

Р.О. Денисюк

Хіміко-механічне полірування $Cd_{1-x}Mn_xTe$ розчинами на основі H_2O_2 – HCl –цитратна кислота

*Житомирський державний університет імені Івана Франка,
10008, м. Житомир, вул. В. Бердичівська 40, т. (0412 37-27-63), e-mail denisuk@zu.edu.ua*

Досліджено процес хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0,3 < x < 0,5$) травниками системи $HCl - H_2O_2$ – цитратна кислота. Визначено вплив природи в'язкого компоненту на швидкість і якість полірованої поверхні монокристалів. Розроблено режими ХМП для $CdTe$ та твердих розчинів на його основі. Профілографічними та мікроструктурними аналізами досліджено стан полірованої поверхні та визначена її шорсткість.

Ключові слова: монокристал, кадмій телурид, тверді розчини, травник, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування, шорсткість поверхні.

Стаття поступила до редакції 19.11.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Сучасні прилади містять робочі елементи та деталі, виготовлені з напівпровідникових матеріалів, що потребують спеціальних параметрів для надійного стабільного функціонування. Параметри і характеристики фоторезисторів та фотодіодів суттєво залежать від стану поверхні чутливих елементів. В зв'язку з цим в технології напівпровідникових матеріалів при виготовленні робочих елементів існують надзвичайно жорсткі вимоги: поверхня кристалів повинна бути однорідною, гладкою, без забруднень. Цим вимогам в найбільшій мірі відповідає хіміко-механічне полірування поверхні монокристалів та епітаксійних плівок. Про вплив різних способів обробки поверхні зразків на спектральний розподіл фоточутливості повідомляється в роботах [1, 2].

Напівпровідники $CdTe$ та тверді розчини на його основі є перспективними матеріалами для виготовлення детекторів X - та γ -випромінювання і найбільш широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектру [3].

Для хімічного полірування кадмій телуриду та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ розроблено іодвиділяючі травильні композиції, що володіють найповільнішими швидкостями хіміко-динамічного полірування (ХДП), характеризуються меншою токсичністю та порівняно високою якістю полірування, тому їх доцільно використовувати для різних етапів хімічної обробки монокристалів $CdTe$ [4]. В роботі [5] проводили обробку твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

травниками системи H_2O_2 – HCl –винна кислота та визначили залежність швидкості ХДП від вмісту мангану в монокристалі, а також встановлено розчини, що можуть бути використані для полірування з швидкостями обробки поверхні в межах 5-16 мкм/хв.

Узагальненню і систематизації літературних даних з механічної та хіміко-механічної обробки напівпровідникових сполук типу $A^{IV}B^{IV}$ присвячена робота [6], але в даний час майже відсутні відомості про нові режими ХМП. Так, в роботі [7] здійснено хіміко-механічне полірування (ХМП) сполук $A^{III}B^V$ та визначено вплив розведення органічним розчинником базового розчину на швидкість та якість поверхні при швидкостях полірування від 19,5 до 0,3 мкм/хв. Авторами [8] досліджено процеси, що відбуваються при розчиненні монокристалів $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, при поліруванні травильними композиціями системи H_2O_2 – HCl –лактатна кислота з швидкостями 0,5-41 мкм/хв. при ХМП та 2-15 мкм/хв. при ХДП.

Обробку $CdTe$ та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна здійснювати в розчинах H_2O_2 – HCl – цитратна кислота [9] при швидкостях полірування в межах 4-16 мкм/хв., але відомості про ХМП розчинами цієї системи не зустрічаються, хоча результати свідчать про перспективність використання даних травників. Тому метою даної роботи є вивчення особливостей хіміко-механічної взаємодії монокристалів $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з іодвиділяючими водними розчинами H_2O_2 – HCl – цитратна кислота, виявлення впливу природи в'язких компонентів при розведенні базового травника на швидкість і якість ХМП, а також розробка і оптимізація складів поліруючих

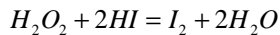
травильних композицій і створення методик та режимів ХМП вказаних напівпровідників.

I. Методика експерименту

Для дослідження використовували монокристалічні зразки CdTe орієнтації (110) та неорієнтовані $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0,3 < x < 0,5$) з площею не менше 25 мм^2 та товщиною 1-2 мм. Перед початком проведення вимірювань поверхню обробляли універсальним травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води.

Швидкість травлення визначали за зменшенням товщини кристалу [10] з використанням годинникового індикатора 2-МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в зміні товщини не перевищувала 5 %). Для приготування травильних композицій використовували 43 %-ну іодидну кислоту, 30 %-ний гідроген пероксид, 20 %-ний водний розчин цитратної кислоти, всі реактиви марки "х.ч."

Попередньо було вибрано розчин з низькими швидкостями (до 10 мкм/хв) ХДП, який отримав назву "базового розчину". Цей розчин готували безпосередньо перед початком вимірювань і відстоювали в термостатичній комірці протягом 90-120 хв. для встановлення хімічної рівноваги реакції утворення іоду:

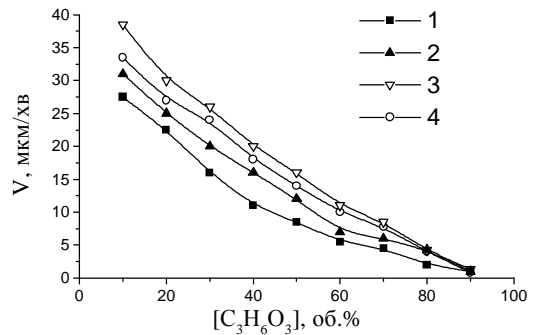


Для проведення процесу ХМП використовували скляний полірувальник, обтягнутий батистом та змочений приготуванним розчином, що в подальшому подавали із швидкістю 2 мл за 1 хв. Полірування проводили упродовж 2-10 хв при температурі $297 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$ та тиску 2-3 кПа, після чого для видалення залишків реагентів з поверхні кристалів їх промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату і великою кількістю дистильованої води. Потім пластини висушували в струмені сухого повітря. Мікроструктуру зразків досліджували на універсальному контрольному мікроскопі Leitz/laborlux 12HL з відеокамерою Leica DFC 3200 при збільшенні $50\times$ - $1500\times$. Максимальний діаметр поля зору становив 200-250 мкм. Для вимірювання шорсткості поверхні використовували безконтактний оптичний метод з використанням трьохмірного поверхневого профілографа "New View 5022S", що дозволяє кількісно оцінити шорсткість поверхні і висоту вертикальних відхилень від середньої лінії від 1 нм до 5000 мкм при швидкості сканування 10 мкм/с з розширенням 0,1 нм незалежно від збільшення.

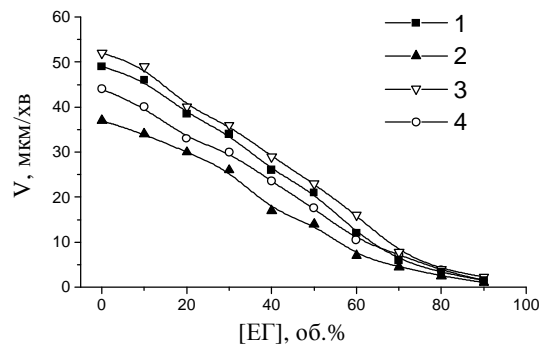
II. Результати експерименту та їх обговорення

Базовим розчином вибрано поліруючу

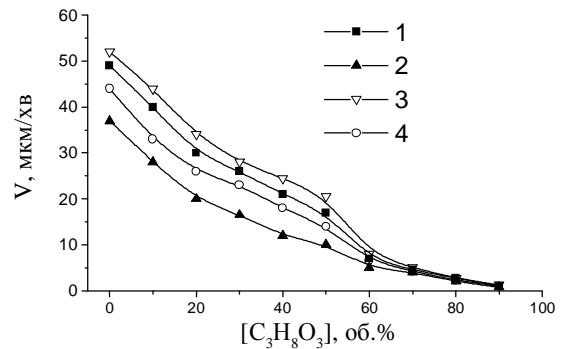
композицію системи 30 %-ний H_2O_2 -НІ-цитратна кислота, яка травить вказані матеріали із швидкістю ХДП 8-10 мкм/хв. Такими властивостями володіє



а



б



в

Рис. 1. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (4) від розведення базового травника 1Б 80 %-ною лактатною кислотою (а), етиленгліколем (б) та гліцерином (в).

розчин із співвідношенням компонентів (в об. %): $2 \text{ H}_2\text{O}_2 + 83 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Швидкості розчинення матеріалів під час ХМП завжди більші, ніж при ХДП, оскільки крім хімічної дії на кристал чиниться механічний вплив, тому швидкості обробки напівпровідників збільшуються в декілька разів. Для CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ швидкості полірування при ХМП у порівнянні з ХДП з використанням базового травника зростають в 5-8

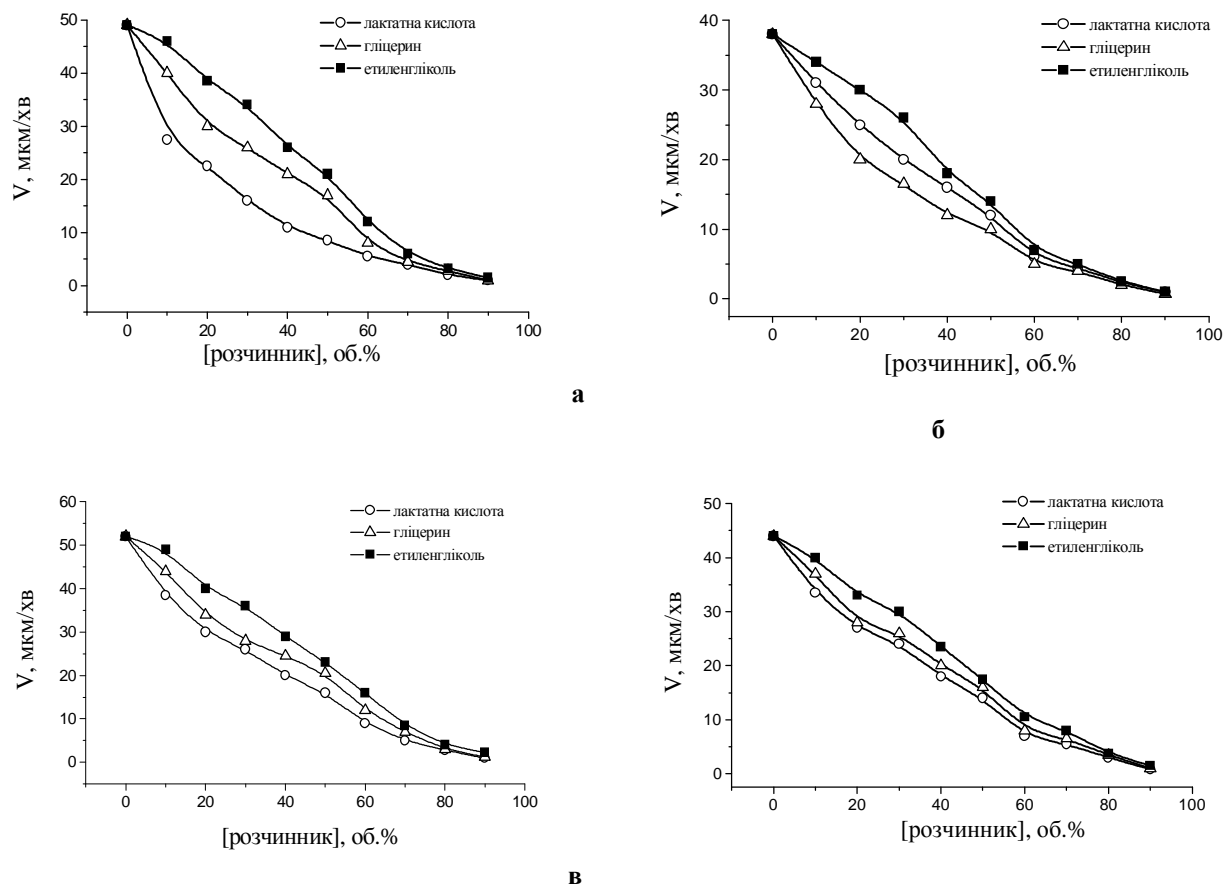


Рис. 2. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування монокристалів CdTe (а), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (б), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (в) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (г) від розведення базового травника 1Б в'язким органічним компонентом.

Таблиця

Шорсткість поверхні зразків після ХМП в розчині H₂O₂ – НІ – цитратна кислота (20% БР+80% лактатна кислота)

Напівпровідник	Обробка	Шорсткість, нм		
		R _a	SR _z	Rms
CdTe	ХМП	17,078	34,375	21,056
Cd _{0,7} Mn _{0,3} Te	ХМП	17,668	48,631	26,144
Cd _{0,5} Mn _{0,5} Te	ХМП	17,739	47,652	22,761

раз. Щоб контролювати концентрацію іоду в травильній композиції і покращити умови проходження дифузійних процесів під час ХМП іодвиділяючий базовий травник додатково розводили в'язкими розчинниками (80 %-ною лактатною кислотою, етиленгліколем або гліцерином).

Встановлено, що швидкості розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te, Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te і Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te при розведенні базового травника модифікаторами в'язкості сповільнюються внаслідок зменшення концентрації окисника в травнику, що подається на скляний полірувальник, і досягають 0,5 мкм/хв. при розведенні 1: 9 (рис. 1). При цьому поверхня напівпровідників залишається якісною, полірованою. Визначено, що при розведенні базового травника лактатною кислотою спостерігається зменшення

швидкості розчинення досліджуваних матеріалів від 40-27 до 0,5-1,0 мкм/хв. (рис. 1). Найповільніше відбувається полірування кадмій телуриду. Схожий вигляд мають криві залежності швидкості ХМП від розведення травника етиленгліколем та гліцерином (рис. 1, б, в) із максимальними швидкостями полірування 55-36 мкм/хв., які також досягають значень 0,5 мкм/хв. при розведенні в 10 разів. Помітно, що при розведенні травника етиленгліколем та гліцерином, швидкості розчинення CdTe мають більші значення від швидкості полірування Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te, це, можливо, пов'язано з тим, що іони мангану легше утворюють комплексні сполуки з лактатною кислотою, ніж іони кадмію. При розведенні базового розчину більше ніж в 7 разів швидкості полірування досліджуваних зразків зменшуються до значень менше 10 мкм/хв., відповідно, такі травильні розчини можна

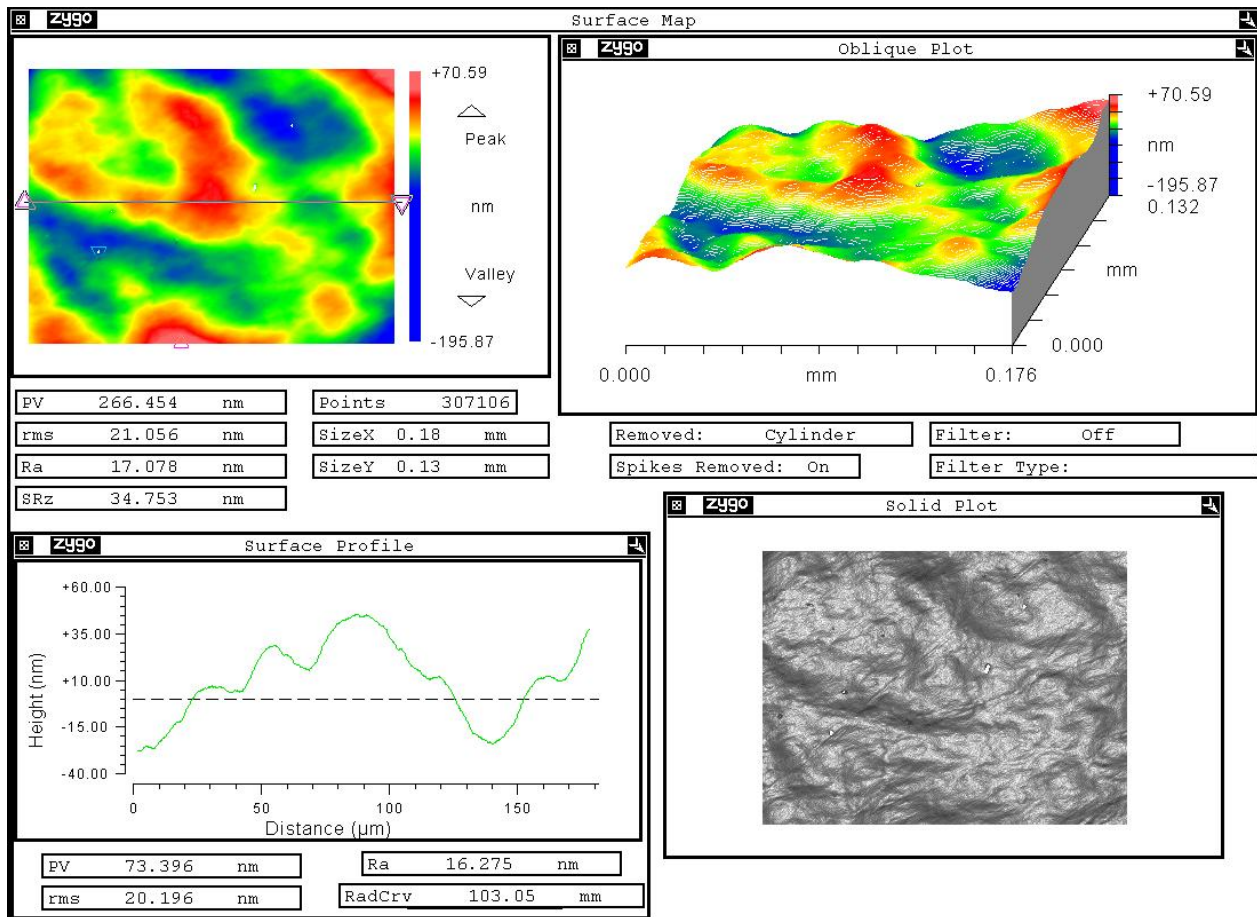


Рис. 3. Мікроструктура та шорсткість поверхні CdTe після ХМП в травильній суміші $H_2O_2 - HI - C_6H_8O_7$ розведеною 80%-вою лактатною кислотою у співвідношенні 1 : 4.

використовувати для ХМП з контрольованими низькими швидкостями.

На рис. 2 помітний вплив природи модифікатора в'язкості на швидкість ХМП, причому для всіх напівпровідникових сполук залежності є подібними, а швидкість полірування збільшується при розведенні базового розчину в послідовності: **лактатна кислота** → **гліцерин** → **етиленгліколь**. Така залежність може бути пов'язано із взаємодією вільного іоду з розчинником, внаслідок чого зменшується його концентрація, або зменшенням здатності в'язкого розчинника до комплексоутворення біля поверхні кристалу, що прискорює процес окиснення. Якість полірованої поверхні покращується в ряду: **лактатна кислота** → **етиленгліколь** → **гліцерин**, що, очевидно, пов'язано із збільшенням кінематичної в'язкості органічних розчинників в цьому ряді, і, як наслідок, рівномірної дифузії вільного іоду в травильній композиції, який реагує з кристалом та згладжує мікронерівності його поверхні.

Розробленими нами травильними розчинами можна проводити ХМП тонких епітаксійних плівок CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з контрольованими швидкостями полірування від 50 до 0,5 мкм/хв. і високою якістю отриманої поверхні, про що свідчать дані таблиці. На рис. 3 представлена

мікроструктура і шорсткість поверхні CdTe після ХМП розчином $H_2O_2 - HI -$ цитратна кислота, розведеним лактатною кислотою (аналогічні результати були отримані і для інших досліджуваних напівпровідникових матеріалів). Після ХМП поверхню монокристалів потрібно промивати 0,5 М розчином натрій тіосульфату для нейтралізації активних компонентів травника і промивати великою кількістю дистильованої води.

Висновки

Досліджено кінетичні закономірності хіміко-механічного полірування CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,30; 0,43; 0,50$) в іодидіюючих розчинах $HI - H_2O_2 -$ цитратна кислота. Показано, що при розведенні базового поліруючого травника органічними розчинниками (лактатною кислотою, етиленгліколем або гліцерином) формуються поліруючі травники, що характеризуються високою якістю хіміко-механічного полірування поверхонь досліджуваних кристалів. Встановлено, що найповільнішими швидкостями ХМП полірування володіють травники, розведені лактатною кислотою, а якість полірування покращується із збільшенням кінематичної в'язкості органічного розчинника. Методами мікроструктурного та профілографічного

аналізів досліджено стан поверхні кристалів та визначена їх шорсткість після полірування розробленими травильними композиціями, які формують поверхню високої якості ($R_z \leq 50$ нм).

Денисюк Р.О. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії/

- [1] Ja.A. Ugaj, Neorganicheskie materialy. 31(1), 37 (1995).
- [2] I.A. Kirovskaja, Neorganicheskie materialy. 31(12), 1530 (1995).
- [3] V.A. Perevoshnikov. Vysokochistye veshhestva. (2), 5 (1995).
- [4] O.R. Gumenjuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika. (37), 147 (2002).
- [5] R.A. Denisjuk, V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, A.S. Chernjuk, V.I. Gryciv, Optoelektronika i poluprovodnikovaja tehnika. (44), 80 (2009).
- [6] I.O. Sheljuk, Z.F. Tomashik, V.M. Tomashik, I.B. Stratijchuk, R.O. Denisjuk, Fizika i himija tverdogo tila. 12(2), 411 (2011).
- [7] R.O. Denisjuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, V.I. Griciv, Fizika i himija tverdogo tila. 13(2), 410 (2012).
- [8] V.N. Tomashik, Z.F. Tomashik, Neorganicheskie materialy. 30(12), 1498 (1994).
- [9] R.O. Denysjuk, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, O.S. Chernyuk, V.I. Grytsiv. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 12(2), 125 (2009).
- [10] G.M. Orlova, T.P. Ermolaeva, Zhurnal prikladnoj himii. 54(9), 1960 (1981).

R.O. Denysjuk

Chemical and Mechanical Polishing of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ by Solutions Based on H_2O_2 –HI–Citric Acid

Zhytomyr State University named by Ivan Franko

10008, Zhitomir, 40 V. Berdichevsky, T. (0412 37-27-63), e-mail denisuk@zsu.edu.ua

The process of chemical and mechanical polishing CdTe and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0.3 < x < 0.5$) solid solutions by the solutions HI– H_2O_2 –citric acid has been established. There is investigated the influence of the nature of the viscous component on the etching rate and quality of the polished surface single crystals. It is shown that at the dissolving by the basic polishing etchant with organic solvents (lactic acid, ethylene glycol or glycerol) surfaces of the studied crystals with high quality have been formed. It is found that by slowest etching rate of the chemical mechanical polishing are characterized the solvents with lactic acid, and the polishing quality improves with increasing kinematic viscosity of the organic solvent. Profilografy and microstructure analyzes examined the condition of the polished surface and defined their roughness after polishing ($R_z \leq 50$ nm).