

П.С. Чухненко¹, В.Г. Іваніцька², З.Ф. Томашик¹, В.М. Томашик¹, І.Б. Стратійчук¹
**Формування полірованої поверхні нелегованого та легovanого
елементами IV групи CdTe травильними розчинами (NH₄)₂Cr₂O₇–
HCl–цитратна кислота**

¹Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ,
просп. Науки, 41; 03028; тел.служб.0445252201; e-mail: tomashyk@isp.kiev.ua
²Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
58000, вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного травлення монокристалів CdTe, нелегованих та легovanаних елементами IV-A підгрупи (Ge, Sn, Pb), у розчинах (NH₄)₂Cr₂O₇–HCl–цитратна кислота (C₆H₈O₇). Побудовано проекції поверхонь однакових швидкостей травлення кристалів, визначено концентраційні межі поліруючих розчинів та лімітуючі стадії процесу травлення. Методами мікроструктурного і профілографічного аналізів вивчено стан поверхні кристалів після хіміко-динамічного полірування новими розробленими і оптимізованими травниками.

Ключові слова: кадмій телурид, легуючі домішки, хіміко-динамічне полірування, шорсткість поверхні.

Стаття постуила до редакції 07.11.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Хімічне травлення напівпровідників типа A^{IV}B^{VI} є одним із найважливіших технологічних етапів обробки поверхні при виробництві напівпровідникових приладів на їх основі [1]. Для ефективного застосування хімічних методів обробки і адекватної інтерпретації одержаних результатів необхідне як знання фізико-хімічних процесів, що протікають на поверхні напівпровідників, так і визначення впливу матеріалу, його легування і впливу природи домішок, ролі основних компонентів травника, їх взаємодії тощо. На сучасному етапі розробки нових поліруючих травників важливе значення відіграють кількісні оцінки якості хімічно травленої поверхні напівпровідникових матеріалів. Так, у роботі [2] наведені значення параметру шорсткості поверхні Zn_xCd_{1-x}Te (R_a = 5-20 нм) після її хіміко-механічного полірування (ХМП) розчинами HNO₃ – HBr – лактатна кислота. Замінивши у складі поліруючих розчинів HNO₃ – HBr – розчинник лактатну кислоту на цитратну або тартратну, авторам [3] вдалося отримати кращих показників щодо якості полірованої поверхні (R_a = 1,2-3,2 нм).

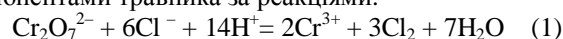
Як показали експериментальні дослідження хіміко-динамічного полірування (ХДП) поверхні напівпровідників [4,5,6], травники, що мають у своєму складі хромовмісні сполуки, характеризуються невисокими швидкостями

розчинення матеріалів при достатньо високій якості отриманої полірованої поверхні. Однак дані факти не було підтверджено вимірами шорсткості поверхні із застосуванням сучасних методів аналізу.

Метою даної роботи є дослідження характеру розчинення нелегованого та легovanого CdTe в травильних композиціях (NH₄)₂Cr₂O₇–HCl–цитратна кислота (C₆H₈O₇), побудова проекцій поверхонь однакових швидкостей травлення, визначення концентраційних меж поліруючих та неполіруючих розчинів, вивчення методами металографічного і профілографічного аналізів стану поверхні кристалів після ХДП новими розробленими і оптимізованими травниками із низькими швидкостями полірування.

I. Експериментальна частина

Експериментальні дослідження хімічної взаємодії вирощених методом Бріджмена монокристалів CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn) та CdTe(Pb) проводили на установці ХДП згідно методики, наведеної в [3]. Травильні композиції готували із насиченого 26 %-го водного розчину (NH₄)₂Cr₂O₇, 38 %-ної HCl та 20 %-го водного розчину C₆H₈O₇ (всі реактиви марки “х. ч.”). Перед проведенням процесу ХДП приготовлені травильні суміші витримували упродовж 2 год. для проходження взаємодії між компонентами травника за реакціями:



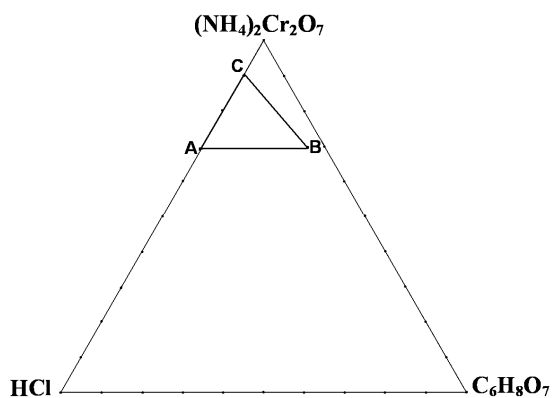


Рис. 1. Досліджуваний інтервал розчинів системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.



При вивченні хімічного травлення нелегованого та легованого CdTe травильними композиціями концентраційного інтервалу 40-95 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HCl виявлено, що поліруючі властивості травників з'являються при вмісті 70-95 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в HCl. В таких травильних розчинах спостерігаються помірні швидкості травлення у межах 2-10 мкм/хв зі

зростанням об'ємного вмісту HCl у травильній композиції до 30 об.%. Отже, діапазон 70-90 об.% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у водних розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ став робочим для підбору третього компоненту – органічної кислоти. Паралельно проводили експериментальний пошук складу точки B (рис. 1). Таким чином, у вершинах вибраного концентраційного трикутника ABC співвідношення компонентів в травильних розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ складає (об. %) : A – 70 : 30 : 0; B – 70 : 5 : 25; C – 90 : 10 : 0.

На основі отриманих експериментальних даних із використанням математичного планування експерименту на симплексі (метод Шеффе) побудовано поверхні однакових швидкостей травлення (діаграми “склад травника – швидкість травлення”) поверхні монокристалів CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn) та CdTe(Pb) у розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (рис. 2). Видно, що в межах вибраного концентраційного інтервалу ABC всі розчини є поліруючими для поверхні досліджуваних кристалів, що підтверджується даними профілографічного та металографічного аналізів. Максимальні швидкості травлення (8-9 мкм/хв) для усіх кристалів спостерігаються при максимальному вмісті у

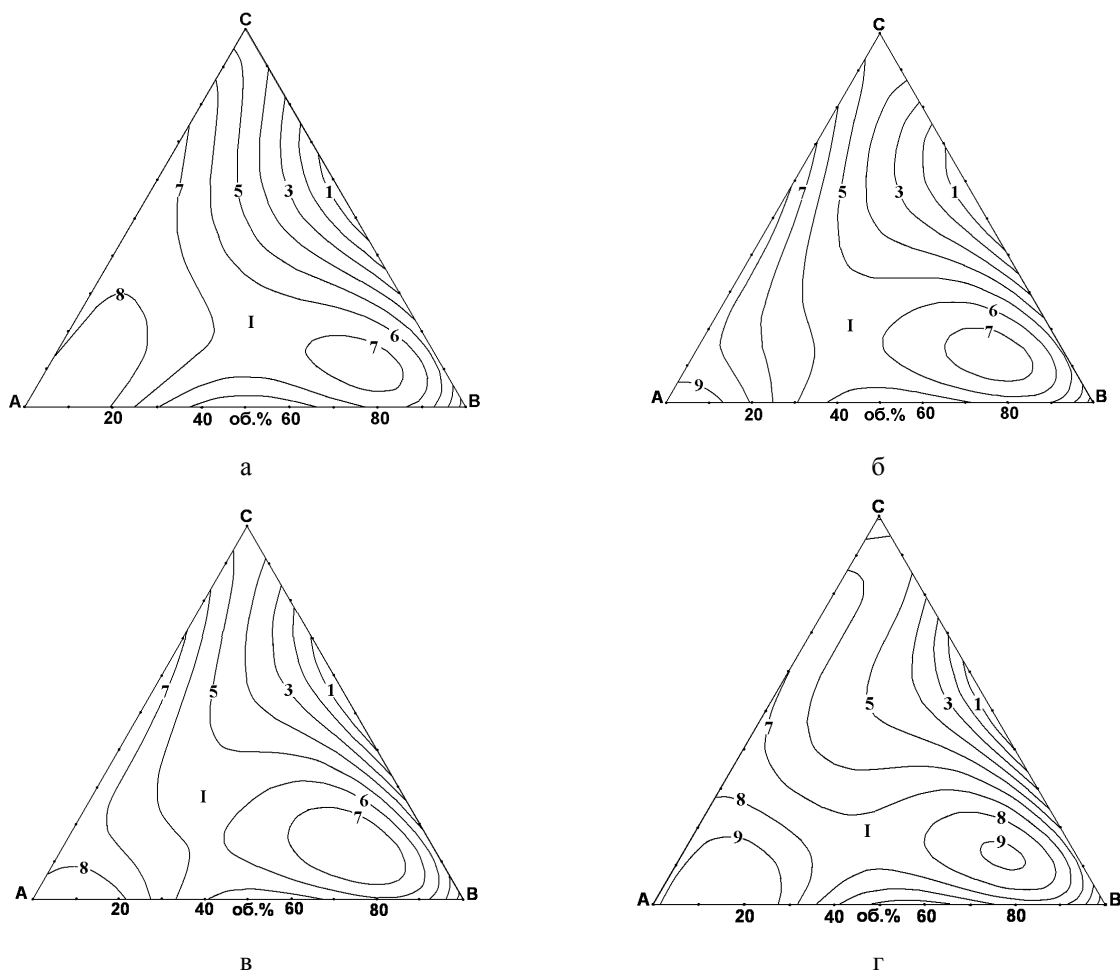


Рис. 2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (а), CdTe(Ge) (б), CdTe(Sn) (в), CdTe(Pb) (г) при об'ємному співвідношенні $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HCl} : \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у вершинах A, B, C: A – 70: 30: 0; B – 70 : 5 : 25; C – 90 : 10: 0 (I – області поліруючих розчинів).

Таблиця 1

Уявна енергія активації процесу розчинення нелегованого та легованого CdTe у поліруючих травниках $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl}$ – цитратна кислота

Зразок	CdTe	CdTe(Ge)	CdTe(Sn)	CdTe(Pb)
E_a , кДж/моль	17,7	21,8	20,0	21,8

Таблиця 2

Параметри шорсткості поверхні нелегованого CdTe після полірування травильною композицією складу (об. %): 70 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 5 \text{HCl} - 25 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Параметр шорсткості	Напівпровідник CdTe	
	положення 1	положення 2
r_{ms} , нм	2,1	1,3
R_a , нм	1,7	1,1
SR_z , нм	6,3	6,1

травильних сумішах хлоридної кислоти – 30 об.% HCl (кут A трикутника ABC). Слід зазначити, що для кристалу CdTe(Pb) при зростанні вмісту органічного компоненту (сторона AB концентраційного трикутника ABC) швидкість травлення не зменшується на відміну від інших зразків, де зростання вмісту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у складі травників призводить до невеликого спаду швидкостей травлення (до 4-6 мкм/хв). Розташування ізольній швидкостей розчинення на усіх трикутниках має подібний характер, що свідчить про однаковий механізм розчинення монокристалів, якій, вірогідно, визначається розчиненням аніонної підґратки телуру.

Для з'ясування механізму проходження процесу травлення досліджували залежності швидкостей травлення кристалів від перемішування травильної суміші (рис. 3). Із рисунка видно, що відповідні залежності прямують у початок координат, що свідчить про дифузійний перебіг процесу травлення. Максимальні швидкості травлення кристалів CdTe та CdTe(Pb) при $T = 294 \text{ K}$ (рис. 3, прями 1 і 2) становлять 4,9 та 5,8 мкм/хв відповідно при $\gamma = 123 \text{ хв}^{-1}$. Для кристалів CdTe(Ge) і CdTe(Sn) (прями 3 та 4 на рис. 3) залежність швидкості розчинення від

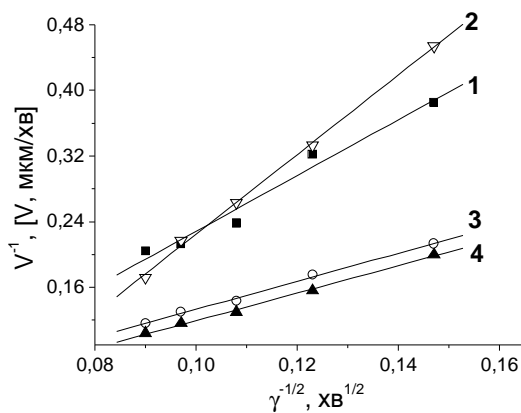


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) від швидкості обертання диску: 1 – CdTe; 2 – CdTe(Pb) (при $T = 294 \text{ K}$) і 3 – CdTe(Ge); 4 – CdTe(Sn) (при $T = 299,5 \text{ K}$) у розчині складу (об. %): 75 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 18,7 \text{HCl} - 6,3 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

швидкості обертання диску проводилася при вищій температурі: $T = 299,5 \text{ K}$, і максимальна v_{tr} при $\gamma = 123 \text{ хв}^{-1}$ досягала значень 8,6 та 9,6 мкм/хв відповідно.

Залежності швидкості травлення досліджуваних кристалів від температури ($\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$) у діапазоні температур 282-307 K зображено на рис. 4. Оскільки обраховані із відповідних залежностей значення E_a (табл. 1) не перевищують 30 кДж/моль [7], це також підтверджує висновок про дифузійний механізм перебігу процесу розчинення кристалів CdTe, CdTe(Ge), CdTe(Sn) та CdTe(Pb) у поліруючих травильних композиціях $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Розроблені травники на основі системи $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{HCl} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ володіють високою

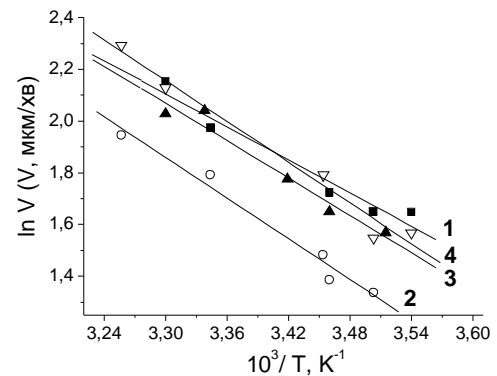


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) від температури при $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$: 1 – CdTe; 2 – CdTe(Ge); 3 – CdTe(Sn); 4 – CdTe(Pb) у розчині, що містить (об. %): 75 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 18,7 \text{HCl} - 6,3 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

поліруючою дією, тому для більш ґрунтовного аналізу стану поверхні нелегованого і легованого CdTe після травлення проводили профілографічні і металографічні дослідження. Так, мікроструктуру поверхні фотографували в білому світлі за допомогою мікроскопа Leitz/Laborlux 12HL з вмонтованою відеокамерою Leica DFC 320 при збільшенні від 50x до 1500x. Максимальний діаметр поля зору становив від 0,25 до 1 мм (відповідні знімки наведено на рис. 5). Видно, що після

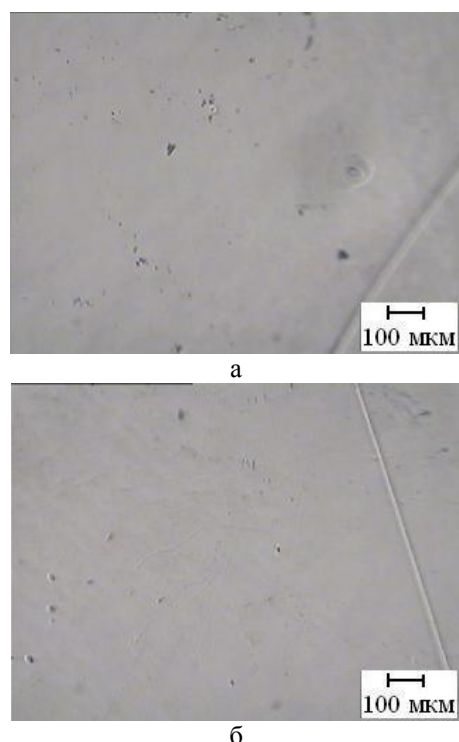
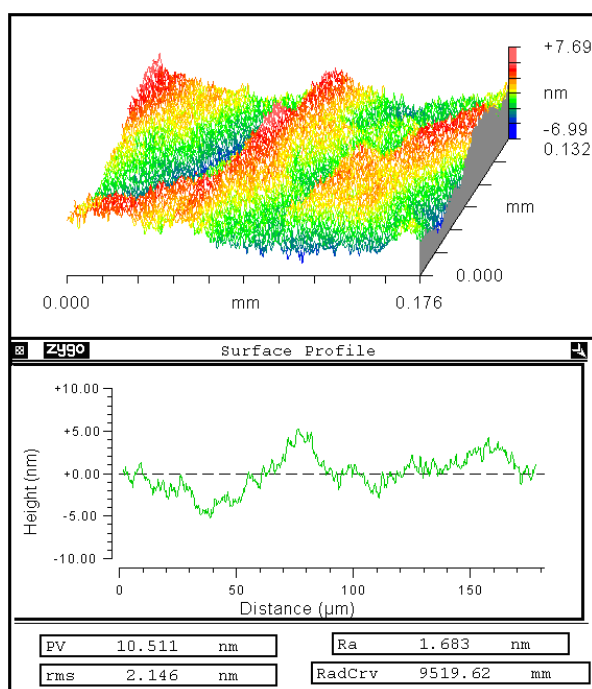


Рис. 5. Мікрофотографії зразків а) – CdTe; б) – CdTe(Ge) після травлення поліруючим розчином (об. %): 70 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 5 HCl – 25 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

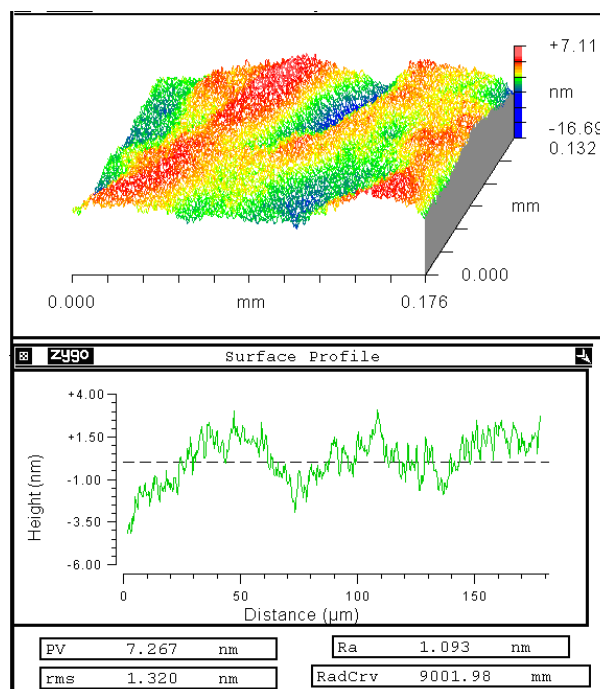
травлення зразків CdTe і CdTe(Ge) у розчині, що містить (об. %): (об. %): 70 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 5 HCl – 25 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ поверхня має характерний для полірованої вигляд.

Шорсткість полірованої поверхні визначали безконтактним оптичним тривимірним поверхневим профілографом “New View 5022S”, який дозволяє вимірювати висоту мікронерівностей від 1 нм до 5 мм при швидкості сканування 10 мкм/с з роздільною здатністю по висоті 0,1 нм незалежно від характеру збільшення і особливостей виступів. Шорсткість поверхні для нелегованого та легovanого CdTe після травлення розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ подано у табл. 2. При цьому наведені у таблиці параметри шорсткості означають: rms – середньоквадратична шорсткість поверхні вздовж двох взаємоперпендикулярних напрямків; R_a – середнє арифметичне відхилення профілю; SR_z – висота нерівностей профілю по 10 точках.

На рис. 6 наведено профілограми поверхні нелегованого CdTe після полірування оптимізованою травильною композицією $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Видно, особливих відмінностей по шорсткості у різних точках поверхні одного і того ж зразка не спостерігається, оскільки значення SR_z практично не відрізняються. Це свідчить про високий ступінь гладкості та однорідності поверхні. Як видно із табл. 2, розроблені травильні композиції забезпечують високу якість полірування поверхні із формуванням мікрорельєфу у діапазоні значень $SR_z = 3\text{--}6$ нм, що на порядок краще від вже відомих поліруючих травників (наприклад, на основі гідроген пероксиду). Отже, стан отриманої після хімічної обробки поверхні кадмій телуриду задовольняє сучасним технологічним вимогам до полірованих поверхонь монокристалів напівпровідників ($R_a = 1,6\text{--}1,8$ нм), що дозволяє використовувати розроблені



а



б

Рис. 6. Профілограма поверхні CdTe після травлення розчином (об. %): 70 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 5 HCl – 25 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ у двох різних точках: (а) – положення 1 та (б) – положення 2.

травники в технологічних процесах при створенні робочих елементів приладів.

Висновки

Досліджено хімічну взаємодію поверхні нелегованого та легovanого елементами IV-A пігрупи (Ge, Sn, Pb) кадмій телуриду з травильними розчинами $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ –HCl–цитратна кислота в концентраційному інтервалі (об. %): (70-90) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: (5-30) HCl : (0-25) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Побудовано проєкції поверхонь однакових швидкостей травлення цих напівпровідників, визначено концентраційні межі поліруючих розчинів і показано, що процес їх розчинення лімітується дифузійними стадіями. Розроблено серію нових поліруючих розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ із

невисокими швидкостями зняття матеріалу (1 – 9 мкм/хв). Оптимізовані склади травильних розчинів на основі $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ можуть бути рекомендовані для зняття тонких шарів матеріалу, фінішної обробки тонких плівок із досягненням нанометрової шорсткості поверхні.

Томашик В.М. – вчений секретар, доктор хімічних наук, професор;
Томашик З.Ф. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;
Стратійчук І.Б. – старший науковий співробітник, кандидат хімічних наук;
Чухненко П.С. – аспірант;
Іваніцька В.Г. – доцент, кандидат хімічних наук.

- [1] В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик Химическое травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ // *Неорган. матер.*, **29** (5), сс. 717-718 (1993).
- [2] З.Ф.Томашик, Г.М.Окрепка, В.Н.Томашик, П.Моравец, П.Гешл Химическое взаимодействие кристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ с водными растворами HNO_3 – HBr – молочная кислота // *Конденс. среды и межфаз. границы*, **10**(2), сс.166-171 (2008).
- [3] Г.М. Окрепка, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик. Взаємодія монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ з травильними композиціями HNO_3 – HBr – розчинник // *Вісник Прикарпатського нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія*, вип. VIII, сс.23-33 (2009).
- [4] В.Н. Томашик, Н.В. Кусяк, З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко Химическое травление арсенида индия растворами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HBr – щавелевая кислота // *Конденс. среды и межфаз. границы*, **3**(1), сс.14-17 (2001).
- [5] J.J.Kelly, J. Van de Ven, J.E.A.M. van den Meerakker The mechanism of GaAs etching in CrO_3 – HF solutions // *Journal of electrochemical society*, **132**(12), pp. 3020-3026 (1985).
- [6] J.L.Weyher, R. Fornari, T.Görög HBr – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – H_2O etching system for indium phosphide // *Materials Science and Engineering*, **28**, pp. 488-492 (1994).
- [7] В.А.Перевошиков Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*, **2**, сс. 5-29 (1995).

P.S. Chukhnenko¹, V.G. Ivanytska², Z.V. Tomashyk¹, V.M. Tomashyk¹, I.B. Stratiychuk¹

The Surface Condition of Undoped and Doped by the IVth Group Elements CdTe after Polishing in $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Aqueous Solutions

¹V. Lashkaryev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine,
Nauky pr. 41, Kyiv, 03028 Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58000, Kotsyubinskogo St. 2, Chernivtsi, Ukraine

The nature of chemical dissolution of undoped and doped by the Ge, Sn, Pb cadmium telluride with the etchant solution $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – HCl – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ in reproducible hydrodynamics conditions have been investigated. The isolines of equal etching rates were constructed. Concentration region of polishing solution and limiting stages of the etching process was determined. The surface condition of crystals after chemical-mechanical polishing of new created and optimized solutions has been determined by metallographic and profilographic analyses.

Key words: cadmium telluride, impurities, chemical-dynamical polishing, roughness of surface.