

З.Ф. Томашик, І.Б. Стратійчук, В.М. Томашик

Взаємодія нелегованого та легованого CdTe з травильними розчинами системи H₂O₂–HBr–тарtratна кислота

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

У відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням установки хіміко-динамічного полірування вперше вивчено механізм і кінетику фізико-хімічної взаємодії монокристалічних зразків нелегованого та легованого домішками Ga, Ge, Sb, Sn і As + Cl кадмій телуриду з травильними розчинами системи H₂O₂–HBr–тарtratна (C₄H₆O₆) кислота. Побудовано ізолінії однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса) і встановлено концентраційні межі поліруючих, селективних і неполіруючих розчинів. Показано, що легування впливає як на швидкість, так і на характер хімічного розчинення кадмій телуриду.

Ключові слова: травлення, травильна композиція, кадмій телурид, легування, швидкість розчинення.

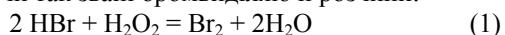
Стаття поступила до редакції 19.09.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Вступ

Напівпровідникові пластини, що застосовуються для виготовлення приладів електронної техніки, повинні бути досконаліми за атомною будовою і мати високу точність геометричних параметрів, для чого необхідно розробляти оригінальні методики і технології механічної, хіміко-механічної та хіміко-динамічної обробки поверхні монокристалічних зразків та плівок [1].

Застосування H₂O₂ як окиснювача для хімічного травлення монокристалів A^{III}B^{VI}, в тому числі і для CdTe, описано в літературі в основному тільки в складі травильних композицій, що містять фтористоводневу, хлористоводневу та іодистоводневу кислоти. Так, авторами роботи [2] досліджено взаємодію нелегованого і легованого германієм кадмій телуриду з розчинами систем H₂O₂–HI–тарtratна (цитратна) кислота. Показано, що процес розчинення при цьому протікає за дифузійним механізмом, а легування германієм незначно підвищує швидкість розчинення CdTe і величину поліруючої області та зменшує уявну енергію активації.

Варто зазначити, що перспективними можуть бути і суміші H₂O₂ з бромистоводневою кислотою, оскільки в водних розчинах вихідні компоненти взаємодіють між собою з утворенням вільного броду, утворюючи так звані бромвиділяючі розчини:



Бромвиділяюча система H₂O₂–HBr була розглянута як травильна композиція для обробки поверхні кристалів типу A^{III}B^V (InAs, InAs(Sn), InSb, GaAs) в роботі [3]. Аналіз отриманих даних показав,

що процес розчинення в цьому випадку лімітується дифузійними стадіями, а розчини проявляють гарні поліруючі властивості. Легування оловом сповільнює швидкість розчинення в 1,5 раза в порівнянні з нелегованим індій арсенідом. Автори пояснюють це сповільнюючою дією сполук олова, які утворюються при взаємодії легуючої домішки з розчином травника.

В роботі [4] досліджено хімічну взаємодію CdTe з розчинами системи HNO₃–HBr–тарtratна кислота (C₄H₆O₆) при 296 K та швидкості обертання диску 86 хв⁻¹. Встановлено, що для травильних розчинів даної системи характерною є порівняно велика швидкість розчинення (10-178 мкм/хв) кадмій телуриду, причому процес травлення обмежується дифузійними стадіями.

Попередньо проведені нами експериментальні дослідження і аналіз відповідних літературних даних показав перспективність використання для хіміко-динамічного полірування (ХДП) нелегованого та легованого різними домішками кадмій телуриду розчинів системи H₂O₂–HBr–C₄H₆O₆.

I. Методика експерименту

Для дослідження кінетики і механізму розчинення напівпровідників використовували методику диску, що обертається і відповідний пристрій для практичної її реалізації (установка ХДП) [2-4]. Експерименти проводили з використанням нелегованих і легованих домішками Ga (1,29·10¹⁸ см⁻³), Ge (2·10¹⁷ см⁻³), Sb (2·10¹⁸ см⁻³), Sn (2·10¹⁸ см⁻³) і As + Cl (2·10¹⁸ см⁻³) монокристалічних зразків CdTe.

Пластинки для проведення експерименту розміром $\sim 5 \times 5 \times 1$ мм вирізали із вирощених методом Бріджмена монокристалічних зливків за допомогою струнної різки. Для шліфування поверхні після різки використовували абразивні порошки марок M10, M5 та M1. Шліфувальні суміші готували у вигляді водних суспензій абразивних порошоків з дистильованою водою. Відшліфовані зразки промивали дистильованою водою, знежирювали етиловим спиртом та ацетоном і висушували потоком сухого повітря.

Перед дослідженням з поверхні пластин видаляли шар товщиною 50-80 мкм в травнику того ж складу, у якому в подальшому проводили процес травлення або ХДП. Після експериментів зразки промивали спочатку 0,01 М розчином натрій тіосульфату, а потім великою кількістю дистильованої води. Мікроструктуру поверхні отриманих після травлення зразків досліджували в білому світлі за допомогою універсального контрольного мікроскопа ZEISS JENATECH INSPECTION з цифровою відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ (максимальний діаметр поля зору складав від 200 до 250 мм).

II. Результати експерименту та їх обговорення

В результаті попередніх експериментальних досліджень нами було встановлено, що швидкість розчинення нелегованого та легovanого CdTe в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HBr}$ зростає при збільшенні вмісту гідроген пероксиду, досягаючи максимального значення при 10 об. % H_2O_2 . Варто також відзначити, що при об'ємному співвідношенні компонентів

(2-10) H_2O_2 : (90-98) HBr протравлена поверхня має значно кращу якість, ніж при її обробці розчинами із більшим вмістом H_2O_2 . Тому нами для оптимізації складу травильних композицій та з метою з'ясування впливу $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ як розчинника в їх складі був вибраний інтервал, обмежений концентраційним трикутником ABC, у вершинах якого об'ємний вміст H_2O_2 : HBr : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ складає відповідно: A – 2 : 98 : 0; B – 10 : 10 : 80; C – 10 : 90 : 0.

Оскільки однією з основних характеристик травильної композиції є швидкість розчинення, то нами в першу чергу була досліджена її концентраційна залежність в межах попередньо виділеного трикутника ABC. На рис. 1 (а-е) показано залежності швидкості розчинення від складу розчинів для всіх досліджуваних напівпровідникових матеріалів у вигляді ізоліній однакових швидкостей травлення (діаграми Гіббса), які побудовано за допомогою методу математичного планування на сімплексах [5] при температурі 292 К і швидкості обертання диску $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$. Як видно з рис. 1, швидкість розчинення нелегованого і легovanого домішками Ga, Ge, Sn, Sb і As+Cl кадмій телуриду знаходиться в межах 1,5-19 мкм/хв, причому

мінімальні швидкості розчинення спостерігаються при травленні розчинами, збагаченими тартратною кислотою, а максимальні – сумішами, що містять найбільшу кількість H_2O_2 .

Порівняння всіх побудованих діаграм Гіббса (рис. 1, а-е) свідчить, що вони подібні одна на одну, тобто механізм розчинення вказаних матеріалів є однотипним. Така поведінка може бути зумовлена тим, що процес розчинення як нелегованого, так і легovanого CdTe лімітується процесом переходу в розчин телурової підгратки. Аналізуючи ізолінії однакових швидкостей розчинення (рис. 1) можна відмітити, що характер отриманої поверхні залежить від легуючої домішки, причому швидкість травлення може як трохи збільшуватися, так і незначно зменшуватися в залежності від співвідношення компонентів травильної композиції. При мінімальних концентраціях гідроген пероксиду та відсутності в складі травника $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, а також при об'ємному співвідношенні компонентів в суміші, що складає відповідно: H_2O_2 : HBr : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (2-10) : (98-90) : 0; 10 : (30-10) : (60-80); 8 : 72 : 20 та 4 : 76 : 20 в основному спостерігається незначне сповільнення швидкості травлення для легovanого вищевказаними домішками кадмій телуриду. Збільшення швидкості хімічного травлення легovanних зразків порівняно з нелегованими спостерігається при об'ємному співвідношенні складових травильної системи H_2O_2 : HBr : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ відповідно 10 : (50-70) : (20-40), 8 : 32 : 60 та 6 : 74 : 20.

Необхідно також відмітити, що при використанні травника складу об. % (6 H_2O_2 + 54 HBr + 40 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) легування кадмій телуриду домішками Ge та Sb прискорює швидкість хімічного полірування, а домішками Sn та As + Cl – сповільнює, в той же час при легуванні Ga швидкість не змінюється. В травильному розчині, що містить в об'ємному співвідношенні (8 H_2O_2 + 52 HBr + 40 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) швидкість травлення монокристалічних пластинок CdTe(Ga), CdTe(Sb), CdTe(As+Cl) є більшою, ніж чистого CdTe, а при легуванні його домішками Ge та Sn – меншою.

Враховуючи характер поверхні, отриманої в результаті хімічного травлення, всі розчини можна розмежувати на три області. Область поліруючих розчинів (I), що займає приблизно 65% всього досліджуваного концентраційного інтервалу, складається з двох частин. Одна з них розташована в збагаченій H_2O_2 та HBr частині трикутників Гіббса (з боку сторони AC) і обмежена таким вмістом (об.%) компонентів : (2-10 H_2O_2) : (43-48 HBr) : (0-51 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Друга частина міститься в області з максимальним вмістом тартратної кислоти (з боку кута B) і обмежена концентраціями (об. %) складових травників : (7,5-10 H_2O_2) : (10-21 HBr) : (70-80 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Слід зазначити. Область II – це область селективних травильних розчинів, яка характеризується високим вмістом тартратної кислоти та незначними розмірами і знаходиться в концентраційних межах при об'ємному співвідношенні : (9,2-10 H_2O_2) : (20-40 HBr) : (50-70 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Неполіруючі травильні композиції

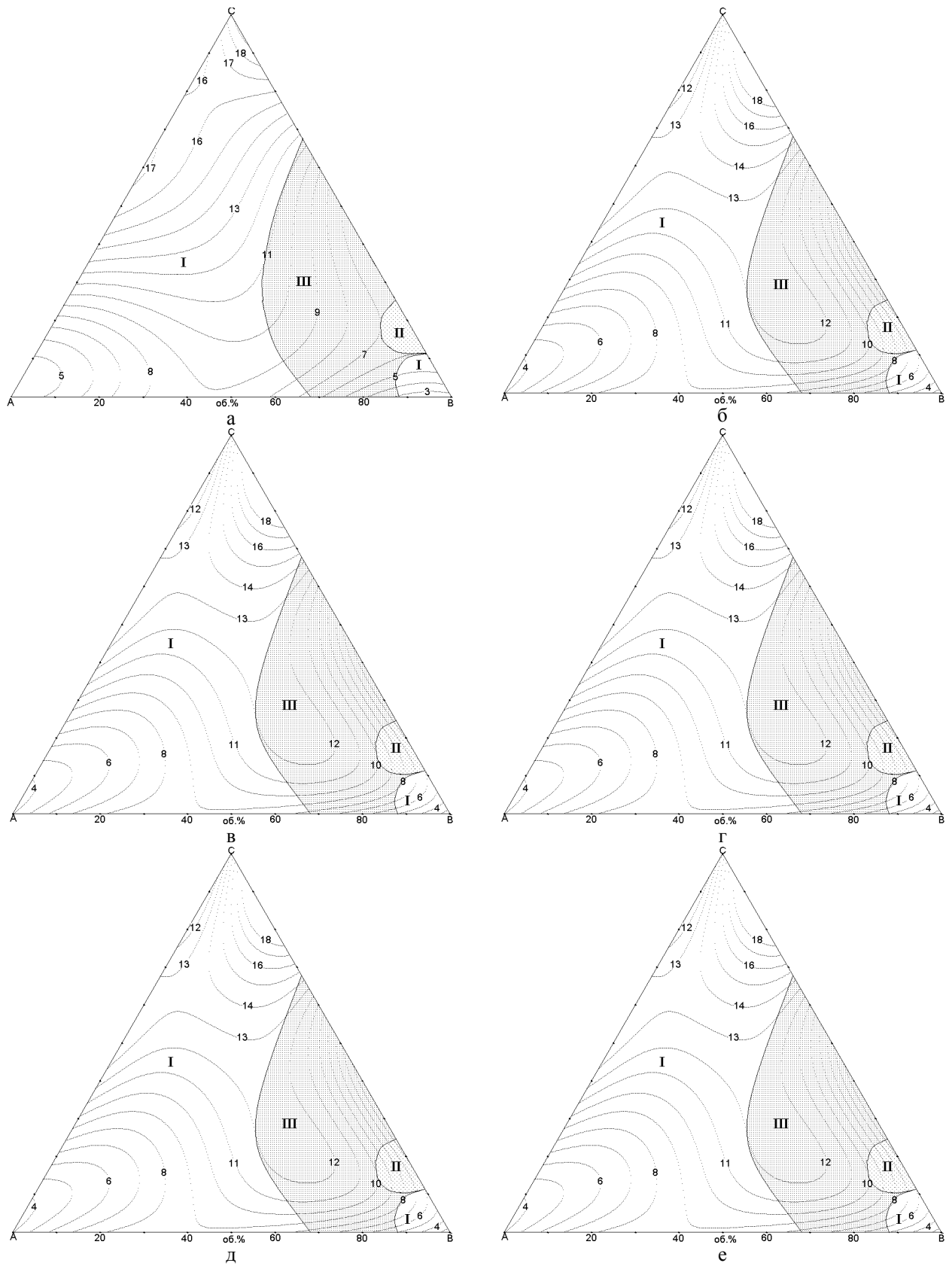


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв; $T = 292\text{ K}$, $\gamma = 86^{-1}\text{ хв}$) CdTe (а), CdTe(Ga) (б), CdTe(Ge) (в), CdTe(Sn) (г), CdTe(Sb) (д) и CdTe(As+Cl) (е) в розчинах концентраційного трикутника ABC (I – області поліруючих, II – селективних і III – неpoliруючих розчинів).

знаходяться в області III, яка розміщена в збагаченій

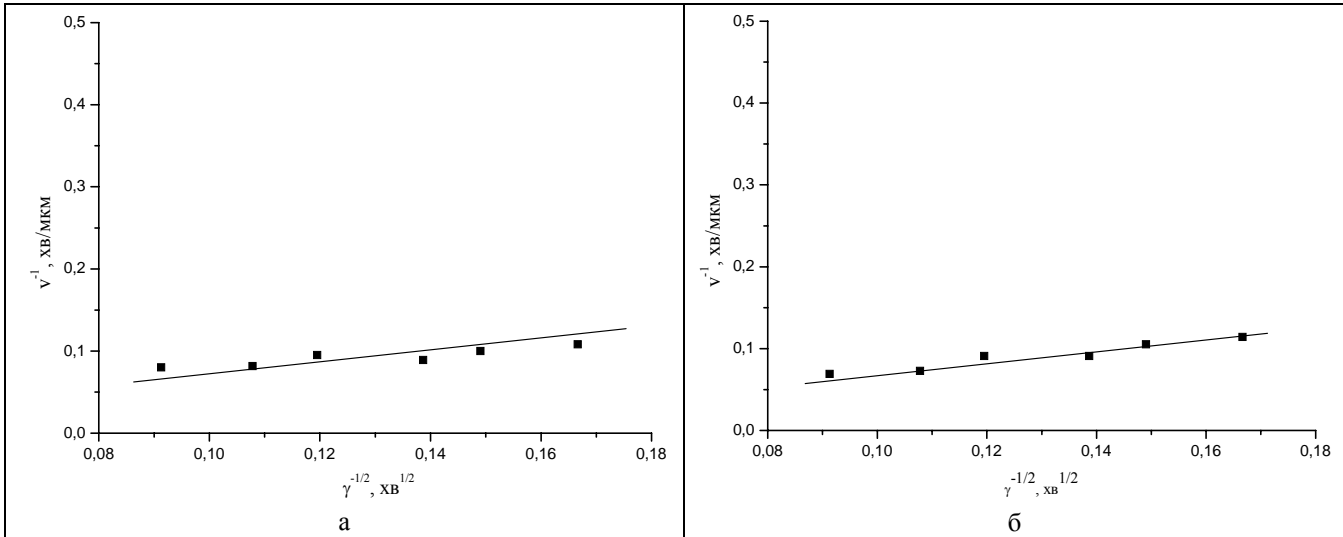


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення CdTe (а) та CdTe(Ga) (б) від швидкості обертання диску (Т = 292 К) в розчині, що містить 8 об. % H₂O₂, 72 об. % HBr та 20 об. % C₄H₆O₆.

Таблиця

Уявна енергія активації (E_a) і логарифм передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення нелегованого і легovanого CdTe в травильних композиціях системи H₂O₂–HBr–тартратна кислота

	CdTe	CdTe(Ga)	CdTe(Ge)	CdTe(Sn)	CdTe(Sb)	CdTe(As,Cl)
E_a , кДж/моль	2,1	8,6	10,5	13,6	7,7	8,1
$\ln C_E$	3,4	6,3	6,9	8,1	5,8	5,8

тартратною кислотою та гідроген пероксидом області.

З метою з'ясування, якими процесами обмежується хімічне травлення, для розчину, що містить (об.%) : 8 H₂O₂ + 72 HBr + 20 C₄H₆O₆, були побудовані залежності швидкості хімічного розчинення (v) нелегованого, та легovanого вищевказаними домішками кадмій телуриду від швидкості обертання диску (γ) в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ при 292 К. На рис. 2 показано отримані залежності для нелегованого та легovanого Ga кадмій телуриду (для CdTe, легovanого іншими домішками, відповідні залежності мають аналогічний вигляд). З одержаних даних можна зробити висновок, що процес розчинення монокристалічних пластин нелегованого та легovanого вказаними вище домішками кадмій телуриду в бромвиділяючих сумішах системи H₂O₂–HBr–C₄H₆O₆ лімітується дифузійними стадіями, оскільки відповідні прямі можуть бути екстрапольовані в початок координат. Аналогічні результати були отримані і для деяких інших розчинів, склад яких знаходиться в межах концентраційного трикутника АВС.

Для підтвердження зробленого висновку досліджували також температурну залежність швидкості розчинення тих же зразків при швидкості обертання диску 86 хв⁻¹ в інтервалі температур 285–309 К, будуючи відповідні прямі в координатах $\ln v -$

$1/T$. З отриманих експериментальних даних розраховано передекспоненційний множник $\ln C_E$ і уявну енергію активації (E_a), яка не перевищує 14 кДж/моль (таблиця), що підтверджує зроблений висновок про дифузійне лімітування процесу розчинення зразків в травильних композиціях даної бромвиділяючої системи.

Висновки

Встановлено, що розчини системи H₂O₂–HBr–C₄H₆O₆ можуть бути використані як поліруючі травники при обробці монокристалічних зразків нелегованого і легovanого домішками Ga, Ge, Sn, Sb та As+Cl кадмій телуриду. Вперше показано вплив легування CdTe різними домішками на швидкість та характер розчинення напівпровідникових пластин. На основі вивчення кінетики і механізму розчинення вказаних вище напівпровідникових матеріалів в травильних розчинах даної системи оптимізовано склади поліруючих травників і підбрано технологічні режими обробки їх поверхні.

Томашик З.Ф. – канд. хім. наук, ст. наук. співр.;
Стратійчук І.Б. – аспірант;
Томашик В.М. – докт. хім. наук, проф., вчений секретар.

- [1] Б.Д. Луфт, В.А. Перовошиков, Л.Н. Возмилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. Радио и связь, М., (1982).
- [2] З.Ф. Томашик, О.Р. Гуменюк, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук. Химическое растворение нелегированного и легированного CdTe в иодвыделяющих растворах на основе системы H₂O₂–HI // *Конденс. среды и межфазн. границы*, **5**(3), сс. 248-252 (2003).
- [3] З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк, В.Н. Томашик Химическое травление InAs, InSb, GaAs в растворах системы H₂O₂–HBr // *Неорган. материалы*, **38**(5), сс. 535-538 (2002).
- [4] З.Ф. Томашик, Е.О. Билевич, В.Н. Томашик Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем HNO₃–HCl(HBr)–винная кислота // *Конденс. среды и межфазн. границы*, **3**(3), сс. 237-241 (2001).
- [5] В.Н. Томашик, А.А. Сава Применение математического планирования эксперимента для жидкостного травления полупроводников // *Заводск. лаборатория*, **53**(7), с. 65 (1987).

Z.F. Tomashik, I.B. Stratiychuk, V.M. Tomashik

Interaction of Undoped and Doped CdTe With the Solutions Of The H₂O₂–HBr–Tartaric Acid System

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

Mechanism and kinetics of physico-chemical interaction of undoped and doped by Ga, Ge, Sb, Sn i As + Cl impurities single crystal ingots of CdTe with the etching solutions of the H₂O₂–HBr–tartaric acid system in reproducible hydrodynamics conditions using a device of chemical dynamic polishing has been investigated for the first time. The isolines of equal etching rates (Gibbs diagrams) were built and concentration regions of polishing, selective and unpolishing solutions were determined. It is shown that doping has an influence both the rate and the nature of cadmium telluride chemical dissolution.