

Р.О. Денисюк¹, В.М. Томашик², З.Ф. Томашик², В.І. Гриців¹

Хімічна взаємодія $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з травильними композиціями H_2O_2 – HCl –лактатна кислота

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

У відтворених гідродинамічних умовах досліджено кінетику розчинення $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травниках системи $HCl - H_2O_2 -$ лактатна кислота. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення (діаграми Гіббса), встановлено області поліруючих, селективних та не поліруючих розчинів, визначено лімітуючі стадії процесу полірування вказаних напівпровідників. Встановлено швидкості хіміко-механічного полірування розчинами $H_2O_2 - HCl$ – лактатна кислота, визначено вплив розведення базових поліруючих травників в'язкими розчинниками на поліруючі властивості та якість поверхні кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Стаття постуила до редакції 15.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Сучасна напівпровідникова техніка невід'ємно пов'язана з попередньою обробкою напівпровідникових матеріалів. Отримання досконалих за атомною структурою, геометричною точністю та заданою шорсткістю напівпровідникових пластин дає можливість виробляти надійні деталі приладів із заданими властивостями, створювати високоякісні поверхні напівпровідникових підкладок. Для цього найчастіше використовують методи хіміко-динамічного (ХДП) і хіміко-механічного (ХМП) полірування. $CdTe$ та тверді розчини на його основі перспективні для виготовлення детекторів X - та γ -випромінювання, а також широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектру [1].

Для хімічного полірування кадмій телуриду розроблено багато галогенвиділяючих травильних композицій, а у випадку твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ такі данні майже відсутні. [2-5]. Найповільнішими швидкостями полірування володіють саме йодвиділяючі та йодвмісні травники, які володіють меншою токсичністю та порівняно високою якістю полірування, тому їх використовують для різних етапів хімічної обробки монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [6-8].

І. Огляд літератури

Процес полірування нелегованого і легованого германієм $CdTe$ у водних розчинах 35 %-на $H_2O_2 -$ 55 %-на $HCl -$ [40 % (80%)-на] лактатна кислота досліджено в [9]. Встановлено, що швидкість розчинення збільшується від 10 до 23 мкм/хв із збільшенням концентрації H_2O_2 в суміші, причому швидкість розчинення $CdTe(Ge)$ у всіх досліджуваних розчинах дещо перевищує швидкість розчинення $CdTe$. Травники, збагачені одночасно і HCl , і лактатною кислотою, є не поліруючими. Лімітування розчинення відбувається за рахунок дифузійних стадій. Дослідження кінетики і механізму розчинення $CdTe$ і твердих розчинів на його основі в розчинах системи $H_2O_2 - HCl$ проводили в роботі [8]. Для цього використовували зразки $CdTe$, орієнтовані в площині (100), а також тверді розчини $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$. Було досліджено розчини $H_2O_2 - HCl$ з вмістом 3-15 об.% H_2O_2 . Показано, що для твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ спостерігається тенденція до збільшення швидкості розчинення при заміні частини атомів кадмію на ртуть.

Дослідження залежності швидкості розчинення твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від складу в сумішах $H_2O_2 - HCl$ – гартратна кислота проводили в роботі [10]. Показано, що чим більший вміст Mn в напівпровіднику, тим більшою є швидкість травлення і тим краща якість отриманої поверхні. При цьому швидкості полірування становлять 5-16 мкм/хв.

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер розчинення $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в розчинах системи H_2O_2 –цитратна кислота [11]. Виявлено, що збільшення x призводить спочатку до зменшення швидкості травлення і наступного зростання з подальшим підвищенням вмісту мангану у твердому розчині та до збільшення діапазону складів поліруючих травників. Швидкості полірування вказаних напівпровідників лежать в межах від 4 до 16 мкм/хв.

II. Методика виконання експерименту

Для дослідження використовували підкладки $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,3 < x < 0,5$) з площею не менше 25 мм^2 , причому товщина зразків становила 1-2 мм. Перед початком проведення вимірювань поверхню напівпровідників протравлювали поліруючим травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу [12] з використанням годинникового індикатора 2-МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Час травлення вибирали таким чином, щоб за одну обробку знімалось 20-50 мкм матеріалу. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне 3-4 вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в зміні товщини не перевищувала 5%). Після травлення зразки промивали 0,5 М розчином $Na_2S_2O_3$ та великою кількістю дистильованої води, після чого їх висушували на повітрі. Як окисник 43 %-ної йодидної кислоти використовували 30 %-ний H_2O_2 , а як комплексоутворюючий агент і модифікатор в'язкості – 80 %-ну лактатну кислоту, всі реактиви марки “х.ч.”. Дослідження проводили в розчинах концентраційного інтервалу, з об'ємним співвідношенням компонентів системи H_2O_2 – $H_2C_2O_4$ – $C_3H_6O_3$ у вершинах трикутника А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0 (рис. 1). Таке співвідношення дає можливість виключити з даного інтервалу розчини, які утворюють губчасту масу з йодом, що виділився в результаті хімічної взаємодії [8, 11].

Для ХМП використовували скляний полірувальник, обтягнутий батистом та змочений приготовленим розчином, на який подавали базовий травник із швидкістю 2 мл/хв. Полірування проводили протягом 2-10 хв. при $297 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$, після чого для видалення залишків реагентів з поверхні кристалу зразки промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату і великою кількістю дистильованої води. Потім їх висушували в струмені сухого повітря. Мікроструктуру зразків досліджували на універсальному контрольному мікроскопі ZEISS JENATECH-inspection з відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ та Leitz/laborlux 12HL з відеокамерою Leica DFC 3200 при збільшенні $50\times \div 1500\times$. Максимальний діаметр поля зору

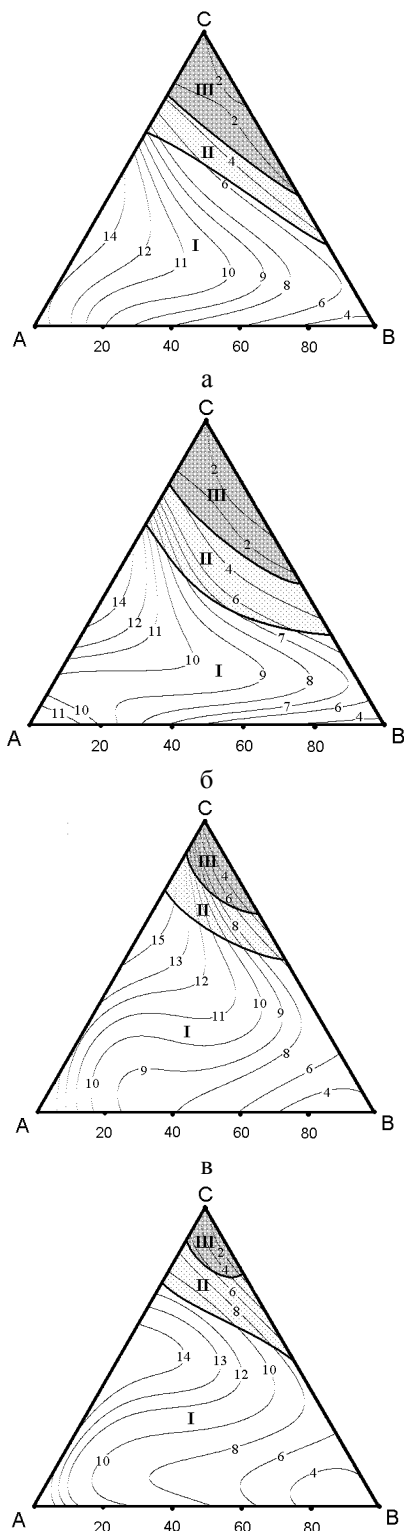
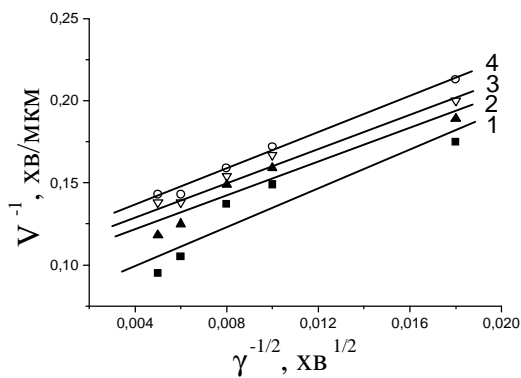
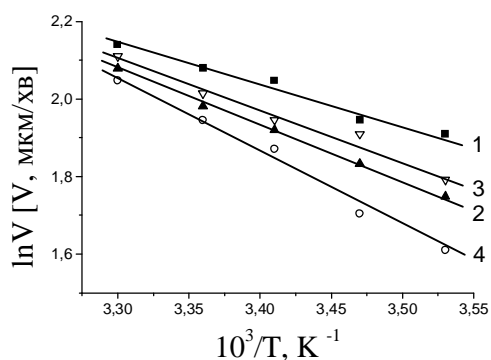


Рис. 1. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $CdTe$ (а), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (б), $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$ (в), $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (г) ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні 30%-ного H_2O_2 : $H_2C_2O_4$: $C_3H_6O_3$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III).



а



б

Рис. 2. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (2), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (3) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (4) від швидкості перемішування ($T = 293 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (в об. %) 4 H₂O₂ + 81 HI + 15 C₃H₆O₃.

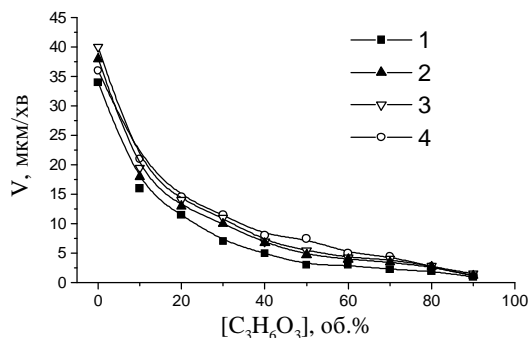
становив 200-250 мкм. Мікрорельєф і структуру поверхні пластин після травлення визначали механічним контактним методом вимірювання шорсткості поверхні за допомогою профілометра ДЕКТАК 3030 auto II

III. Результати дослідження

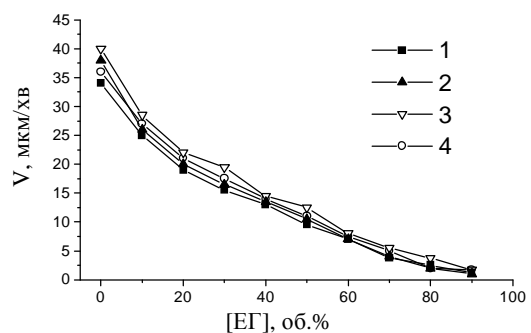
За допомогою методу математичного планування на симплексах побудовано, поверхні однакових швидкостей розчинення CdTe, Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te, Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te в травильних сумішах H₂O₂-HI-C₃H₆O₃ (рис. 1).

Введення в йодвиділяючі розчини на основі H₂O₂-HI водного розчину лактатної кислоти, яка має велику в'язкість, дозволяє в деякій мірі контролювати виділення вільного йоду, який підводиться до поверхні Cd_{1-x}Mn_xTe під час хімікодинамічного травлення. Таким чином можна контролювати і швидкість розчинення досліджуваних зразків.

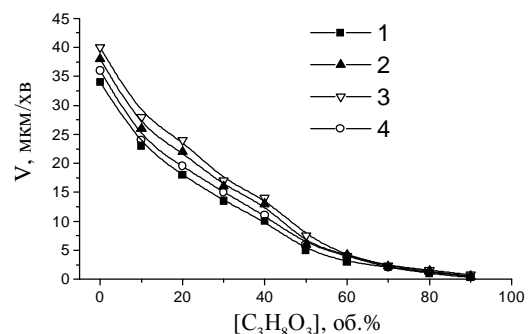
Травники з максимальним вмістом органічної кислоти (60 об. % C₃H₆O₃) сповільнюють швидкість полірування напівпровідників до 2-4 мкм/хв., при цьому спостерігається покращення якості поверхні,



а



б



в

Рис. 3. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (2), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (3) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (4) від розведення базового травника 2Б 80 %-ною лактатною кислотою (а), етиленгліколем (б), гліцерином (в).

що обробляється. В той же час, збільшення вмісту окисника в розчині теж сповільнює швидкість взаємодії з кристалами напівпровідників. При обробці сумішами, що містять 8-10 об. % H₂O₂ (область III), на поверхні кристалів утворюється сірий наліт, а швидкості розчинення мінімальні (2-8 мкм/хв). Селективні розчини зі складом (в об. %) (6-8) H₂O₂ : (59-92) HI : (0-35) C₃H₆O₃ утворюють на поверхні зразка круглі ямки травлення (область II на рис. 1), при цьому швидкість обробки поверхні напівпровідникових пластин становить 4-15 мкм/хв. CdTe та тверді розчини Cd_{1-x}Mn_xTe поліруються зі швидкістю 4-15 мкм/хв розчинами області I з вмістом компонентів (в об. %) (2-6) H₂O₂ : (38-98) HI

: (0-60) $C_3H_6O_3$. Найкраще відполірована поверхня отримується після обробки розчинами з малим вмістом пергідролу (2-4 об. %) та при додаванні лактатної кислоти.

Один з поліруючих розчинів із співвідношенням (в об. %) $4H_2O_2 + 81HI + 15C_3H_6O_3$ було використано для встановлення лімітуючих стадій швидкості розчинення. На рис. 2 представлено залежності швидкості травлення цих напівпровідникових матеріалів від швидкості обертання диску і температури. Встановлено, що полірування лімітується швидкістю дифузії реагентів та продуктів реакції, оскільки дані залежності можна екстраполювати в початок координат [13]. За даними температурної залежності взаємодії $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з цим розчином, використовуючи рівняння Арреніуса, обрахована уявна енергія активації (E_a) (табл. 1). Для всіх досліджуваних напівпровідникових сполук E_a не перевищує 30 кДж/моль, що також вказує на дифузійний механізм процесу полірування напівпровідників розчинами даного складу [13].

Близькі значення отриманих результатів вказують на те, що розчинення монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травильних сумішах H_2O_2 -HI-лактатна кислота, які володіють поліруючими властивостями, відбувається за однотипним механізмом.

Встановлено, що швидкості розчинення кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ травильними композиціями H_2O_2 -HI-лактатна кислота мало відрізняються за величиною, але збільшується діапазон розчинів з поліруючими властивостями із збільшенням вмісту Mn, що може бути пов'язано з його більшою реакційною здатністю у порівнянні з Cd. Така залежність узгоджується з літературними даними [9-11]

Для ХМП кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на основі травильних композицій системи H_2O_2 -HI-лактатна кислота було використано базовий травник складу (в об. %) $2 H_2O_2 + 53 HI + 45 C_3H_6O_3$. Швидкість ХДП для досліджуваних напівпровідників в такому травнику становить 4-6 мкм/хв. Щоб розводити базовий травник використовували 80 %-ну лактатну кислоту, етиленгліколь та гліцерин.

Із розведенням базового травника в усіх досліджуваних розчинах спостерігається зменшення швидкості ХМП від 41 до 0,5 мкм/хв., що пояснюється зменшенням концентрації окисника та підвищенням в'язкості травника: як наслідок,

сповільнюються дифузійні процеси під час полірування. Найбільші швидкості ХМП спостерігаються при травленні $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$, дещо меншими значеннями швидкостей знімання матеріалу характеризується полірування $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, а твердий розчин $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ травиться з найменшою швидкістю (рис. 3).

Швидкості ХМП кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ травильними композиціями на основі системи H_2O_2 -HI-лактатна кислота при розведенні їх органічними розчинниками зменшуються в залежності від природи останніх в послідовності: лактатна кислота \rightarrow гліцерин \rightarrow етиленгліколь, а якість отриманої поверхні покращується в ряду: лактатна кислота \rightarrow етиленгліколь \rightarrow гліцерин, що пов'язано із збільшенням в'язкості розчинника.

Висновки

У відтворених гідродинамічних умовах досліджено кінетику розчинення $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,30; 0,43; 0,50$) в розчинах системи HI- H_2O_2 -лактатна кислота. Побудовано поверхні однакових швидкостей розчинення і визначено лімітуючі стадії процесу розчинення вказаних напівпровідників. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна використовувати більшість розчинів досліджених розчинів, а полірування напівпровідників лімітується процесом дифузії. Виявлено, що внесення в твердий розчин Mn призводить до збільшення діапазону поліруючих травників. Визначено вплив розведення базового поліруючого травника органічними розчинниками на швидкість ХМП та якість полірованих поверхонь кристалів. Встановлено, що як в'язкий органічний розчинник базового травника для ХМП найкраще використовувати гліцерин.

Денисюк Р.О. – кандидат хімічних наук, доцент;

Томашик В.М. – доктор хімічних наук, професор, вчений секретар;

Томашик З.Ф. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Гриців В.І. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*, 2, сс. 5-29 (1995).
- [2] В.Н. Томашик, З.Ф.Томашик. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ // *Неорган. материалы*, 33(12), сс. 1451-1455 (1997).
- [3] З.Ф. Томашик, И.И. Гнатив, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук. Химическое растворение монокристаллов $CdTe$ и твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в бромвыделяющих травильных композициях системы H_2O_2 -HBr-этиленгликоль // *Журн. неорган. химии*, 51(8), сс. 1406-1409 (2006).
- [4] З.Ф. Томашик, И.Б.Стратийчук, В.М.Томашик. Взаємодія нелегованого та легovanого $CdTe$ з травильними розчинами системи H_2O_2 -HBr-тартратна кислота // *Фізика і хімія твердого тіла.*, 6(1), сс. 99-103 (2005).

- [5] З.Ф. Томашик, О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // *Конденсир. среды и межфаз. границы*, **4** (2), сс. 159-161 (2002).
- [6] З.Ф.Томашик, Р.А.Денисюк, В.Н. Томашик [та ін.]. Химическое травление монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ растворами иода в метаноле // *Журн. неорган. химии*, **54**(6), сс. 945-949 (2009).
- [7] Р.О.Денисюк, З.Ф.Томашик, О.С.Чернюк [та ін.]. Хімічне розчинення монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травильних сумішах I_2-HI // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(1), сс. 134-137 (2009).
- [8] О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Химическое травление $CdTe$ и твердых растворов на его основе в растворах системы H_2O_2-HI // *Оптоэлектроника и полупроводн. техника*, (37), сс. 147-149 (2002).
- [9] О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук. Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия $CdTe$ с растворами системы H_2O_2-HI -молочная кислота // *Конденсир. среды и межфаз. границы*, **4**, (3), сс. 242-246 (2002).
- [10] Р.А. Денисюк, В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик [и др.]. Химико-динамическое полирование монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ травителями H_2O_2-HI -винная кислота // *Оптоэлектроника и полупроводн. техника*, (44), сс. 80-83 (2009).
- [11] R.O. Denysyuk, V.M.Tomashik, Z.F.Tomashik [et al.]. Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions by H_2O_2-HI -citric acid etchant compositions // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, **12** (2), pp. 125-128 (2009).
- [12] Г.М. Орлова, Т.П.Ермолаева. Кинетические закономерности травления соединений типа $A^{II}B^{VI}$ // *Журн. прикл. химии*. **54** (9), сс. 1960-1963 (1981).
- [13] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова [и др.]. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников Радио и связь, М. 136 с. (1982).

R.O. Denysyuk¹, V.M. Tomashik², Z.F. Tomashik², V.I. Grytsiv¹

Chemical Interaction of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ with H_2O_2-HI -Lactic Acid ($C_3H_6O_3$) Etchant Compositions

¹Ivan Franko Zhytomyr State University

²V.Ye Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine

In reproducible hydrodynamic conditions the kinetics of $CdTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ dissolution $NI-H_2O_2$ -lactic acid has been studied. The surfaces of equal etching dissolutions (Gibbs diagrams) have been constructed and the regions of polishing, selective and non polishing solutions have been determined. Limiting stages of the mention above semiconductors dissolution have been defined. Rates of the chemical mechanical polishing of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions by the H_2O_2-HI -lactic acid etchants has been determined and the influence of the dilution of the base polishing etchants by the viscous solvents on the polishing properties and the surface quality of semiconductors has been defined.