### ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŠLĄSKIEJ

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z.60

Er kol. 999

Stanisław 205

WPŁYW PODSTAWOWICH PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNICH NA PRZEBIEG PROCESU ANODYZACJI GRAS

Streszczenie.W artykule tym przedstawiono w sposób syntetyczny wpływ podstawowych parametrów technologicznych na przebieg procesu anodyzacji GaAs.

### 1. WPŁYW ZDEFEKTOWANIA POWIERZCHNI UTLENIANEJ I MIESZANIA ROZIWORU WA PRZEBIEG PROCESU ANODYZACJI

Zauważono, że kolejne anodyzowanie tej samej powierzchni powoduje wydłużenie czasu pasywacji t<sub>pas.</sub>. Na rys. 1 przedstawiono zależności napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji. Z zależności tych wyznaczano czasy pasywacji i wycignięto wniosek, że proces anodyzacji powoduje defektowanie utlenianej powierzchni lub ujawnianie w objętości defektów strukturalnych (o ile są).



Rys. 1. Zależność napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji: 1-t<sub>pas.</sub>= 20 s, 2-t<sub>pas.</sub>= 35 s (pierwsza i druga anodyzacja)

Fig. 1. Dependence of the voltage on the anodic oxidation process duration: 1-tpas. = 20 s, 2-tpas. = 35 s W celu zminimalizowania defektowania powierzchni zastosowano przegrodę mechaniczną między anodą i katodą [1, 2] : Zauważono wyraźny wpływ przegrody na stopień zdefektowania arsenku galu; szczególnie jest to widoczne przy brzegach anodyzowanej próbki.Brzegi próbki zachowują się podobnie jak defekty strukturalne na anodyzowanej powierzchni [1, 3] : Zastosowanie przegrody wyeliminowało wzrost czasu pasywacji (rys. 1). Uszkodzenia powierzchni anodyzowanej powoćują miejscowe przebicia tlenku. Następne procesy anodyzacji przeprowadzano wyłącznie z zestosowaniem przegrody mechanicznej. Nie badano wpływu keztałtu przegrody ani jej odległości od anody.

W celu zminimalizowania powstających podczas anodyzacji gradientów stężeń substancji wchodzących w skład elektrolitu stosowano mieszanie roztworu. Zapobiega ono również przyleganiu pęcherzyków powietrza lub innych gazów do anodyzowanej powierzchni.

Na rys. 2 przedstawiono zależności zmian napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji. Z wykresów wynika, że mieszanie roztworu skraca czas pasywacji powierzchni i zwiększa szybkość narostu tlenku.



- Rys. 2.Zależności napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji GaAs typu n: A- bez dodatkowego oświetlenia powierzchni, B- z dodatkowym oświetleniem
- Fig. 2.Dependecne of the voltage on the n-type GsAs anodic oxidation process: duration: A- without additional lighting of the surface, B- with additional lighting

2. WPEYW GESTOŚCI PRĄDU NA PRZEBIEG PROCESU ANODYZACJI

W zastosowanej metodzie anodyzacji można wyróżnić 3 etapy tworzenia się tlenku.Pierwszy etap, podczas którego następuje zarodkowanie tlenku i pasywacja powierzchni, powinien mieć istotny wpływ na własności międzyfazy tlenek-półprzewodnik [4, 5]. Zbadano dokładnie wpływ gęstości prądu anodyzacji na czas trwania tego etapu. Na rys. 3 przedstawiono zależności napięw. cia od czasu trwania procesu anodyzacji dla różnych gęstości prądu.



Rys. 3.Zależności napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji dla różnych gęstości prądów: 1= 30  $A/m^2$ , 2= 10  $A/m^2$ , 3= 5  $A/m^2$ , 4=3  $A/m^2$ , 5= 2  $A/m^2$ , 6= 1  $A/m^2$ 

Fig. 3. Dependence of the voltage on the anodic oxidation process duration for different current densities: 1= 30  $A/m^2$ , 2= 10  $A/m^2$ , 3= 5  $A/m^2$ , 4= 3  $A/m^2$ , 5= 2  $A/m^2$ , 6= 1  $A/m^2$ 

Z zależności tych wyznaczono czasy pasywacji i przedstawiono na rys. 4. Znajomość czasów pasywacji pozwala na wyznaczenie krytycznej gęstości prądu (j<sub>kr.</sub>), powyżej której możliwy jest wzrost tlenku.

Na rys. 5 przedstawiono zależności odwrotności czasu pasywacji od gęstości prądu. Przedłużenie tej prostej do przecięcia z osią X pozwala na wyznaczenie  $j_{kr_{-}}$ , w tym przypadku (1,420;5)  $A/a^2$ .

W miarę zwiększania stosowanych gęstości prądu wzrasta napięcie pocz. U Na rys. 6 przedstawiono zależność napięcia początkowego od gęstości prądu. Gdy zachodzi konieczność otrzymania tlenków o precyzyjnie określonej grubości, należy ten fakt uwzględnić przy ustawianiu końcowego napięcia.U.

Na rys. 7 przedstawiono sależności grubości tlenku od stosowanegogęstości prądu przy ustalonym napięciu U\_.





Rys. 7.Zależność grubości tlenku od gęstości prądu dla ustalonego napięcia 40 V, przewidywana grubość tlenków 88 nm Fig. 7.Dependence of oxide thickness on the current density for the fixed voltage 40 V predicted thickness of the oxides 88 nm

W tabeli I zestawiono najważniejsze parametry charakteryzujące rozpatryw wany problem. W tym przypadku widać, że przy stosowaniu gęstości prądu anodyzacji do 3  $A/m^2$  różnica między planowaną a otrzymaną grubością tlenku wynosi mniej niż 0,2%. Z chwilą stosowania większych gęstości prądu należy uwzględnić wartość napięcia początkowego U<sub>0</sub>.

100				-
- 494.	o h	<b>A</b> 1	0	- T
- 1- 1	av	σ.	. 0.	- 44

$j_m (A/m^2)$	Ū <sub>m</sub> (∀)	υ <sub>ο</sub> (Ϋ)	d <sub>tp</sub> (nm)	d <sub>to</sub> (nm)	Błąd (%)
3	40	0,1	88	87,8	0,2
5	40	0,4	88	87,1	1,0
10	40	1,1	88	85,6	2,7
30	40	2,7	88	82,1	6,7
150	40	7,1	88	72,4	17,7

Ze zmianą gęstości prądu  $j_m$  zmienia się szybkość narostu tlenku  $\ll V/s$ . Na rys. 8 przedstawiono zależność szybkości narostu tlenku od stosowanej gęstości prądu. W rozpatrywanym zakresie  $\propto$  jest wprost proporcjonalny do  $j_m$ .

Na rys. 9 przedstawiono zmiany napięcia i gęstości prądu podczas całego procesu anodyzacji dla trzech różnych gęstości prądu.

Procesy anodyzacji arsenku galu przeprowadzane w szerokim zakresie gęstości prądu (1 \* 150) A/m<sup>2</sup> przebiegały stabilnie (stała szybkość wzrostu napięcia i stabilny spadek prądu).Wyjątek stanowiły płytki z defektami strukturalnymi na anodyzowanej powierzchni.

Analogiczne parametry procesu anodyzacji dla krzemu zawiera tabela II."

ľa	be	1	a	I	I

j <sub>m</sub> (A/m <sup>2</sup> )	15	40	50	100	150
σ <sub>ο</sub> (V)	13,3	24,6	37,6	71,0	84,0
d <sub>to</sub> (nm)	78,0	83,0	90,0	78,0	90,0
	0,012	0,037	0,042	0,075	0,158
t <sub>pr.</sub> (h)	3,0	1,0	0,9	0,4	0,5

Wpływ podstawowych parametrów technologicznych .4.



Rys. 9. Zmiany napięcia i gęstości prądu podczas anodyzacji GaAs dla różnych gęstości prądu (krzywe ciągłe- zmiany U<sub>a</sub>, krzywe przerywane- zm. ja
Fig. 9. Changes in voltage and current density during GaAs anodic oxidation for different current densities (solid lines- changes in U<sub>a</sub>, dotted lines- changes in j<sub>a</sub>

## 3. WPŁYW KWASOWOŚCI ROZTWORU ANODYZACYJNEGO NA KRYTYCZNĄ GESTOŚĆ PRĄDU CZAS PASYWACJI I SZYBKOŚĆ NAROSTU TLENKU

Zbadano wpływ kwasowości roztworu na przebieg procesu anodyzacji. W tym celu przeprowadzono szereg anodyzacji powierzchni arsenku galu. Aby wyeliminować wpływ oświetlenia, stosowano GaAs typu p. W każdym procesie anodyzowano powierzchnię  $3 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>. Zmieniano gęstość prądu w zakresie (1 ÷ 10) A/m<sup>2</sup>. Ustalano kwasowość roztworu w granicach pH= (5,3 ÷ 9,5). Szeroki zakres stosowanych zmian parametrów pozwolił na optymalizację takich parametrów, jak: pH roztworu i gęstość prądu anodyzacji ze względu na stabilność procesu anodyzacji.

Na rys. 10 przedstawione zależności zmiany napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji. Zależności te były wykreślane na rejestratorze (Y-t) w układzie do anodyzacji. Przedstawiono trzy rodziny charakterystyk dla gęstości prądu: 3  $A/m^2$ , 5  $A/m^2$  i 10  $A/m^2$ . Na szczególną uwagę zasługują zależności otrzymane przy gęstości prądu 5  $A/m^2$ . Mimo szerokiej zmiany kwasowości pH= 5,3  $\div$  8,3 krzywe te pokrywają się. Świadczy to o jednakowym czasie pasywacji i szybkości narostu tlenku. Można wyciągnąć wniosek, że gęstość prądu 5  $A/m^2$  zapewnia powtarzalność parametrów I etepu anodyzacji.

Na rys. 11 i 12 wykreślono zmiany czasu pasywacji i prędkości narostu tlenku w zależności od kwasowości roztworu anodyzacyjnego.

Ze zmlaną kwasowości roztworu zmienia się też krytyczna gęstość prądu (rys.13).Jak można było przewidywać, gęstość prądu krytycznego przyjmuje najmniejszą wartość przy pH= 7. W tym przypadku trawienie tlenku przez elektrolit jest znikome. Jednak takiego elektrolitu nie można stosować, gdyż jakiekolwiek minimalne zanieczyszczenia roztworu powodują nie dające się kontrolować zmiany pH. Należy sporządzić roztwór o możliwie dużej zdolności buforującej  $\beta$  [6]. W skład elektrolitu wchodzi m.in. słaby kwas (winowy lub cytrynowy). Aby sporządzić roztwór buforowy, należy dodać mocnej zasady, np. NH<sub>4</sub>OH.

Zmieniając kwarowość roztworu, stwierdzono, że do pH = 6,5 roztwór posiada dużą zdolność buforującą. Stąd wniosek, że roztwór anodyzacyjny nie może przekroczyć pH = 6,5. W praktyce, aby zachować margines bezpieczeństwa, należy stosować kwasowość rzędu pH = (6,1,6,3). W tym miejscu nasuwa się pytanie, dlaczego nie stosować roztworu o kwasowości np. pH = 4. Otóż, ze wzrostem kwasowości lub zasadowości odczynu roztworu następuje zmniejszenie prędkości narostu tlenku, spowodowane procesem konkurencyjnym do purostu tlenku - trawieniem. Także kontakt utlenianej powierzchni arsenku galu z roztworem w warunkach braku prądu lub przepływu prądu o gęstości mniejszej niż krytyczna powoduje selektywne trawienie powierzchni arsenku galu.



NDEAN podstawowych parametrów technologicznych .....



- Rys. 12. Zmiany prędkości narostu tlenku w zależności od kwasowości roztworu dla różnych gęstości prądu (... 10 A/m<sup>2</sup>, XXX 5 A/m<sup>2</sup>, 444 3 A/m<sup>2</sup>)
- Fig. 12.Changes in the oxide accretion rate depending on the acidity of the solution for different current densities (... 10 A/m<sup>2</sup>, XXX 5 A/m<sup>2</sup>, 444 3 A/m<sup>2</sup>)



St. Los



Rys. 13.Zmiany gęstości prądu krytycznego w zależności od kwasowości roztworu fig. 13.Changes in the critical current density depending on the acidity of the solution

# 4. ROLA OŚWIETLENIA PODCZAS ANODYZACJI PÓŁPRZEWODNIKÓW TYPU M

W przypadku utleniania półprzewodników typu n należy stosować dodatkowe oświetlenie powierzchni anodyzowanej. Światło powoduje bipolarną generację dodatkowych nośników nadmiarowych, co przyspiesza przebieg reakcji elektrodowych na granicy półprzewodnik-elektrolit [7, 8, 9]. Na rys. 14 przedstawiono zmiany napięcia i gęstości prądu podczas anodyzacji arsenku galu typu n, < 111> c poziomie domieszkowania  $N_d = 2,7\div3,3\cdot10^{22}m^{-3}$  bez oświetlenia i z zastosowaniem dodatkowego oświetlenia lampą typu TGL-11559 mocy 50 W.

W przypadku anodyzacji bez dodatkowego oświetlenia powierzchnia tlenku ma charakter mozaikowy. Można tu łatwo zauważyć przynajmniej trzy kolory: fioletowy, ciemnoniebieski i niebieski [10]. Świadczy to o dużej niejednoredności grubeści wytwerzenege w tych warunkach tlenku (tabela II).



Rys. 14.Zmiany napięcia (linie ciągłe) i gęstości prądu (linie przerywane) podczas anodyzacji bez oświetlenia (krzywe 1 i 1), z oświetleniem (krzywe 2 i 2)

Fig. 14. Changes in voltage (solid lines) and current density (dotted lines) during anodic oxidation without lighting (curves 1 and 1'), with lighting (curves 2 and 2')

Mozaikowy charakter tlenku może być także spowodowany niejednorodnością domieszkowania półprzewodnika [11].

Tabela II

Barwa		Grudosć nm	tlenku
Szara		22	
Brunatna		49	
Ciemofioletowa		79	
Jaskrawoniebieska		100	
Jasnoniebieska		130	
Jasnozielona		150	
26lta		170	
Zlota		180	
Czerwonozłota		190	0.1
Czerwonopurpurowa	1000 100	220	
<b>Ciemonisbieska</b>		240	
Zielona		290	
Różowa		520	and the states

Zależność barw interferencyjnych tlenków z GaAs od ich grubości wg [12] (tab. uzupełniona przez autora) Na powierzchni tlenku widoczne są ostre wąskie linie koloru niebieskiego, mogą to być defekty strukturalne na powierzchni półprzewodnika [7].Podczas anodyzacji z dodatkowym oświetleniem powierzchnia tlenku ma jednolitą barwę, co świadczy o jednakowej grubości tlenku.

Na rys. 15 przedstawiono zmiany napięcia od czasu trwania procesu anodyzacji. Zależności te charakteryzują początkowy etap anodyzacji w przypadku utleniania powierzchni GaAs typu n. Widzć tu wyraźny wpływ poziomu domieszkowania półprzewodnika i dodatkowego oświetlenia anodyzowanej powierzchni. Zbadano też przebieg procesu podczas całkowitego zaciemnienia komory do anodyzacji (krzywa A rys. 15).



Rys. 15.Zależności napięcia od czasu trwania anodyzacji: A-całkowite zaciemnienie komory do anodyzucji, B-przy oświetleniu dziennym, D-z zastosowaniem dodatkowego oświetlenia, krzywe A, B, D-półprzewodnik typu n, N<sub>d</sub> = 3 · 10<sup>24</sup> m<sup>-3</sup>, krzywa C-półprzewodnik typu n, N<sub>d</sub> = 9 · 10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup> bez dodatkowego oświetlenia Fig. 15.Dependence of the voltage on the anodic oxidation duration: A-complete blackout of the anodic oxidation chamber, B-in daylight, D-with the use of additional lighting, curves A, B, D-semiconductor

of the type n,  $N_d = 3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ , curve C-semiconductor of the type n,  $N_d = 9 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$  without additional lighting

Początek przebiegu procesu przedstawia krzywa C (rys. 15). Pozostałe parametry anodyzacji były takie same jak w przypadku narostu tlenku z rys.14.

Należy jeszcze zwrócić uwagę na konieczność stosowania matówki w celu uzyskania światła rozproszonego dla jednorodnego oświetlenia próbki typu n"

### 5. PODSUMOWANIE

W artykule tym przedstawiono w sposób syntetyczny wpływ niektórych parametrów technologicznych na przebieg procesu anodyzacji.

- Potwierdzono konieczność stosowania przegrody między anodą i katodą w celu ograniczenia zjawiska defektowania utlenianej powierzchni. Dodatkową zaleta stosowania przegrody jest powtarzalność czasu pasywacji. Na fakt ten nie zwracano uwagi w zacytowanych pracach.
- Stwierdzono konieczność mieszania roztworu anodyzacyjnego i przedstawione skutki jego braku. Szybkości mieszania nie można jednoznacznie określić. gdyż zależy ona od wielu czynników, np. temperatury procesu, rodzaju roztworu, kształtu komory do anodyzacji i konstrukcji uchwytu do mocowania próbek.
- Zbadano dokładnie wpływ stosowanej gęstości prądu na czas trwania procesu. krytyczną gęstość prądu j<sub>kr.</sub> i czas pasywacji t<sub>pas.</sub> . Wyznaczono najkorzystniejsze gestości prądu dla GaAs około 5 A/m .
- Szczegółowo zbadano wpływ gęstości prądu anodyzacji na wielkość napięcia początkowego Un [13] . W literaturze problem ten był pomijany. Mogło to prowadzić do licznych błędów, np. mylnego określenia przyrostu tlenku na jeden wolt przyrostu napięcia anodyzacji lub otrzymania tlenku o grubości znacznie odbiegającej od zaplanowanej.
- Dokładnie zbadano rolę kwasowości roztworu w przebiegu procesu anodyzacji. Wyznaczono najkorzystniejszy przedział kwasowości roztworu AGW pH=6.1=6.3. Stwierdzono, że roztwór AGW powoduje selektywne trawienie powierzchni Gals przy braku przepływu prądu lub gdy wartość jego jest mniejsza niż j<sub>kr.</sub>:
- Uzupełniono tabelę kolorów tlenków z GaAs pozwalającą na wstępną ocenę grubości i jednorodności otrzymanego tlenku.
- Zbadano wpływ dodatkowego oświetlenia anodyzowanej powierzchni w przypadku utleniania półprzewodników typu n.

Przestrzegając powyższych uwag, otrzymywano tlenki o jednorodnych i soczystych barwach, o grubościach 20-520 nm dla GaAs. Maksymalna możliwa do otrzymania w tym procesie grubość tlenku wynosi 800 nm dla GaAs.

### LIPERATURA

[1] Spitzer S.M. i in.: J. Electrochem. Soc., Vol. 122, No 3, 1975, pp.397-~402.



[2] Ishii T. i in.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124, No 11, 1977, pp. 1784-1794 [3] Harvey W.W.:J. Electrochem. Soc., Vol. 114, No 5, 1967, pp.472-478. [4] Croset M. 1 in.: J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No 9, 1979, pp.1543-154

Wpływ podstawowych parametrów technologicznych ...

[5] Szpak S.:J. Electrochem. Soc., Vol. 124, No 1, 1977, pp.107-112.
[6] Libuś W. i in.:Elektrochemia, FWN, Warszawa 1975, 5S.272-276.
[7] Hasegawa H. i in.:J. Electrochem., Soc., Vol. 123, No 5, 1976, pp.713--723.
[8] Wolkenberg A.:Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 50, 1978, pp.249-256.
[9] Faktor M.M. i in.:J. Electochem. Soc., Vol. 125, No 4, 1978, pp.621-629.
[10] Łoś St.:Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1935, ( nie publik<sup>3</sup> )
[11] Samochwałow M.K. i in.:Mikroelektronika, t. 7, wyp. 6, 1978, ss.562-563.
[12] Matsushita K. i in.:J. Electrochem. Soc., Vol. 126, No 7, 1979, pp.1268--1272.
[13] Łoś St.:Metody wytwarzania tlenków naturalnych z GaAs, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Mat.-Fiz. z. 60, Gliwice 1939.

Recenzent: Prof. dr hab. Sławomir Kończak

ВЛИЯНИЕ ГЛАВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ТЕЧЕНИЕ ПРОДЕССА АНОДИРОВАНИЯ GeAs

Резюме

В этой статье представлено синтетическое влияние главных технологических параметров на течение процесса анодирования Gaas.

INPLUENCE OF BASIC TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON GAAS ANODIC OXIDATION PROCESS

### Summary

In this paper the influence of basic technological parameters on GaAs anodic oxidation process has been presented in a synthetic way.