ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 854-858

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 854-858

УДК 621.794'4 : 546.47/48'24

ISSN 1729-4428

Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.І. Гнатів

Застосування водних розчинів HNO_3–HBr для хімічного полірування монокристалів $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки 41, м. Київ, e-mail: okrepka@isp.kiev.ua

У відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням установки для хіміко-динамічного полірування досліджено взаємодію твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ з травильними композиціями HNO_3–HBr. Встановлено залежність швидкості розчинення вказаних матеріалів від співвідношення компонентів травника, а також від складу твердого розчину. Визначено концентраційні межі розчинів, які можна застосовувати для полірування поверхні монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, швидкість розчинення, травник, хіміко-динамічне полірування.

Стаття поступила до редакції 25.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Кадмій телурид та тверді розчини $Zn_xCd_{1-x}Te$ володіють широким комплексом фізико-хімічних властивостей і достатньо широко використовуються при виготовленні приладів сучасної електроніки. Широкозонні напівпровідникові кристали $Zn_xCd_{1-x}Te$ є перспективним матеріалом для компактних і не потребуючих охолодження детекторів рентгенівського і γ-випромінювання, а CdTe застосовують в нелінійній оптиці, оптоелектроніці, геліоенергетиці тощо. Однак, незважаючи на широке практичне використання вказаних матеріалів існують проблеми, що пов'язані із вибором оптимальних складів поліруючих травильних композицій для хіміко-механічного (ХМП) і хіміко-динамічного полірування (ХДП), а також розробкою відповідних технологічних процесів.

Найчастіше для хімічної обробки поверхні напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ застосовуються бромвмісні суміші, серед яких найбільш поширені розчини брому в метанолі [1-3] та Br_2–HBr [4-6]. Проте такі травники характеризуються великою швидкістю зняття матеріалу, значною токсичністю компонентів, до того ж існують значні труднощі при їх приготуванні та зберіганні внаслідок великої леткості вільного брому.

Для уникнення використання сильно токсичних вихідних компонентів доцільно застосовувати бромвиділяючі травильні композиції на основі HBr, в яких як окисник можна використовувати HNO_3, H_2O_2 або водні розчини калій дихромату. Нітратна та бромидна кислоти як реагенти для формування травників мають такі позитивні якості: вони здатні досить довго зберігати вихідну концентрацію у водних розчинах; в промисловості розроблені методи одержання цих речовин високого ступеня чистоти, що важливо при застосуванні в технології напівпровідникових матеріалів; їх зберігання не потребує спецобладнання; травильні суміші на їх основі досить легко готувати, а свої властивості вони зберігають протягом декількох тижнів.

У роботі [7] досліджено розчинення CdTe у водних розчинах HNO_3–HBr, в яких вихідними реагентами було обрано 49 %-ну HBr і 57 %-ну HNO_3. Встановлено, що швидкість розчинення CdTe зростає із збільшенням вмісту HNO_3, а в результаті травлення на поверхні присутні, крім $CdTeO_3$ та $CdTe_2O_5$, ще й елементарний телур. Із порівняння концентраційних залежностей швидкостей розчинення CdTe і Te в водних розчинах HNO_3–HBr автори зробили висновок, що розчинення CdTe лімітується швидкістю розчинення телуру, який утворюється на поверхні в результаті хімічної взаємодії з травником. Відмічається, що швидкість розчинення CdTe в травильних сумішах HNO_3–HBr–H_2O є однією з найвищих серед травників галогенвиділяючих систем HNO_3–Hal і знаходиться в межах 2-150 мкм/хв. Проте в цій роботі не визначено областей поліруючих і неполіруючих розчинів, не наведено відомостей про морфологію поверхні, одержаної після травлення, що ускладнює практичне застосування результатів цих досліджень для ХДП монокристалів CdTe.

Закономірності хімічного травлення

монокристалів нелегованого та легованого CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ у водних розчинах H_2O_2–HBr вивчено в [8,9]. Швидкість травлення вказаних матеріалів в таких розчинах змінюється від 4 до 23 мкм/хв, а процес розчинення лімітується дифузійними стадіями. Встановлено склади поліруючих і неполіруючих травильних композицій та показано вплив вмісту цинку в складі твердого розчину $Zn_xCd_{1-x}Te$ і природи легуючої домішки як на швидкість розчинення, так і на якість отриманої поверхні.

Оскільки попередні дослідження показали перспективність застосування бромвиділяючих травильних композицій на основі HNO_3 і HBr для хімічної обробки напівпровідникових телуридів $A^{II}Te$, а також враховуючи вищенаведені дані, виникає необхідність проведення комплексних досліджень процесів, які протікають на границі розділу твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з водними розчинами HNO_3–HBr, створення нових травильних композицій на їх основі та оптимальних режимів модифікації поверхні напівпровідників типу $A^{II}B^{VI}$.

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ з водними розчинами HNO_3–HBr, вивчення лімітуючих стадій та визначення механізму розчинення, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню цих напівпровідникових матеріалів, розробка та оптимізація на основі отриманих експериментальних даних поліруючих травників для застосування їх в процесі ХДП для технологічних операцій різного призначення.

I. Методика експерименту

Для експериментальних досліджень використовували монокристали твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, що були одержані з парової фази, а також вирощені методом Бріджмена $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ та $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$. З метою виявлення впливу вмісту цинку в складі $Zn_xCd_{1-x}Te$ на хімічну поведінку твердого розчину у вказаних травниках при тих же умовах досліджували також CdTe, вирощений методом Бріджмена. Зразки вирізали з монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням: при цьому площа пластин становила приблизно 0,5 $см^2$, а товщина – 2-2,5 мм. Порушений шар, який утворювався в процесі різки, частково видаляли механічним шліфуванням з застосуванням водних суспензій абразивних порошків М 10, М 5 та М 1.

Для видалення з поверхні пластин забруднень, що з'являються при різці та шліфуванні, проводили промивку пластин в теплій дистильованій воді з додаванням поверхнево-активних речовин. Після цього зразки багаторазово промивали дистильованою водою і висушували на повітрі. Далі підготовлені пластини приклеювали за допомогою піцеїну неробочою стороною на кварцові підкладки. Залишки піцеїну з поверхні зразків та підкладок відмивали органічними розчинниками: ацетоном, толуолом та етиловим спиртом.

Перед дослідженнями хімічного розчинення з поверхні зразків видаляли порушений при різці і шліфуванні шар товщиною 100-120 мкм травником того ж складу, в якому проводили подальше розчинення. Всі дослідження закономірностей розчинення вказаних матеріалів в травильних композиціях HNO_3–HBr проводили у відтворюваних гідродинамічних умовах із використанням методики диску, що обертається, на установці для ХДП [10]. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини пластин за допомогою багатообертового індикатора 1МИГП з точністю ± 0,5 мкм. Одночасно розчиняли 4 зразки, при цьому відхилення при вимірюванні товщини не перевищувало 5 %. Оскільки процес травлення проводили протягом 3-5 хв., то похибка у визначенні швидкостей травлення знаходиться в межах 0,1-0,2 мкм/хв.

Для приготування травильних композицій використовували 70 % -ну HNO_3 та 40 %-ну HBr (всі реактиви марки „ос.ч."). Перед процесом травлення розчини витримували протягом двох годин для протікання хімічної взаємодії між компонентами:

$HNO_3 + 3HBr = NOBr + Br_2 + 2H_2O$

$2NOBr = Br_2 + 2NO$

По закінченні процесу травлення пластини промивали спочатку у 0,1 М водному розчині натрій тіосульфату ($Na_2S_2O_3$) для повного видалення з поверхні непрореагованого брому, потім декілька разів в дистильованій воді і висушували на повітрі.

Мікроструктуру отриманих після травлення поверхонь фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопу ZEISS JENATECH-Inspection з відеокамерою при збільшенні від 25× до 1600×. Шорсткість полірованої поверхні вимірювали за допомогою приладу DEKTAK 3030 auto II.

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 представлена концентраційна залежність швидкостей розчинення (ν) CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ в травильних композиціях HNO_3–HBr. Дослідження проводили при температурі 296-299 К і швидкості обертання диску (γ) 86 $хв^{-1}$ в інтервалі концентрацій 1-50 об.% HNO_3 в HBr. Як видно з рисунку, при збільшенні вмісту HNO_3 в травильній композиції від 1 до 12 об.% швидкість розчинення CdTe зростає від 0,7 до 38 мкм/хв. Характер розчинення монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ дещо інший: швидкість їх розчинення змінюється в залежності від вмісту цинку від (0,3-0,7) до (33-37) мкм/хв, причому при вмісті в розчині 10 об.% HNO_3 в HBr на концентраційній залежності для всіх твердих розчинів спостерігається незначне зниження швидкості травлення. При подальшому зростанні вмісту HNO_3 в HBr від 12 до 50 об.%

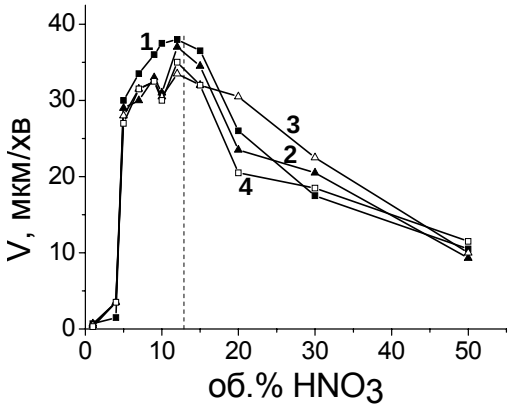


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe **(1)**, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ **(2)** $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ **(3)** та $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ **(4)** в розчинах системи HNO_3–HBr, (T = 298 K, γ = 86 хв$^{-1}$).

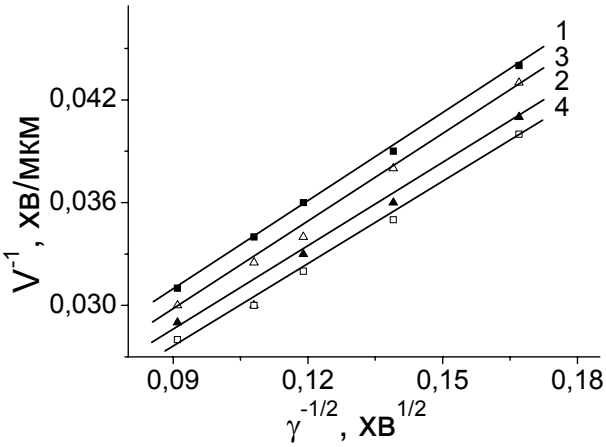
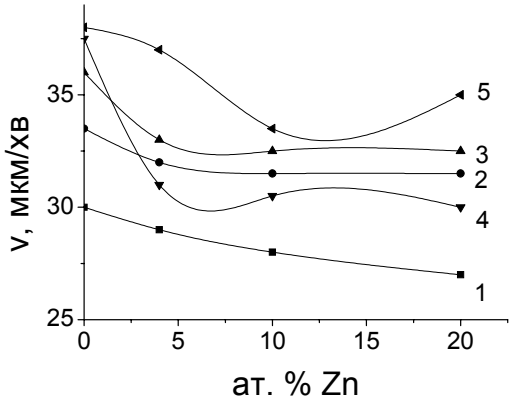
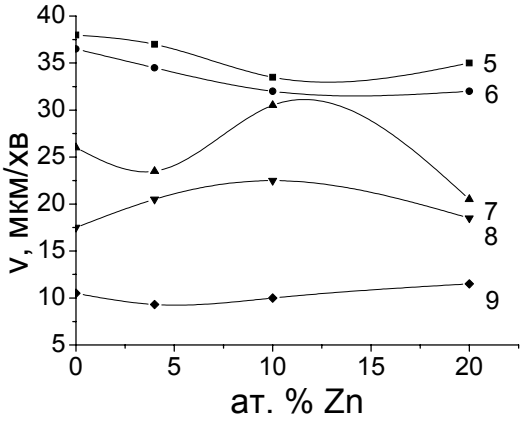


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe **(1)**, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ **(2)** $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ **(3)** та $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ **(4)** від швидкості обертання диску (γ) в розчині, що містить (об. %): 9 HNO_3 + 91 HBr (T=299 K).



а)



б)

Рис. 2. Залежність швидкості травлення твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ від вмісту цинку в сумішах HNO_3–HBr, що містять HNO_3 (об. %) відповідно: ***а*** – 5 (***1***), 7 (***2***), 9 (***3***), 10 (***4***), 12 (***5***); ***б*** – 15 (***6***), 20 (***7***), 30 (***8***) і 50 (***9***).

швидкість розчинення як CdTe, так і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ поступово зменшується.

Для всіх досліджуваних матеріалів максимальна швидкість розчинення (33-38 мкм/хв) спостерігається в суміші, яка містить 12 об.% HNO_3. Виходячи з густин кислот та їх концентрацій, об'ємне співвідношення 70 %-ної HNO_3 та 40 %-ної HBr, при якому вони повністю прореагують згідно реакції (1), становить 1 / 6,9, що відповідає об'ємному вмісту нітратної кислоти в суміші 12,6 об.% HNO_3 (вертикальна лінія на рис. 1). Таким чином, залежно від молярного співвідношення [HNO_3] / [HBr] бром, що утворюється, може розчинятися в надлишку HBr, утворюючи травильні суміші, які за своїми властивостями схожі на розчини Br_2–HBr [4-6], або ж знаходитись у вільному стані з HNO_3 та продуктами їх взаємодії. Подальше збільшення в суміші вмісту окисника – HNO_3 (від 15 до 50 об. %) призводить до зменшення швидкості травлення зразків: для CdTe від 38 до 10,5 мкм/хв, для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ від 37 до 9,3 мкм/хв, для $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ від 33 до 10 мкм/хв і від 34 до 11,5 мкм/хв для $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$. У травниках з високим вмістом HNO_3 (понад 15 об. %) вільний бром виділяється у другу фазу, що погіршує властивості самого травника, а, відповідно, впливає на стан поверхні кристалів, якість якої значно погіршується.

Беручи до уваги цей факт, дану концентраційну залежність швидкостей травлення CdTe та твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ в розчинах HNO_3–HBr можна пояснити наступним чином: із збільшенням вмісту окисника концентрація брому в травильній композиції зростає і досягає свого максимального значення при 12,6 об.%, що в свою чергу відповідає максимальній швидкості травлення. Подальше збільшення HNO_3 від 15 до 50 веде до зменшення концентрації активного компоненту у травнику, а, відповідно, і до зменшення швидкості розчинення.

На рис. 2 а, б наведено залежності швидкості розчинення твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ від вмісту цинку в їх складі.

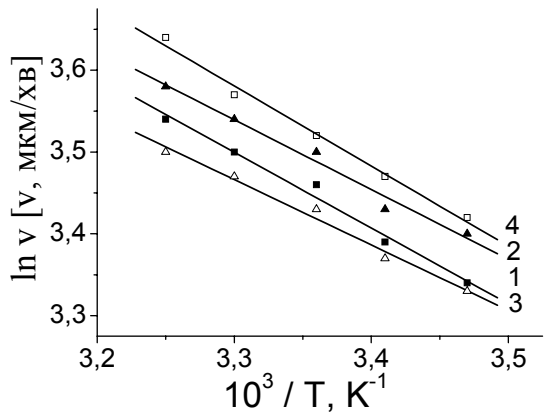


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe **(1)**, $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ **(2)** $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ **(3)** та $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ **(4)** від температури (γ = 86хв$^{-1}$) в розчині, що містить (об. %): 9 HNO_3 + 91 HBr.

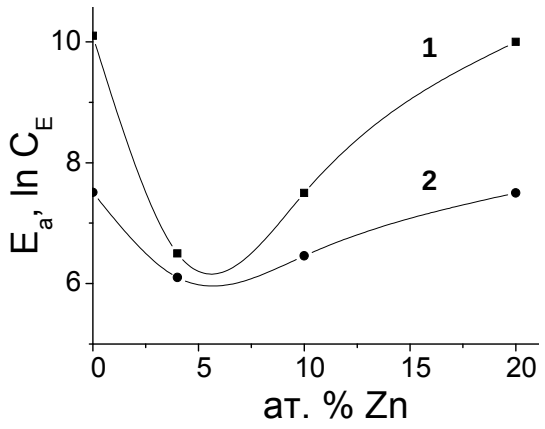


Рис. 5. Залежність уявної енергії активації (***E_a***, кДж/моль) і логарифму передекспоненційного множника (***ln C_E***) процесу розчинення твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ від вмісту цинку в травильній композиції, що містить (об. %): 9 HNO_3 + 91 HBr.

Видно (рис. 2, а), що при вмісті HNO_3 до 12 об.% швидкість травлення твердих розчинів в сумішах HNO_3–HBr зменшується із зростанням вмісту цинку, хоча в залежності від вмісту HNO_3 у вихідній суміші швидкості травлення можуть змінюватися доволі немонотонно, що особливо проявляється при використанні розчинів, які містять 10-12 об.% HNO_3 (криві 4, 5). Зростання вмісту HNO_3 від 12 до 50 об.% (рис. 2, б) слабо впливає на таку залежність і лише при вмісті 20 об.% HNO_3 (крива 7) вона проявляє немонотонність, як і у випадку розчинів, що містять 10-12 об.% HNO_3.

З метою визначення процесів, які протікають під час розчинення CdTe, $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ в сумішах HNO_3–HBr було досліджено залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диску і від температури травника в розчині складу 9 об.ч. HNO_3 + 91 об.ч. HBr. Відповідні графічні залежності побудовано в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ (рис. 3) та $ln\ v \sim 1/T$ (рис. 4). Такі дослідження дозволяють визначати, яка стадія – дифузійна чи кінетична лімітує загальний процес розчинення.

Як видно з рис. 3, процес розчинення вказаних матеріалів лімітується змішаною кінетикою, оскільки відповідні прямі відсікають відрізки на осі ординат. При вивчені температурних залежностей швидкості травлення в інтервалі температур 288-308 К (при γ= 86 хв$^{-1}$) було встановлено (рис. 4), що енергія активації у всіх випадках знаходиться в інтервалі 6,5-10,2 кДж/моль, що вказує на лімітування процесу розчинення дифузійними стадіями. Ця неузгодженість отриманих результатів може бути пояснена або переважанням в змішаній кінетиці дифузійних процесів, або частковою пасивацією поверхні при розчиненні напівпровідникових матеріалів із збільшенням температури.

З отриманих температурних залежностей було розраховано величини уявної енергії активації (***E_a***) і логарифму передекспоненційного множника (***ln C_E***) процесу розчинення твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ в травильній композиції, що містить 9 об. %. HNO_3 та 91 об. % HBr. На рис. 5 показано, як ці величини залежать від вмісту цинку в складі твердого розчину. Видно, що вони набувають мінімального значення при вмісті Zn приблизно 5 ат. %, що необхідно враховувати при розробці травильних композицій для твердих розчинів. Цілком ймовірно, що такі ж залежності будуть спостерігатися і при хімічному травленні цих твердих розчинів іншими травильними композиціями та можуть мати місце при хімічному травленні інших твердих розчинів.

Слід зазначити, що травники з невеликим вмістом HNO_3 (5-12 об. %) виявилися найбільш перспективними для формування на їх основі поліруючих травильних композицій для ХДП, оскільки після травлення такими сумішами практично на всіх досліджуваних зразках одержували поверхню з дзеркальним блиском. Травильні композиції цього інтервалу володіють середніми (25-38 мкм/хв) швидкостями травлення, що дозволяє пропонувати їх для операцій видалення з поверхні пластин CdTe і твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ порушеного шару після шліфування абразивними порошками, а також для швидкого контрольованого зменшення товщини пластин до заданих розмірів.

Оскільки до поверхні напівпровідників, які використовуються для виготовлення робочих елементів приладів, висуваються високі вимоги щодо їх чистоти, дуже важливо, щоб при підготовці поверхні застосовувати якомога менше різноманітних реактивів, які можуть вносити додаткові забруднення. Таким чином, всі процеси, що стосуються етапу хімічного травлення поверхні бажано здійснювати травниками, які містять одні й ті ж компоненти в різному співвідношенні в межах даної системи HNO_3–HBr. При цьому потоншення пластини до заданої товщини слід проводити швидкими травниками, а фінішне хіміко-динамічне полірування – дуже повільними травильними

композиціями, які можна розробити на основі досліджених сумішей шляхом додавання певних кількостей органічних кислот або модифікаторів в'язкості. За результатами цих досліджень розроблено варіант способу обробки шайб досліджуваних матеріалів, при якому пластину спочатку обробляють у розчині з високою концентрацією HNO_3 (швидкість травлення ~ 40 мкм/хв), а фінішне полірування проводять в збагаченій на HBr травильній композиції, швидкість розчинення у якій на порядок менша. Цим значно скорочується час обробки за рахунок зменшення числа технологічних операцій і післяопераційних відмивок.

Висновки

Встановлено характер хімічної взаємодії монокристалів нелегованого CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ і $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ з бромвиділяючими сумішами HNO_3–HBr. Побудовано концентраційні залежності швидкостей травлення вказаних матеріалів і показано, що процес розчинення у всіх випадках визначається змішаною кінетикою. Встановлено, що для формування поліруючих травильних композицій перспективними є розчини з вмістом 5-12 об. % HNO_3 в HBr, а швидкість хіміко-динамічного полірування цих напівпровідників складає 25-38 мкм/хв.

Окрепка Г.М. – аспірант;
Томашик З.Ф. – канд. хім. наук, ст. науковий співробітник;
Томашик В.М. – докт. хім. наук, проф., вчений секретар Інституту фізики напівпровідників;
Гнатів І.І. – мол. науковий співробітник.

[1] S.L. Riedinger, D.W. Snyder, E.I. Ko, P.J. Sides. Chemimechanical polishing of CdTe with bromine-methanol solutions // *Material Science and Engineering B: Solid-state Materials for Advanced Technology*, **B 15**(2), pp. 9-12 (1992).
[2] I.M. Kotina, M. Tuhkonen, G.V. Patsekina, A.V. Shchukarev. Study of CdTe etching process in alcoholic solutions of bromine // *Semicond. Sci. Technol*., (13), pp. 890-894 (1998).
[3] P.T. Bowman, E.T. Ko, P.I. Sides. An analysis of bromine-methanol etching of single-crystal CdTe surfaces // *J. Electrochem. Soc*., 134(9), pp. 580-585 (1987).
[4] А.А. Сава, В.Н. Томашик, А.В. Фомин, М.Ю. Кравецкий, О.А. Якубцов. Химическое растворение CdTe в растворах системы Br_2–HBr // *Неорг. матер*., **25**(12), сс. 1997-2001 (1989).
[5] П.В. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин. Химическое травление CdTe растворами брома в бромистоводородной кислоте // *ЖПХ*,– 65, вып. 4. сс. 923-925 (1992).
[6] А.С. Коваленко, Б.Л. Друзь, Е.И. Гусакова, Л.П. Тихонова. Кинетические характеристики процесса химического полирования монокристаллов CdTe в растворе Br_2–HBr // *ЖПХ*, **65**(3). сс. 563-566 (1992).
[7] В.Н. Томашик, А.А. Сава. Растворение CdTe в растворах HBr–HNO_3–H_2O // *Укр. хим. журн*., **58**(3), сс. 233-236 (1992).
[8] И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук. Влияние легирования CdTe на химическое взаимодействие с растворами системы H_2O_2–HBr // *Журн. неорг. хим*., **49**(12), сс. 2095-2100 (2004).
[9] І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, І.Б. Стратійчук. Хімічне травлення монокристалів CdTe і $Zn_xCd_{1-x}Te$ травильними розчинами системи H_2O_2 – HBr // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(4), сс. 618-621 (2005).
[10] В.А. Перевощиков. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*, (2), сс. 5-29 (1995).

H.M. Okrepka, Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.I. Hnativ

Using of the HNO_3–HBr Etchants for the Chemical Polishing of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ Single Crystals

V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,
41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine, e-mail: okrepka@isp.kiev.ua

This article deals with chemical etching of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ surfaces by the bromine emergine solutions of the HNO_3–HBr system. The research was done under reproducible hydrodynamic conditions using a rotating disc method. Dependences of the etching rate from etchant's composition, temperature, rate of solution stirring and zinc content in the $Cd_{1-x}Zn_xTe$ were studied. Concentration boundary of polishing solutions which can be used for chemical dynamic polishing of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ were determined.

Key words: chemical etching, solid solutions, etchant, dissolution rate, chemical dynamic polishing.