

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

## Особливості хімічного травлення монокристалів CdTe та Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te травильними розчинами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-H<sub>2</sub>O

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
пр. Науки 41, м. Київ, e-mail: [hnativ@isp.kiev.ua](mailto:hnativ@isp.kiev.ua)*

У відтворюваних гідродинамічних умовах з використанням установки для хіміко-динамічного полірування вперше вивчено кінетику і досліджено механізм фізико-хімічної взаємодії монокристалічних зразків кадмій телуриду та твердих розчинів Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te з травильними розчинами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-H<sub>2</sub>O. Встановлено склади поліруючих і неполіруючих травильних композицій та показано вплив вмісту цинку в складі твердого розчину Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te як на швидкість, так і на характер хімічного розчинення напівпровідникового матеріалу.

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

*Стаття постуила до редакції 11.09.2007; прийнята до друку 15.02.2008.*

### Вступ

Хімічне травлення поверхні напівпровідників широко використовується при їх дослідженні і практичному використанні (очистка поверхні від забруднень і оксидів, видалення з поверхні матеріалу порушених шарів, отримання пластин заданої товщини тощо). При виготовленні приладів на основі напівпровідникових матеріалів проблема отримання високоякісної поверхні на фінішному етапі хімічної обробки залишається однією з актуальних в сучасному напівпровідниковому матеріалознавстві [1, 2].

Двокомпонентні травильні суміші H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr володіють порівняно великою швидкістю травлення [3] і це обмежує можливість їх застосування для фінішної обробки поверхні напівпровідникових пластин. В зв'язку з цим на практиці до складу сумішей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr та інших подібних травників водять третій компонент, який дозволяє частково регулювати процес взаємодії H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і HBr, сприяє розчиненню утвореного бромиду, а також переводить в розчинну форму продукти взаємодії травильної суміші і напівпровідникового монокристалу.

В багатьох травниках як розчинник використовують воду [2, 4], яка входить до складу травильних композицій і як компонент водних розчинів вихідних компонентів. При використанні водних розчинів кислот різної концентрації може змінюватися не тільки швидкість травлення а й характер дії травника на поверхню

напівпровідникового матеріалу. В залежності від в'язкості розчинів, на яку безпосередньо впливає кількість H<sub>2</sub>O в суміші, можуть також змінюватися механізми розчинення продуктів реакції.

Авторами [5-7] досліджено взаємодію Te, CdTe, HgTe та Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te з розчинами систем HNO<sub>3</sub>-HBr (HI, HCl) та HNO<sub>3</sub>-HBr (HI, HCl)-H<sub>2</sub>O та побудовано відповідні діаграми "склад травника – швидкість травлення". В залежності від величини співвідношення HNO<sub>3</sub>/HBr (HI, HCl) в конкретному розчині, швидкість травлення може змінюватися в межах 2-150 мкм/хв. Найменші швидкості травлення матеріалу спостерігаються в найбільш розведених водою розчинах. Механізм процесу розчинення залежить від співвідношення нітратної та галогенідних кислот, а сам процес розчинення у вказаних сумішах лімітується швидкістю розчинення Te, що утворюється на його поверхні в результаті хімічної взаємодії. Слід зазначити, що автори не рекомендують використовувати для фінішного полірування травильні суміші, найбільш збагачені водою.

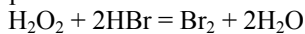
В роботах [8, 9] авторами описано процес розчинення кадмій телуриду в нітратно- та хлоридноокислих розчинах калій біхромату. Показано, що в досліджуваних системах швидкість гетерогенної хімічної реакції лімітується дифузійним розчиненням плівки продуктів окислення. В концентраційному трикутнику K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O виділено дві області, що відрізняються за складом поверхневої плівки і, відповідно, за кінетикою

розчинення кадмій телуриду. Склад плівки змінюється в залежності від кількості  $K_2Cr_2O_7$  в розчині: із зменшенням кількості  $K_2Cr_2O_7$  понижуються ступінь збіднення поверхні кадмієм і товщина поверхневої плівки, на якій адсорбується хром.

Таким чином, вода як складовий компонент травильних розчинів досить часто використовується, але в складі бромвиділяючих розчинів на основі гідроген пероксиду розведення розчинів до цього часу не використовувалося.

## I. Методика експерименту

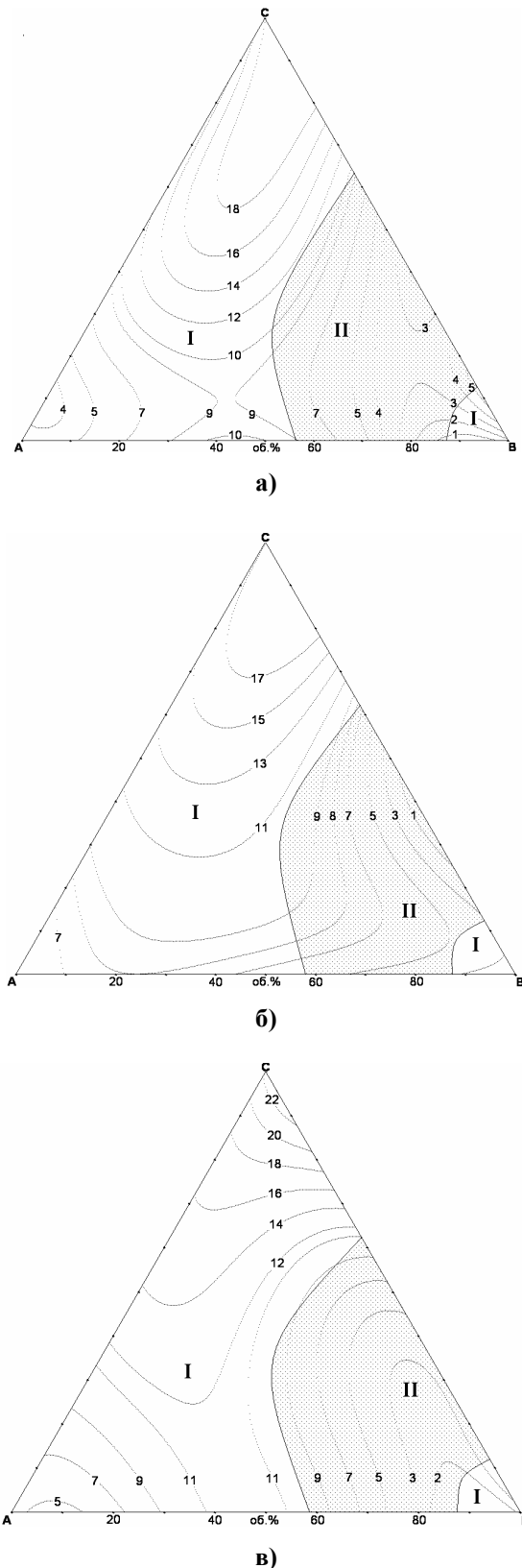
Кінетичні закономірності розчинення CdTe та твердих розчинів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  в травильних композиціях системи  $H_2O_2-HBr$  вивчали у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою методики диску, що обертається, і відповідного пристрою для практичної її реалізації (установка для ХДП) [1-2]. Дослідження проводили на монокристалічних пластинах площею приблизно  $0,5 \text{ см}^2$  і товщиною 1,5–2 мм, вирізаних із злитків CdTe *p*-типу, орієнтованих в напрямку [110], а також твердих розчинів  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  та  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ . Для приготування травильних сумішей використовували 40 %-ну HBr марки “ос. ч.” і 35 %-ний  $H_2O_2$  марки “х. ч.”. Перед травленням всі розчини витримували протягом двох годин до повного припинення газовиділення в реакції, що протікає між вихідними компонентами травника:



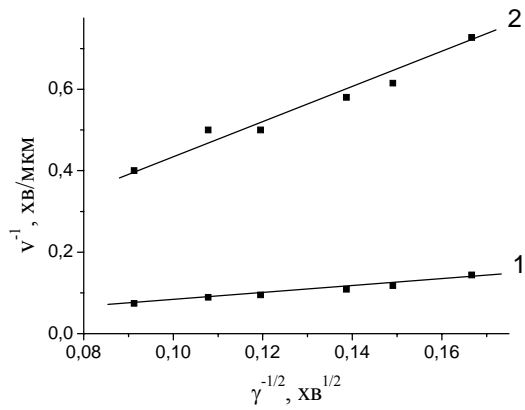
Зразки наклеювали неробочою стороною на кварцеві підкладки і поміщали у фторопластовий тримач установки для ХДП. Перед процесом травлення з поверхні пластин, попередньо відшліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-100 мкм травником того ж складу, в якому проводили подальші дослідження. Після травлення зразки промивали спочатку 0,01 М розчином натрій тіосульфату, а потім великою кількістю дистильованої води, та висушували потоком повітря. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини пластин до і після травлення за допомогою годинникового індикатора ИЧ-1 з точністю  $\pm 0,5$  мкм. 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

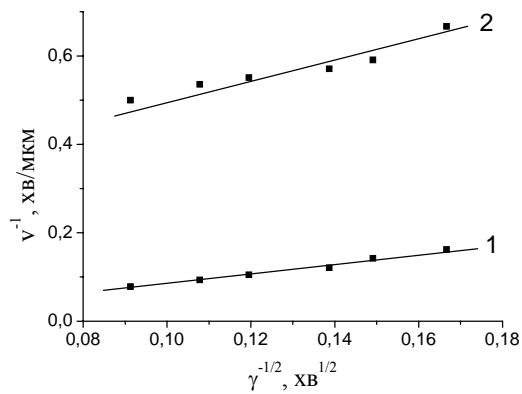
Для дослідження процесів розчинення монокристалічних зразків CdTe,  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  і  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$  в травильних розчинах  $H_2O_2-HBr-H_2O$  було обрано концентраційний інтервал, що



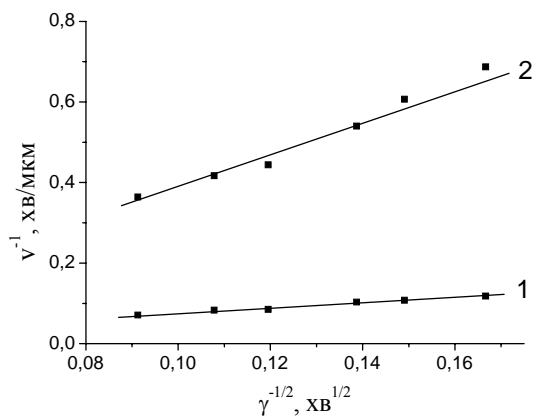
**Рис.1.** Концентраційні залежності ( $T = 291 \text{ K}$ ,  $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ ) швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  (б) та  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  (в) в розчинах  $H_2O_2-HBr-H_2O$  при об'ємному співвідношенні  $H_2O_2 : HBr : H_2O$  у вершинах А, В, С відповідно: А – 2:98:0; В – 10:10:80; С – 10:90:0 (I – поліруючі і II – неполіруючі розчини)



а)

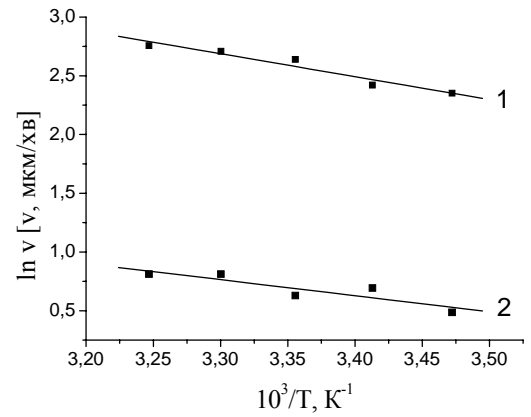


б)

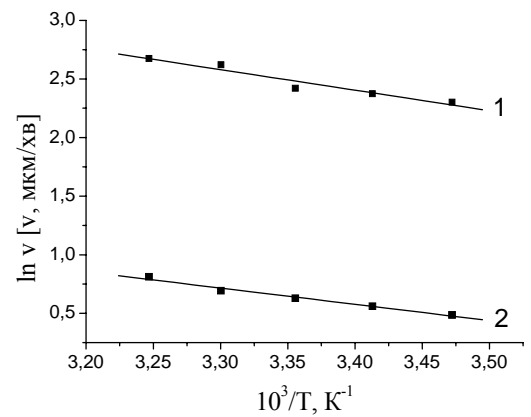


в)

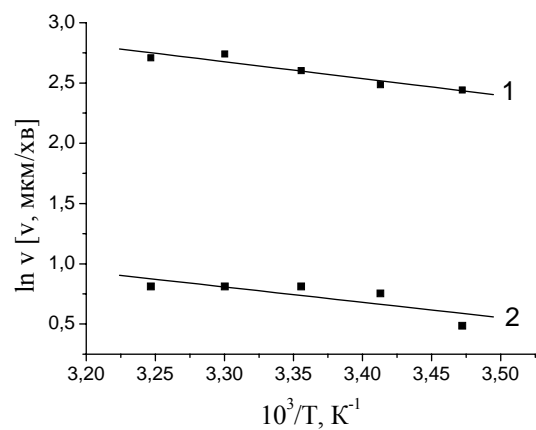
**Рис.2.** Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te (б) та Zn<sub>0,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>Te (в) від швидкості перемішування травника в розчинах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-H<sub>2</sub>O при об'ємних співвідношеннях H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : HBr : H<sub>2</sub>O, що складають 6:74:20 (1) та 10:10:80 (2)



а)



б)



в)

**Рис.3.** Температурна залежність ( $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ ) швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (а) і твердих розчинів Zn<sub>0,04</sub>Cd<sub>0,96</sub>Te (б) та Zn<sub>0,2</sub>Cd<sub>0,8</sub>Te (в) в тих же розчинах, що і на рис. 2.

обмежений трикутником **ABC**, об'ємне співвідношення компонентів  $H_2O_2 : HBr : H_2O$  у вершинах якого складає відповідно (об. %): **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 10 : 10 : 80; **C** – 10 : 90 : 0. Такий підхід дозволяє виключити з розгляду області пасивації, а також області з різким перепадом швидкостей травлення, оскільки при додаванні невеликих кількостей одного компонента до іншого може різко змінитися механізм гетерогенної хімічної реакції, що протікає при травильних процесах [10].

На рис. 1 представлені концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe і твердих розчинів  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  та  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  (діаграми Гіббса), побудовані на основі експериментальних даних з використанням математичного планування експерименту на симплексах при 291 К і швидкості обертання диску  $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ . Видно, що швидкість травлення в інтервалі **ABC** порівняно невелика і перебуває в межах від 1,6 до 22,5 мкм/хв, причому вона набуває максимальних значень в розчинах,

збагачених HBr, а мінімальних – в сумішах, що містять найбільшу кількість  $H_2O$ . На рис. 1 визначено також концентраційні межі розчинів, що відрізняються за морфологією поверхні, яка утворюється в результаті травлення (I – поліруючі, II – неpolіруючі травильні композиції). Поліруючі травники займають приблизно 60 % від усього дослідженого інтервалу і формуються розчинами двох областей. Перша область містить максимальну кількість  $H_2O$  і обмежена концентраціями (об. %): (9-10)  $H_2O_2$  : (10-16) HBr : (74-80)  $H_2O$ , де швидкості ХДП невеликі і становлять 1-4 мкм/хв, а друга представлена сумішами з максимальним вмістом HBr зі складами (об. %): (2-10)  $H_2O_2$  : (49-98) HBr : (0-65)  $H_2O$ , де швидкості ХДП вищі і перебувають в межах 9-22,5 мкм/хв.

Аналізуючи ізолінії однакових швидкостей розчинення на побудованих діаграмах Гіббса (рис. 1) можна прийти до висновку, що для всіх досліджених зразків отримані залежності подібні між собою, що

**Таблиця 1**

Уявна енергія активації ( $E_a$ ) і логарифм передекспоненційного множника ( $\ln C_E$ ) процесу розчинення CdTe і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  в травильних композиціях  $H_2O_2$ -HBr- $H_2O$

Матеріал	6 об. % $H_2O_2$ + 74 об. % HBr + 20 об. % $H_2O$		10 об. % $H_2O_2$ + 10 об. % HBr + 80 об. % $H_2O$	
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	16,2±2,3	9,14±0,94	11,4±3,3	5,28±1,34
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	14,6±2,2	8,36±0,86	11,6±0,9	5,30±0,36
$Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$	11,6±2,3	7,30±0,92	10,6±4,6	5,01±1,83

**Таблиця 2**

Склади травильних композицій  $H_2O_2$ -HBr- $H_2O$  для ХДП CdTe і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  (T = 291 К,  $\gamma = 86 \text{ хв}^{-1}$ )

Напівпровідник	Склад травника $H_2O_2 : HBr : H_2O$ (об. %)	Швидкість ХДП, мкм/хв
CdTe	(2-10) : (49-98) : (0-65)	4,0-16,8
	(9-10) : (10-16) : (74-80)	1,0-5,0
$Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$	(2-10) : (49-98) : (0-65)	7,0-17,8
	(9-10) : (10-16) : (74-80)	2,0-4,0
$Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$	(2-10) : (49-98) : (0-65)	5,0-22,5
	(9-10) : (10-16) : (74-80)	1,0-3,0

свідчить про однотипний механізм процесу їх розчинення, який, вірогідно, лімітується процесом переходу в розчин телурової підґратки. В більшості випадків швидкість травлення монокристалів твердих розчинів  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  та  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  перевищує швидкість травлення CdTe.

З метою з'ясування, якими стадіями обмежується процес хімічного травлення, для двох розчинів із складами (об. %): 6  $H_2O_2$  : 74  $HBr$  : 20  $H_2O$  – **розчин 1** та 10  $H_2O_2$  : 10  $HBr$  : 80  $H_2O$  – **розчин 2** були побудовані залежності швидкості хімічного розчинення ( $v$ ) CdTe і твердих розчинів  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  та  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  від швидкості обертання диску ( $\gamma$ ) в координатах  $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$  при 291 К (рис. 2). З одержаних залежностей можна зробити висновок, що процес розчинення CdTe і твердих розчинів  $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$  та  $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$  в поліруючих сумішах  $H_2O_2-HBr-H_2O$  лімітується дифузійними стадіями, оскільки відповідні прямі можуть бути екстрапольовані в початок координат.

Для підтвердження цього висновку досліджували також температурну залежність швидкості розчинення тих же зразків в **розчинах 1 і 2** (рис. 3), будуючи її в координатах  $\ln v - 1/T$  при швидкості обертання диску  $86 \text{ хв}^{-1}$  в інтервалі температур 285-310 К. З отриманих даних розраховано передекспоненційний множник  $\ln C_E$  і уявну енергію активації ( $E_a$ ), яка не перевищує  $19 \text{ кДж/моль}$  (табл. 1), що підтверджує зроблений висновок про дифузійне лімітування процесу розчинення зразків в досліджених бромвіділяючих травильних композиціях.

Таким чином, за результатами проведених експериментів встановлено, що деякі травники  $H_2O_2-HBr-H_2O$  із досліджених концентраційних інтервалів володіють хорошими поліруючими властивостями, характеризуються невеликими швидкостями травлення і можуть бути застосовані для ХДП CdTe і твердих розчинів  $Zn_xCd_{1-x}Te$  (табл. 2).

## Висновки

В результаті проведення експериментальних досліджень вивчено характер хімічного розчинення монокристалів CdTe і твердих розчинів  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  та  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$  в травильних сумішах системи  $H_2O_2-HBr-H_2O$ , досліджено кінетику процесу розчинення, побудовано графіки залежності швидкості розчинення вказаних напівпровідникових матеріалів від концентрації травника, швидкості обертання диску і температури та визначено механізм розчинення. Встановлено концентраційні межі розчинів, які можна використовувати для ХДП CdTe,  $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$  та  $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ .

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

- [1] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л. Н. Возмилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. Радио и связь, М. 136 с. (1982).
- [2] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа  $A^IVB^{VI}$  // *Неорган. материалы*. **33**(12), сс. 1451-1455 (1997).
- [3] И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И.Фейчук. Влияние легирования теллурида кадмия на химическое взаимодействие с растворами системы  $H_2O_2 - HBr$  // *Неорган. материалы* **49**(12), сс. 2095–2100 (2004).
- [4] В.Н. Томашик. Селективное травление халькогенидов цинка, кадмия и ртути // *Неорган. Материалы*, **31**(3), сс. 313-317 (1995).
- [5] В.Н. Томашик, А.А. Сава. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты // *Неорган. материалы*. **28**(2), сс. 324–328. (1992).
- [6] В.Н. Томашик, А.А. Сава, З.Ф. Томашик. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами системы  $HI-HNO_3-H_2O$  // *Неорган. материалы*. **30**(1), сс. 49-52 (1994).
- [7] В.Н. Томашик, А.А. Сава, З.Ф. Томашик, И.Б. Мизецкая. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами системы  $HCl-HNO_3-H_2O$  // *Неорган. материалы*. **24**(5), сс. 730-734 (1988).
- [8] В.Н. Томашик, О.О. Панчук, А.А. Сава, З.Ф. Томашик. Травление CdTe растворами системы  $K_2Cr_2O_7-HCl-H_2O$  // *Неорган. материалы*. **31**(9), сс. 1241-1244, (1995).
- [9] О.О. Панчук, А.А. Сава, В.Н. Томашик. Травление теллурида кадмия в азотнокислых растворах бихромата калия // *Электронная техника. Сер.6 Материалы*. **248**(3), сс. 49-53 (1990).
- [10] С.О. Изидинов, А.Н. Петрин, А.П. Блохина. Особенности растворения кремния в условиях травления структур с  $p-n$ -переходами // *Журн. прикл. химии*. **57**(2), сс. 275–280 (1984).

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

## **Peculiarities of the Chemical Etching of The CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te Single Crystals by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–H<sub>2</sub>O Etchants**

*V.Ye. Laskaryov Institute for Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine,  
41, Nauki ave., Kyiv, Ukraine, e-mail: [hnativ@isp.kiev.ua](mailto:hnativ@isp.kiev.ua)*

Mechanism and kinetics of physico-chemical interaction of CdTe and Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te solid solutions with the etchant solutions of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–H<sub>2</sub>O system in reproducible hydrodynamics conditions using a device of chemical dynamic polishing have been investigated for the first time. There were determined the compositions of polishing and unpolishing etchant compositions. It was shown the influence of zinc content in the Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te solid solutions both on the etching rate and on the nature of chemical dissolution of the semiconductor materials.

**Key words:** chemical etching, solid solutions, cadmium telluride, etching composition, etchant, dissolution rate, chemical dynamic polishing.