

І.Б. Стратійчук

ХІМІКО-МЕХАНІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe БРОМВИДІЛЯЮЧИМИ РОЗЧИНАМИ H₂O₂—HBr—ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Досліджено процес хіміко-механічного полірування напівпровідникових монокристалів CdTe бромвиділяючими травильними композиціями на основі водних розчинів H₂O₂—HBr—етиленгліколь. З'ясовано вплив природи в'язкого органічного компонента на швидкість травлення і якість полірування поверхні кристалів. Оптимізовано склади полірувальних травильних композицій та розроблено режими хіміко-механічного полірування кадмій телуриду. За допомогою профілографічного та металографічного аналізів досліджено стан полірованої поверхні та визначено її шорсткість.

Ключові слова: хімічне розчинення, травлення, взаємодія, полірування, бромвиділяючі розчини, травильні композиції, поверхня, кадмій телурид.

У разі використання напівпровідникових матеріалів для лабораторних досліджень і виготовлення робочих елементів приладів пластини після механічної обробки підлягають низці додаткових обробок, чільне місце серед яких займає хімічне травлення. Залежно від технологічних задач (видалення порушеного шару, контрольоване потоншення пластин до заданої товщини, зняття тонких шарів, одержання необхідного рельєфу, очистка від оксидної плівки й інших забруднень, селективне травлення тощо) застосовують різні методи хімічного травлення та підбирають склади травильних композицій з необхідними властивостями. Оскільки до якості поверхні напівпровідників висуваються високі вимоги, дуже важливо, щоб під час її технологічної обробки застосовувалося якомога менше різних реактивів, які можуть вносити додаткові забруднення. Таким чином, усі процеси, що стосуються етапу хімічного травлення з метою формування полірованої поверхні напівпровідників, бажано здійснювати травильними розчинами, які містять одні й ті самі компоненти, але в різному співвідношенні. Варіювання їх складу дає змогу створювати травильні композиції з широким спектром швидкостей травлення, що значно зменшує час обробки за рахунок зменшення кількості технологічних операцій і післяопераційних відмивок.

Важливим параметром при виготовленні різноманітних пристроїв на основі напівпровідникових сполук, зокрема CdTe, є якість підготовленої поверхні монокристалічних зразків [1]. Авторами праці [2] виявлено, що у разі додавання лактатної кислоти до стандартного бромметанольного травильного розчину властивості детекторів рентгенівського та γ -випромінювання поліпшуються.

Для хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалічних пластин CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te, Hg_{0,9}Mn_{0,1}Te у праці [3] використовували розчини I₂ в HI. Процес ХМП здійснювали розчином з масовою часткою I₂ 2—5 % в 15—54%-ній HI за відносної швидкості переміщення пластин по тканому полірувальнику 10—40 м/хв та тиску 180—250 Па. Швидкість видалення напівпровідникового матеріалу при цьому становила 20—30 мкм/хв, а у разі використання розчинів з масовою часткою I₂ менше ніж 2 % вона помітно зменшувалася (до 2—3 мкм/хв) і одночасно погіршувалась якість полірованої поверхні (її шорсткість зростала до 0,12 мкм). Відомо,

© І.Б. Стратійчук, 2011

що полірувальна дія травильного розчину, як правило, посилюється у разі збільшення в'язкості середовища. З метою отримання якісної полірувальної поверхні твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ у праці [4] до складу полірувальних розчинів запропоновано додавати етиленгліколь (ЕГ). Показано, що водний розчин I_2-KI із додаванням ЕГ можна застосовувати для ХМП $Cd_xHg_{1-x}Te$ з одержанням якісної поверхні.

Для ХМП поверхні твердих розчинів $Cd_{1-x}Zn_xTe$ використовуються також бромвмісні травильні композиції. Так, у праці [5] попередньо шліфовані пластини $Zn_xCd_{1-x}Te$ хіміко-механічно полірували травильним розчином $Br_2-HBr-EГ$, а в [6] хімічне травлення цього матеріалу виконували розчином з об'ємною часткою Br_2 в CH_3OH 0,5 %.

Залежність зменшення товщини напівпровідникових пластин $Cd_xHg_{1-x}Te$ від концентрації бромметанольного травильного розчину та швидкості його подачі досліджено в праці [7]. Для зразків товщиною 10 мм застосували комбіновану обробку (механічну та хімічну), хіміко-механічне зменшення товщини та шліфування, яке називається травленням на текстильному матеріалі. Спостереження ходу залежності глибини нерівностей від концентрації травильного розчину дає можливість знайти оптимальні умови обробки. Такими є початкова обробка зразків $Cd_xHg_{1-x}Te$ у розчині з високою концентрацією травильного розчину (наприклад, 2,5%-ний розчин Br_2 в CH_3OH), та їх кінцева обробка за низьких концентрацій окисника (0,5%-ний бромметанольний розчин). У цьому разі авторами не з'ясовано вплив швидкості подачі травильного розчину на параметри шорсткості поверхні пластини.

Найкращі результати отримано при подачі травильного розчину із швидкістю 3,5 мл/хв, причому наступне збільшення швидкості подачі суттєво не впливає на якість поверхні (швидкість розчинення не перевищувала 20 мкм/хв за товщини зразка приблизно 100 мкм). У праці [8] аналіз поверхні $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ виконано методом РФС після її обробки за допомогою ХМП в розчинах з об'ємною часткою Br_2 в CH_3OH 0,001—10 %. Мінімальна концентрація розчину (об'ємна частка Br_2 в CH_3OH 0,001 %) забезпечувала швидкість травлення $\sim 0,1$ нм/с. Встановлено, що ХМП $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ такими травильниками дає змогу отримати дзеркальну поверхню, причому хімічний склад поверхні наближається до хімічного складу об'єму пластин.

Зауважимо, що швидкість зняття матеріалу методом ХМП зростає в декілька разів порівняно з хіміко-динамічним поліруванням (ХДП), а якість отриманої поверхні, геометричні параметри підкладок та глибина структурних порушень значною мірою залежать від умов полірування. Під час проведення експерименту потрібно також враховувати, що ХМП здійснюється за допомогою як хімічного розчинення, що відбувається у разі взаємодії поверхні кристала з травильною системою, так і механічної взаємодії цієї поверхні з полірувальником, після якої також відбувається видалення шарів напівпровідника. Найбільшу практичну цінність мають розчини, які можуть видаляти тонкі шари $\approx 0,1$ мкм з поверхні пластин, не порушуючи при цьому структуру. Такі композиції найчастіше використовуються під час видалення тонких плівок з поверхні напівпровідникових кристалів. Проаналізувавши літературні джерела щодо механічної та хіміко-механічної обробки поверхні сполук типу $A^{IV}B^{IV}$ [1—9], ми не виявили праці із застосування бромвиділяючих травильних розчинів на основі H_2O_2 для хіміко-механічної обробки монокристалів кадмій телуриду.

Оскільки такий тип хімічної обробки є дуже важливим етапом у підготовці поверхні робочих елементів напівпровідникових приладів і дає змогу забезпечити однорідність та гладкість поверхні, а також уникнути її забруднень, нами досліджено процес ХМП $CdTe$ травильними сумішами на основі розчинів системи $H_2O_2-HBr-EГ$. Під час прове-

дення попередніх досліджень з'ясовано, що розчини з об'ємними частками H_2O_2 в HBr від 2 до 10 % формують поліровану поверхню, а збільшення її кількості в суміші до 50 % призводить до утворення неполірувальних розчинів. Введення ЕГ в травильні композиції H_2O_2 — HBr спричинює зменшення швидкості травлення (до 0,5 мкм/хв) та збільшення кількості полірувальних розчинів [10].

Мета нашої праці — дослідження впливу додаткового введення в'язких компонентів етиленгліколю та гліцерину в травильні розчини H_2O_2 — HBr —ЕГ на процес хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів CdTe .

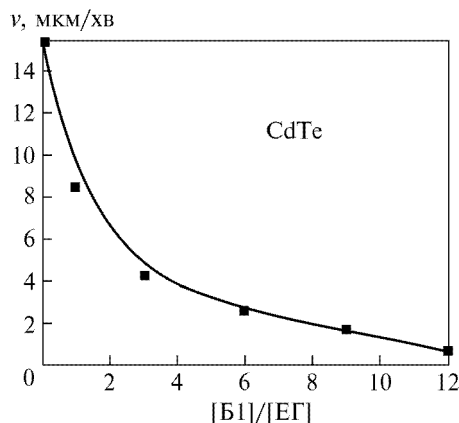
Для досліджень монокристалічні зливки CdTe розрізали на пластини необхідної товщини за допомогою струнної різки з алмазним напиленням, яка змочувалась дистильованою водою. Геометричні розміри зразків становили приблизно $5 \times 7 \times 1,5$ мм, а їх поверхня була нерівною і мала значний деформований шар, оскільки різка монокристалів абразивним інструментом супроводжується інтенсивним механічним впливом на поверхню, що призводить до утворення на ній порушеного шару. Для подальшої обробки використовували механічне шліфування водними суспензіями абразивних порошків М-10, М-5 та М-1 у порядку зменшення зернистості. Шліфування проводили на скляному шліфувальнику, по чергово обробляючи пластини з обох боків протягом 3 хв, після чого їх ретельно промивали теплою дистильованою водою із додаванням невеликої кількості поверхнево-активних речовин, потім декілька разів дистильованою водою, ізопропіловим спиртом та висушували на повітрі. Отриманий унаслідок механічного полірування порушений шар (100—150 мкм) видаляли за допомогою розробленого нами універсального бромвиділяючого полірувального травильного розчину зі швидкістю травлення 35 мкм/хв. Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини пластин до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ІМІГП з точністю $\pm 0,5$ мкм.

Процес ХМП проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому синтетичною тканиною, стійкою до полірувальних суспензій, механічного зношування і зсуву при поліруванні, що характеризується однорідними властивостями та однаковою товщиною по всій робочій зоні полірувальника. Приготований травильний розчин подавали на полірувальник зі швидкістю 30 крапель за 1 хв. Для проведення експерименту з дослідженого інтервалу системи H_2O_2 — HBr —ЕГ вибрано два базових полірувальних розчини: Б1 зі швидкістю ХДП поверхні монокристалів кадмій телуриду $\nu = 0,5$ мкм/хв та Б2 — $\nu = 3,83$ мкм/хв. Оскільки у разі використання таких розчинів для ХМП напівпровідникових матеріалів швидкість травлення зростає в декілька разів, для зменшення швидкості розчинення CdTe і поліпшення характеристик поверхні до складу цих базових розчинів додатково вводили певну кількість в'язкого компоненту: в розчин Б1 — етиленгліколь, а в Б2 — гліцерин. Як наслідок, отримано низку травильних розчинів, склад яких наведено в таблиці. Аналізуючи

Залежність швидкості ХМП поверхні монокристалічних пластин CdTe від вмісту в'язких органічних компонентів в складі базового полірувального травильного розчину

Об'ємні співвідношення Б1 : ЕГ	ν , мкм/хв	Об'ємні співвідношення Б2 : гліцерин	ν , мкм/хв
1 Б1 : 0 ЕГ	16	1 Б2 : 1 гліцерин	21
1 Б1 : 1 ЕГ	8,5	1 Б2 : 2 гліцерин	9
1 Б1 : 3 ЕГ	4,3	1 Б2 : 3 гліцерин	6,5
1 Б1 : 6 ЕГ	2,8	1 Б2 : 4 гліцерин	3,0
1 Б1 : 9 ЕГ	1,67	1 Б2 : 5 гліцерин	0,75
1 Б1 : 12 ЕГ	0,6		

Рис. 1. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe від співвідношення базового травильного розчину (Б1) і етиленгліколю



ці дані, звертаємо увагу на той факт, що у разі збільшення кількості введеного ЕГ в базовий травильний розчин Б1 пропорційно зменшується швидкість ХМП кадмій телуриду (рис. 1). Отже, за наведеною на рисунку залежністю можна обирати необхідну швидкість ХМП в межах 0,6–16 мкм/хв, змінюючи співвідношення базового травильного розчину Б1 та ЕГ. Після ХМП зразки промивали спочатку 0,01 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, потім три рази дистильованою водою, ізопропіловим спиртом і висушували в потоці сухого повітря.

До переваг використання розроблених травильних розчинів для обробки поверхні CdTe можна також віднести те, що для них $\text{pH} \approx 6$, тобто вони майже нейтральні, і це дає змогу уникнути хімічної взаємодії травильного розчину з поверхнею полірувальника. Такий чинник має дуже важливе значення, оскільки в багатьох випадках травильний розчин унаслідок своєї кислої або лужної реакції може спричинювати корозію матеріалу полірувальника, при цьому вносячи додаткові забруднення на поверхню напівпровідникових пластин.

Суміші для ХМП кадмій телуриду на основі базового травильного розчину Б2 з різною кількістю гліцерину (див. таблицю) характеризуються дещо вищими швидкостями (0,75–21 мкм/хв) видалення матеріалу, вони більш в'язкі і для них $\text{pH} \approx 4$.

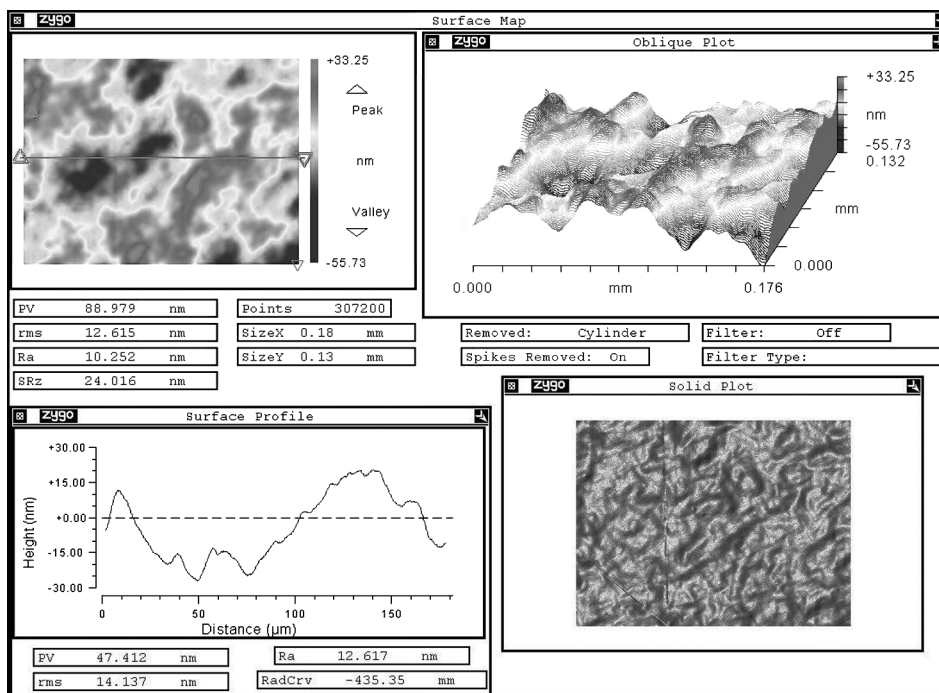


Рис. 2. Мікроструктура і шорсткість поверхні CdTe після травлення в полірувальному розчині травильної суміші H_2O_2 – HBr –ЕГ

Мікрорельєф поверхні CdTe досліджували за допомогою профілографа Nontact 3D Surface Profiler NewView 5022S, який дає змогу точно вимірювати вертикальні відхилення від середньої лінії — мікронерівності, що знаходяться у межах розкиду по висоті від 0,1 нм до 5000 мкм (точність вимірювання становить $\pm 1\%$). На рис. 2 за 640-кратного збільшення наведено мікроструктуру поверхні номінально нелегованого CdTe після ХМП одним із полірувальних травильних розчинів $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—EG}$. Як бачимо, для CdTe така обробка призводить до формування мікрорельєфу, для якого шорсткість поверхні знаходиться в межах, характерних для полірованої поверхні, а відповідні її параметри становлять: $R_a = 10,3$ нм, $R_z = 24,0$ нм, $rms = 12,6$ нм.

Отже, аналіз отриманих експериментальних результатів свідчить про те, що запропоновані бромвиділяючі травильні композиції на основі розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—EG}$ варті особливої уваги у випадку ХМП поверхні кадмій телуриду, оскільки вони характеризуються малими швидкостями травлення (0,6—21 мкм/хв) та високою полірувальною здатністю (R_z не перевищує 25 нм) і можуть використовуватися для контрольованого зняття тонких шарів напівпровідників та їх фінішної обробки, а також бути основою для розробки травильних композицій, що використовуються в технології ХМП напівпровідникових кристалів і плівок.

ВИСНОВКИ

Розроблено травильні суміші та методики контрольованого зняття тонких шарів та плівок з поверхні монокристалів CdTe методом хіміко-механічного полірування бромвиділяючими травильними композиціями на основі водних розчинів $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—EG}$. Встановлено, що шляхом введення до складу травильних розчинів додаткових кількостей етиленгліколю можна змінювати швидкість ХМП монокристалів CdTe в межах від 0,6 до 16 мкм/хв, а у разі додавання гліцерину — від 0,8 до 21 мкм/хв зі збереженням полірувальних властивостей розчинів.

I.B. Stratiychuk

CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING OF CdTe SINGLE CRYSTALS BY BROMINE RELEASING SOLUTIONS $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ETHYLENE GLYCOL}$

Chemical-mechanical polishing of the CdTe semiconductor single crystals by the bromine-releasing etchant compositions based on the $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HBr—ethylene glycol}$ aqueous solutions has been investigated. The influence of the viscous organic component on the etching rate and surface crystals polishing quality has been determined. The compositions of polishing etchants have been optimized and the conditions of the CdTe chemical mechanic polishing have been developed. The polishing surfaces and their roughness have been investigated using surface profilogram and metallography.

Keywords: chemical dissolution, etching, interaction, polishing, bromine emerging solutions, etchant compositions, surface, cadmium telluride.

1. Luo Y., Slater D.A., Lery M., Osgood Jr.R.M. Chemical preparation of CdTe (100) and (110) surface using atomic hydrogen // Appl. Surf. Sci. — 1996. — **104/105**. — P. 49—56.
2. Yoon H., VanScyoc J.M., Goorsky M.S. Investigation of the effects of polishing and etching on the quality of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ using spatial mapping techniques // J. Electron. Mater. — 1997. — **26**, N 6. — P. 529—533.
3. А.С. 1604091 СССР. Способ обработки теллуродержащих материалов / П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин и др.
4. Pat. 4600469 USA. Cochran Method for polishing detector material / A.J. Fusco, B.C. Cochran.

5. Белогорохов А.И. К вопросу о поглощении инфракрасного излучения свободными носителями заряда в p - $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, А.Г. Белов и др. // ФТП. — 1999. — **33**, № 5. — С. 549—552.
6. Reinoso J.J. Kinetic limitations on incorporation of Zn in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ / J.J. Reinoso, E.I. Ko, P.J. Sides // J. Cryst. Growth. — 1997. — **174**. — P. 713—718.
7. Neumann E., Dittmar G., Kostka I., Plöner M. Materialschonendes verfahren zur bearbeitung von kadmium—quecksilber—tellurid // Exp. Technik der Physik. — 1984. — **32**, N 2. — P. 121—126.
8. Chang W.H., Lee T., Lau W.M. An X-ray photoelectron spectroscopic study of chemical etching and chemomechanical polishing of HgCdTe // J. Appl. Phys. — 1990. — **68**, N 9. — P. 4816—4819.
9. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ // Неорган. материалы. — 1994. — **30**, № 12. — С. 1498—1503.
10. Томашик З.Ф., Стратийчук И.Б., Томашик В.Н. и др. Химическое травление не-легированного и легированного CdTe в бромвыделяющих травильных композициях системы H_2O_2 — HBr —этиленгликоль // Там же. — 2005. — **41**, № 7. — С. 775—781.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ
e-mail: Stratiychuk@ukr.net

Отримано 25.02.2011