

**И.И. Павлович, В.Н. Томашик,
З.Ф. Томашик, И.Б. Стратийчук, А.И. Копыл***

**ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ
ПОЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ
ВИСМУТА И СУРЬМЫ
БРОМВЫДЕЛЯЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ**

Исследован процесс химико-механического полирования (ХМП) поверхности полупроводниковых кристаллов Bi_2Te_3 и твердых растворов $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ бромвыделяющими травителями. Изучены зависимости скоростей ХМП от разбавления базового полирующего травителя органическими компонентами, а также состояние поверхности после полирования. Оптимизированы составы полирующих смесей и режимы проведения операций для формирования высококачественной полированной поверхности.

Ключевые слова: химико-механическое полирование (ХМП), твердые растворы, термоэлектрический материал, травитель.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полупроводниковые кристаллы на основе Bi_2Te_3 являются перспективными материалами для термоэлектрических приборов, функционирующих в области низких температур (100—600 К) [1—5]. Они используются как для прямого преобразования тепла в электрическую энергию, так и для обратной задачи: охлаждение нагретых объектов путем поглощения тепла на контактах термопар. В сравнении с другими источниками энергии термоэлектрические генераторы обладают высокой надежностью и не требуют систематического обслуживания, так как не содержат каких-либо движущихся частей. При создании рабочих элементов приборов особенно важным является этап химической обработки кристаллов на основе Bi_2Te_3 , главная задача которого — удаление нарушенного слоя, образующегося в результате предыдущих механических обработок, а также получение высокочистых, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу поверхностей. Эти проблемы успешно решаются при использовании химико-механического полирования (ХМП).

Процесс ХМП осуществляется в результате совместного воздействия химических и механических факторов и приблизительно описывается уравнением Престона [6]. На практике процесс ХМП проводят на изготовленном из мягких натуральных или искусственных тканей полировальнике, на который подают травильный раствор или суспензию, состоящую из травителя и абразивных частиц. Однако при использовании суспензий возникают некоторые трудности, связанные с агломерацией абразивных частиц с течением времени, в результате чего ухудшаются свойства самой полирующей смеси и качество полирования. Поэтому в большинстве случаев ХМП проводят в полирующем травителе. При таком полировании реактивы окисляют или растворяют поверхностные слои пластин, а полировальник механически удаляет продукты взаимо-

действия и микроскопические частицы полупроводника. Съем материала, качество поверхности и геометрические параметры подложек существенно зависят от состава полирующей смеси, температуры обработки, давления на пластину и материала полировальника.

В работе [7] для химической обработки Bi_2Te_3 использовали растворы (2 ч HNO_3 + 1 ч HCl + 6 ч H_2O) или (10 мл HNO_3 + 10 мл HCl + 40 мл H_2O + 1 г I_2), поверхность обрабатывали в течении 1–2 мин. После травления в первом случае образцы промывали в воде, а во втором — в этиловом спирте и просушивали фильтровальной бумагой. В результате, в обоих случаях на поверхности образовывались гексагональные ямки травления. По данным авторов [7], при травлении Bi_2Te_3 в 30%-ном растворе HNO_3 на поверхности пластин образовывались шестиугольные ямки травления; для химического полирования Bi_2Te_3 использовали горячий раствор разбавленной «царской водки».

Цель данной работы — исследование процесса ХМП поверхности кристаллов Bi_2Te_3 и твердых растворов n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ бромвыделяющими травителями H_2O_2 — HBr —модификатор вязкости, изучение состояния поверхности после полирования методами микроструктурного анализа, а также оптимизация составов полирующих композиций и режимов проведения ХМП для формирования качественной полированной поверхности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на пластинах Bi_2Te_3 , n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ размером $5 \times 7 \times 1,5$ мм, выращенных методом вертикальной зонной плавки из компонентов, чистота которых составляла: Bi (ВИ-000), Te (ТВ-Ч), Sb (СУ-000), Se (ОСЧ 17-4). Перед травлением их механически шлифовали абразивными порошками марок М10 и М5. Шлифовальные смеси готовили в виде водных суспензий абразивных порошков с дистиллированной водой. После шлифования образцы промывали в теплой дистиллированной воде с добавлением ПАВ для удаления физических и механических загрязнений (остатков порошков, частиц абразивных, металлических материалов и обрабатываемого полупроводника). Далее образцы промывали дистиллированной водой, обезжиривали этиловым спиртом или ацетоном, потом высушивали на воздухе. Процесс ХМП осуществляли на стеклянном полировальнике, обтянутом тканью, при $T = 292$ К и непрерывной подаче травителя со скоростью 2–3 мл/мин. Главное внимание обращали на стабильную структуру ткани, ее механическую и химическую стойкость к компонентам полирующей смеси. После полирования образцы промывали сначала в 0,01 М растворе тиосульфата натрия до полного удаления остатков травителя, а затем несколько раз ополаскивали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Скорость полирования определяли по уменьшению толщины пластины до и после травления с помощью многооборотного индикатора 1МИГП с точностью $\pm 0,5$ мкм (отклонение при измерении толщины не превышало 5 %). Микроструктуру полученных после ХМП поверхностей исследовали с помощью универсального контрольного микроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от $\times 25$ до $\times 1600$.

Для приготовления травильных смесей использовали 40 %-ную бромистоводородную кислоту марки «ос.ч.», 35 %-ную H_2O_2 марки «х.ч.»,

этиленгликоль (ЭГ), 80 %-ную молочную кислоту ($C_3H_6O_3$) и глицерин. Компоненты смешивали в количествах, соответствующих их объемному соотношению в травильной композиции (составляющие травителя выражали в объемных долях, %). Исследуемые растворы готовили непосредственно перед процессом травления и выдерживали два часа для протекания химического взаимодействия между исходными компонентами травителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения ХМП поверхности кристаллов Bi_2Te_3 , $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ и $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ нами были разработаны серии бромвыделяющих полирующих травителей на основе водных растворов H_2O_2 — HBr . При этом учитывалось, что из-за механической составляющей скорости удаления слоя полупроводникового материала с поверхности пластин методом ХМП может быть в несколько раз больше, чем при использовании травителя того же состава для ХДП. Потому в этой системе растворов был выбран полирующий травитель с небольшими скоростями ХДП и хорошими полирующими свойствами, объемная доля которого, %, 8 H_2O_2 —92 HBr (базовый раствор — БР). Этот травитель для Bi_2Te_3 характеризуется скоростью ХДП 7,5 мкм/мин, а скорость ХМП в базовом травителе составляет 60 мкм/мин. Для $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ скорость ХДП равна 11,2 мкм/мин, а скорость ХМП — 62 мкм/мин. В случае $p-(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ скорость ХДП составляет 9,2 мкм/мин, а ХМП — 54,5 мкм/мин. Таким образом, для изучаемых материалов скорость ХМП в одном и том же растворе приблизительно в 6—8 раз больше скорости ХДП.

Разрабатывая медленные полирующие травители для ХМП этих материалов в целях уменьшения скорости ХМП (уменьшения содержания активного компонента) и улучшения качества обрабатываемой поверхности, непосредственно перед проведением процесса ХМП к БР дополнительно добавляли определенное количество модификатора вязкости (ЭГ, глицерина, молочной кислоты). Установлено, что при увеличении дополнительно введенного в базовый травитель содержания ЭГ, глицерина или молочной кислоты скорость ХМП уменьшается.

Как видим из рис. 1, при введении в раствор БР указанных модифи-

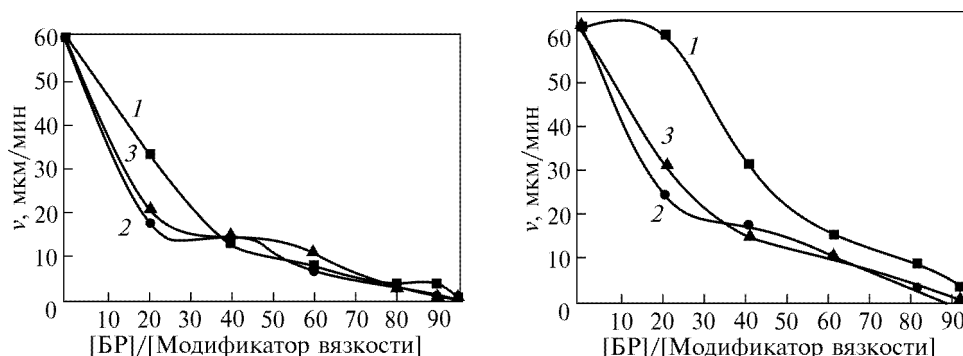
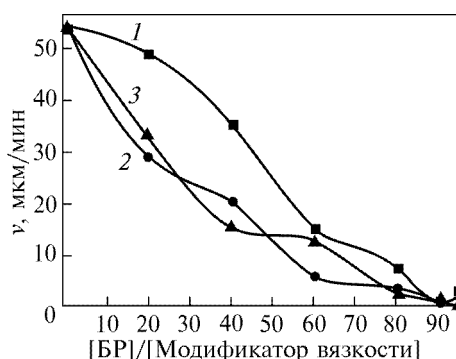


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости травления Bi_2Te_3 в растворах: 1 — H_2O_2 — HBr —ЭГ; 2 — H_2O_2 — HBr —глицерин; 3 — H_2O_2 — HBr —молочная кислота ($T = 293$ К)

Рис. 2. Концентрационные зависимости скорости травления $n-(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ в различных растворах. Обозначения такие же, как на рис. 1 ($T = 293$ К)

Рис. 3. Концентрационные зависимости скорости травления $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ в различных растворах. Обозначения такие же, как на рис. 1 ($T = 293 \text{ K}$)



каторов вязкости объемной долей от 20 до 80 % скорость ХМП для Bi_2Te_3 уменьшается от 60 до 0,8 мкм/мин и происходит равномерное удаление слоя материала с поверхности («грубое полирование», т.е. поверхность ровная, но без зеркального блеска).

В случае $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ (рис. 2) введение в состав БР модификаторов вязкости объемной долей от 20 до 80 % приводит к уменьшению скорости ХМП от 62,3 до 0,8 мкм/мин. При этом в травителях с объемной долей ЭГ от 40 до 95 % поверхность, полученная в результате травления, характеризуется зеркальным блеском (рис. 2, кривая 1), а в остальных травителях формируются полированные поверхности более низкого качества («металлический блеск»). По аналогии происходил процесс травления при введении глицерина или молочной кислоты в БР, только в этом случае во всех составах получается поверхность с металлическим блеском.

Наилучшие результаты для кристаллов $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ получены при введении в состав БР модификаторов вязкости объемной долей от 20 до 80 % (рис. 3). При этом скорость ХМП уменьшается от 54,5 до 0,8 мкм/мин, и поверхность кристаллов характеризуется зеркальным блеском во всех составах полученных травителей.

Из полученных экспериментальных результатов понятно, что разница в скоростях ХМП и ХДП исследуемых материалов постепенно уменьшается, что свидетельствует о зависимости скорости ХМП от скорости химической реакции. Результаты микроструктурного анализа поверхностей $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ после различных видов обработки (резки алмазной струной, шлифования, ХМП) приведены на рис. 4. Как видим, после проведения ХМП в травителе (объемная доля компонент 40 % БР—60 % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) качество полированной поверхности значительно улучшается по сравнению со шлифованной.

Таким образом, используя одни и те же компоненты, можно формировать полирующие травильные композиции с необходимым спектром скоростей ХМП и применять их для различных целей. Так, травители со скоростью снятия материала 25—47 мкм/мин пригодны для удаления с поверхности Bi_2Te_3 и твердых растворов на основе висмута и сурьмы нарушенного в результате механического шлифования слоя. Травители с $v_{\text{пол}} =$

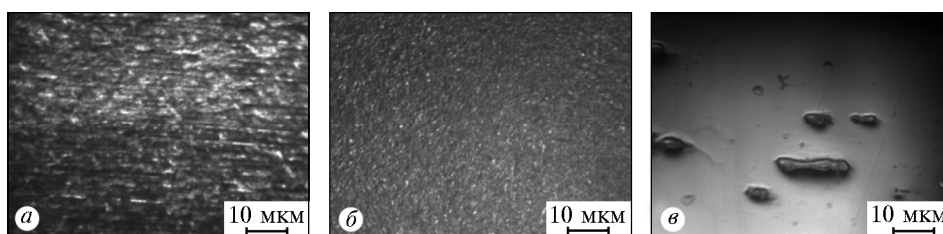


Рис. 4. Микроструктура поверхности кристаллов $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$: а — после резки алмазной струной; б — после шлифования порошками М10 и М5; в — после ХМП в растворе с объемной долей компонент 40 % БР—60 % молочная кислота

= 10—15 мкм/мин могут быть использованы для контролируемого утонения пластин до заданной толщины с сохранением планарности. Полирующие композиции с $v_{\text{пол}} = 0,5—5$ мкм/мин можно использовать для контролируемого снятия методом ХМП тонких слоев с поверхности полупроводниковых пластин. Такой подход позволяет сократить длительность процессов химической обработки полупроводника и упростить этапы отмывки пластин, поскольку во всех случаях травильные смеси содержат одинаковые компоненты, взятые в различных соотношениях.

Результаты, полученные в ходе проведения исследований, дали возможность предложить и оптимизировать составы полирующих травителей для ХМП указанных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс химико-механического полирования поверхности кристаллов Bi_2Te_3 , твердых растворов $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ бромвыделяющими травителями. На основе экспериментальных данных разработаны бромвыделяющие травильные композиции, которые характеризуются высокой полирующей способностью и могут быть использованы для ХМП поверхности указанных материалов. Оптимизированы составы полирующих смесей для различных видов обработки методом ХМП: удаления с поверхности нарушенного слоя, контролируемого утонения пластин до заданной толщины, снятия тонких слоев полупроводникового материала.

**I.I. Pavlovich, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik,
I.B. Stratiychuk, O.I. Kopyl**

CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING OF SOLID SOLUTIONS OF CRYSTALS BASED ON BISMUTH AND ANTIMONY TELLURIDES BY COMPOSITIONS, WHICH RELEASE BROMINE

The process of chemical-mechanical polishing (CMP) of the surface of semiconductor crystals of Bi_2Te_3 , $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ and $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ by etchants, which release bromine, was investigated. The dependence of CMP rate on dissolution of basic polishing etchant by organic compounds and the state of the surface after polishing was studied. The compositions of polishing compounds and modes of operation for the formation of high-quality polished surface were optimized.

Keywords: chemical-mechanical polishing (CMP), solid solutions, thermoelectric material, etching.

1. *Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun.* Microstructure and thermoelectric of n -type 95 % Bi_2Te_3 -5 % Bi_2Se_3 alloy produced by rapid solidification and hot extrusion // *Materials Research Bulletin.* — 2003. — N 38. — P. 599—608.
2. *Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Попов В.В., Константинов В.В.* Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов n -типа на основе халькогенидов Bi , Sb // *ФТТ.* — 2006. — **48**, № 4. — С. 607—613.
3. *Кутасов В.А., Лукьянова П.П., Константинов П.П.* Высокоэффективные термоэлектрические материалы $n\text{-(Bi, Sb)}_2\text{Te}_3$ для температуры ниже 200 К // *ФТП.* — 2000. — **34**. — № 4. — С. 389—393.
4. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В.* Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в области температур 100—700 К // *Изв. АН СССР: Неорган. материалы.* — 2000. — **36**, № 7. — С. 810—814.
5. *Кожмякин Г.Н., Олейникова А.Н., Иванов О.Н. и др.* Исследование наноструктури-

- рованных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Нові технології. — 2010. — **28**, № 2. — С. 36—39.
6. *Oliver M.R.* Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials. — Springer, 2004. — 524 p.
7. *Первощиков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. — 1995. — № 2. — С. 5—29.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев
e-mail: pavlovich.inga@mail.ru.

Получено 28.02.2011

*Институт термоэлектричества
НАН Украины
Ул. Науки, 1
58002 Черновцы