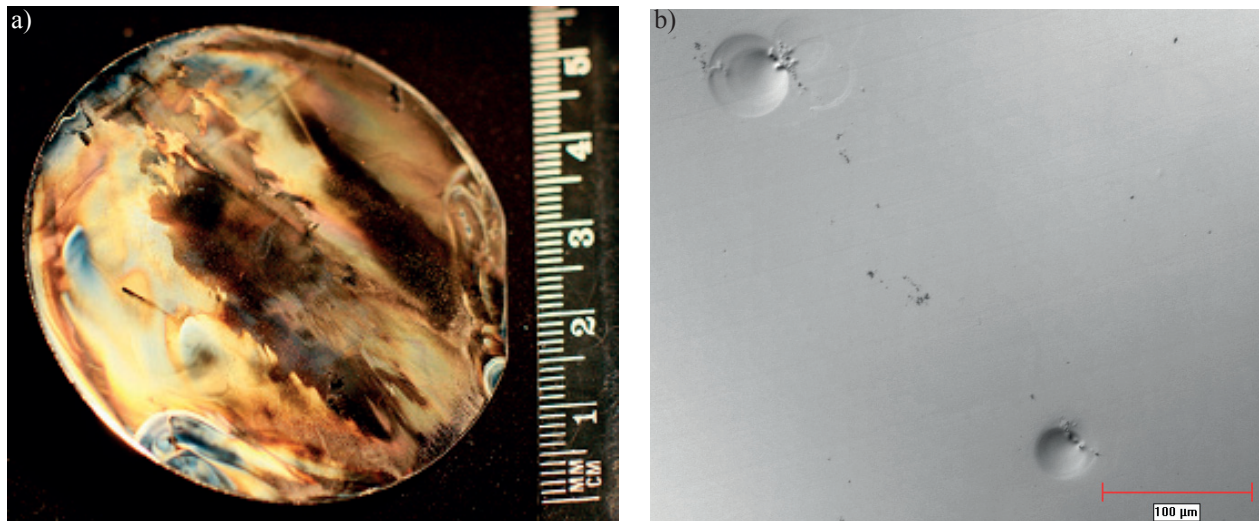
Rys. 4. Powierzchnia płytki GaSb trawiona w HCl z wodą dejonizowaną w proporcji 1:1: a) zdjęcie, b) obraz powierzchni w ciemnym polu mikroskopu z kontrastem Nomarskiego.

Fig. 4. Surface of GaSb wafer etched in HCl with deionized water in 1:1 ratio: a) photograph, b) dark field optical micrograph with Nomarski contrast.



Rys. 5. Powierzchnia płytki GaSb trawiona w HCl z CH_3OH w proporcji 3:1: a) zdjęcie, b) obraz powierzchni w ciemnym polu mikroskopu z kontrastem Nomarskiego.

Fig. 5. Surface of GaSb wafer etched in HCl with CH_3OH in 3:1 ratio: a) photograph, b) dark field optical micrograph with Nomarski contrast.



Rys. 6. Powierzchnia płytki GaSb trawiona w HCl z HNO_3 w proporcji 30:1: a) zdjęcie, b) jamki trawienia widoczne pod mikroskopem z kontrastem Nomarskiego.

Fig. 6. Surface of GaSb wafer etched in HCl with HNO_3 in 30:1 ratio: a) photograph, b) etch pits visible under microscope with Nomarski contrast.

4. Omówienie wyników badań

Najlepszą jakość powierzchni otrzymano po trawieniu płytek w stężonym kwasie solnym (Rys. 3). Nie mniej ważne dla otrzymania czystej powierzchni jest również dokładne wypłukanie produktów reakcji. Do tego celu zastosowano alkohol izopropylowy, w którym rozpuszczają się chlorki powstałe po trawieniu tlenków galu i antymonu, nie pozostawiając osadów na powierzchni.

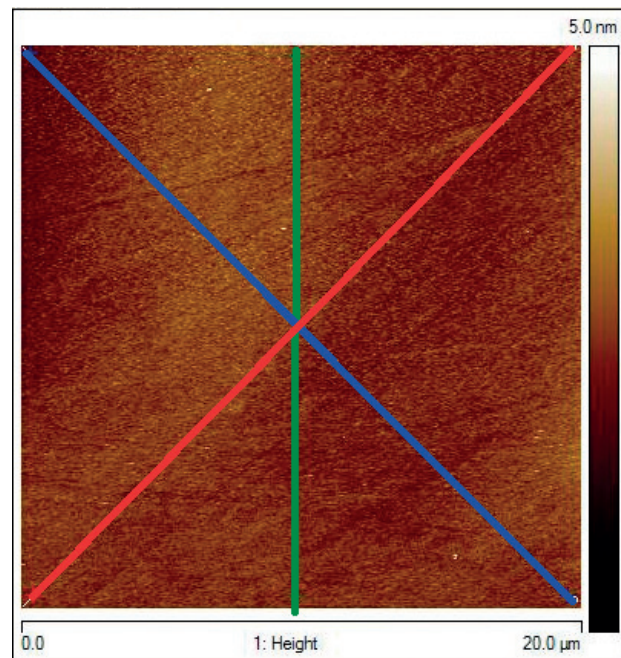
Mieszanka kwasu solnego z wodą DI okazała się nieskuteczna. Na powierzchni pozostały zanieczyszczenia, które nie zostały usunięte w trakcie płukania w alkoholu izopropylowym (Rys. 4b).

Podobne efekty uzyskano po trawieniu w mieszaninie HCl z CH_3OH . Stwierdzono, że dodatek metanolu nie wpłynął na skuteczność trawienia. Również po tym trawieniu pozostała na powierzchni niewielka ilość osadów (Rys. 5b). Trudno jest ustalić skład chemiczny zanieczyszczeń widocznych na obu płytkach. Wszystkie próbki płukane były w izopropanolu dlatego też nie powinny to być pozostałości chlorków (do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [15]).

Żółty nalot na płytce trawionej w mieszaninie HCl z HNO_3 (Rys. 6a) jest prawdopodobnie warstwą Sb_2O_5 , która jest nierozpuszczalna w wodnych roztworach kwasów i zasad. Tlenek ten powstaje w silnie utleniającym środowisku, np. w obecności HNO_3 [15]. Dodatkowo pojawiły się wytrawione jamki, które zniszczyły efekt polerowania (Rys. 6b).

Jakość powierzchni płytki trawionej w stężonym HCl została oceniona przy użyciu mikroskopu sił atomowych. Powyższe badania potwierdziły, że powierzchnia płytki została dokładnie oczyszczona (Rys. 7). Średnia wartość parametru chropowatości $R_{a_{sr}}$ wynosi 0,210 nm (Tab. 2).

Zmierzono również grubość warstwy tlenkowej na



Rys. 7. Obraz AFM powierzchni płytki GaSb po trawieniu w stężonym HCl. Obszar $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

Fig. 7. AFM image of GaSb wafer surface after etching in concentrated HCl. Surface area $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$.

Tab. 2. Zestawienie wyników pomiaru chropowatości płytki podłożowej GaSb, $R_{a_{sr}} = 0,210 \text{ nm}$ (Rys. 7).

Tab. 2. Collated results of roughness measurements for GaSb substrate, $R_{a_{sr}} = 0.210 \text{ nm}$ (Fig. 7).

Rmax	Rz	Rms	Ra (Frequency Cutoff)
1,507 (nm)	0,720 (nm)	0,278 (nm)	0,231 (nm)
1,609 (nm)	0,841 (nm)	0,261 (nm)	0,193 (nm)
1,674 (nm)	0,912 (nm)	0,290 (nm)	0,207 (nm)

płytkę trawioną stężonym HCl, przechowywaną przez 3 miesiące w szafie azotowej w opakowaniu próżniowym. Pomiar wykonany za pomocą elipsometru wykazał obecność warstwy tlenkowej o grubości 0,6 nm.

Mikroskopowe obrazy powierzchni wskazują, że trawienie oczyściło powierzchnię płytki z zanieczyszczeń. Chropowatość R_a nie przekracza 0,5 nm. Najwyższa jej wartość obserwowana jest wzdłuż linii niebieskiej i wynosi 0,231 nm, a najmniejsza wzdłuż linii czerwonej i wynosi 0,193 nm.

5. Podsumowanie

Celem pracy było uzyskanie dobrej jakości powierzchni płytek podłożowych GaSb spełniającej współczesne wymagania dla podłoża stosowanych w procesie epitaksji. W tym celu zmodyfikowano proces mycia płytek po polerowaniu. Etap polerowania pozostał bez większych zmian. Wynika to z faktu, że głównym czynnikiem pogarszającym jakość podłoża były nieusunięte w procesie mycia różnego rodzaju zanieczyszczenia pozostające na powierzchni.

Przetestowano alternatywny roztwór polerski na bazie Al_2O_3 , który miał znacząco przyspieszyć czas polerowania i zredukować liczbę mikrorys okazał się jednak nieodpowiedni dla podłoża GaSb. Powierzchnia po jego zastosowaniu była całkowicie porysowana.

Na etapie polerowania zastąpiono wosk rozpuszczalny w trójchloroetylenie woskiem rozpuszczalnym w alkoholu izopropylowym. Wyeliminowało to szkodliwy rozpuszczalnik, jakim jest trójchloroetylen.

Spośród proponowanych w literaturze roztworów służących do oczyszczenia powierzchni płytek GaSb wybrano i przetestowano te, które usuwały tlenki, nie trawiąc podłoża i nie zwiększając chropowatości. Udało się również ograniczyć ilość środków stosowanych do mycia podłoża, co zwiększyło wydajność całego procesu obróbki płytek.

Podsumowując, można stwierdzić, że skutecznym środkiem służącym do oczyszczenia podłoża GaSb jest roztwór kwasu solnego. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że uzyskano znaczącą poprawę jakości powierzchni płytek i zmniejszono ich chropowatość. Uzyskana wartość chropowatości R_a 0,231 nm jest ponad dwukrotnie mniejsza od wartości równej 0,5 nm, będącej warunkiem akceptacji płytek przez odbiorców. Zmodyfikowanie technologii umożliwiło uzyskanie płytek o znacznie mniejszym stopniu zanieczyszczenia powierzchni w porównaniu do płytek przygotowanych według poprzedniej procedury. Pomiary elipsometryczne wykazały niewielką grubość warstwy tlenkowej, wynosząca 0,6 nm. Całkowite usunięcie tlenków z powierzchni GaSb wydaje się być niemożliwe dlatego gdyż powstają one bardzo szybko w kontakcie z powietrzem.

6. Literatura

- [1] Anikeev S., Donetsky D., Belenky G., Luryi S., Wang C. A., Borrego J. M., Nichols G.: Measurement of the Auger recombination rate in p-type 0.54 eV Ga-InAsSb by time resolved photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 3317 - 3319
- [2] Tsang W. T., Chiu T. H., Kisker W., Ditzenberger J. A.: Molecular beam epitaxial growth of $In_{1-x}Ga_xAs_ySb_y$ lattice matched to GaSb, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 46, 283 - 285
- [3] Dutta P. S., Bhat H. L., Kumar V.: The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material, *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(9) 5821 - 5870
- [4] Milnes A. G., Polyakov A. Y.: Review – Gallium antimonide device related properties, *Solid-State Electr.*, 1993, 36, 803 - 818
- [5] Palisaitis J.: Epitaxial growth of thin films, Physics of Advanced Materials Winter School, 2008, 1 - 16
- [6] Kelsall R. W., Hamley I.W., Geoghegan M., Nanotechnology, 2009, PWN, Warszawa
- [7] Papis – Polakowska E.: Surface treatments of GaSb and related materials for the processing of mid-infrared semiconductor devices, *Electron Technology*, 2005/2006, 37/38, 1- 34
- [8] Kitamura N., Kikuchi T., Kakehi M., Wada T.: Chemical depth profile of thermal oxide on GaSb using XPS method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, 23, 1534
- [9] Bańkowska A.: Zbadanie warunków technologicznych procesu obróbki mechaniczno-chemicznej (OMC) podłoża GaSb i InSb o średnicy 2" i orientacji [100], Sprawozdanie z pracy statutowej ITME, 2005, Warszawa
- [10] Gładki A.: Przygotowanie stanowisk szlifowania i polerowania oraz uruchomienie małoseryjnej produkcji podłoża GaAs otrzymanych metodami LEC Ø 2" i Bridgeman'a, Sprawozdanie z pracy statutowej ITME, 1997, Warszawa
- [11] Gładki A.: Opracowanie warunków przygotowania handlowych podłoża GaAs o średnicy Ø 2" i 3" oraz grubości $100 \pm 20 \mu m$, Sprawozdanie z pracy statutowej ITME, 2005, Warszawa
- [12] C Wang . A., Shiau D. A., Lin A.: Preparation for GaSb and GaInAsSb growth by organometallic vapor phase epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 2004, 261, 385 - 392
- [13] Dutta P. S., Rajagopalan G., Kim H. J., Kumar A.: A novel surface preparation methodology for epi-reaky antimonide based III-V substrates, *Proc. SPIE 5783, Infrared Technology and Applications XXXI*, 2005, 78, 78 - 85
- [14] Faust, J. W. Jr: Compound semiconductors, preparation of III-V Compounds, edited by R. K. Willardson and H. L. Goering ~Reinhold, Chapman and Hall, 1962, London, Vol. 1, Chap. 50
- [15] Liu Z. Y., Hawkins B., Kuech T. F.: Chemical and structural characterization of GaSb(100) surfaces treated by HCl-based solutions and annealed in vacuum, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2002, 21, (71), 71 - 77