

УДК 542.61:546.681'19 + 546.47'48/24; PACS 81.65 C

Хімічне травлення монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота

Є.О.Білевич, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик, С.Г.Даниленко

Інститут фізики напівпровідників НАН України, м. Київ-28, пр. Науки, 41, т.265-57-55,

E-mail: tomashyk@usa.net

Досліджено характер хімічного розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ і Te в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота. Побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса), встановлено кінетичні закономірності та визначено лімітуючі стадії процесу розчинення та області поліруючих розчинів. Оптимізовано склади травників для обробки телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі.

Ключові слова: травлення, телуриди, твердий розчин, травник, швидкість розчинення, напівпровідник

Стаття поступила до редакції 25.03.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

Хімічне травлення напівпровідників відіграє важливу роль в технології виробництва електронних пристроїв та широко застосовується при виготовленні різноманітних напівпровідникових приладів. Знання кінетичних закономірностей, механізму та характеру процесу розчинення напівпровідника є однією з найважливіших умов при виборі відповідних складів розчинів для поліруючого, анізотропного або селективного травлення та хімічної різки. Особливості ряду травильних розчинів дозволяють застосовувати їх на окремих етапах виготовлення підкладок, але для цього необхідно розробляти травники із відповідною швидкістю розчинення матеріалу, висотою мікронерівностей полірованої поверхні, мінімальним забрудненням поверхні компонентами хімічної взаємодії та деякими іншими параметрами [1,2]. CdTe та тверді розчини

на його основі широко використовуються для виготовлення детекторів радіаційного та рентгенівського випромінювання, ІЧ приладів, сонячних елементів. Тому формуванню якісної поверхні монокристалічних підкладок таких напівпровідникових матеріалів надається особливе значення.

Найбільшу кількість травників розроблено для різноманітних обробок (полірування, анізотропне та селективне травлення, хімічна різка) телуриду кадмію та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, а хімічне травлення твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ майже не досліджувалось [3-5]. Найчастіше для обробки поверхні напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ використовуються розчини бром у метанолі, проте після травлення в таких розчинах поверхня кристалу окислюється (на ній присутні оксиди телуру) та забруднюється домішками вуглецю і бром у, які

залишаються навіть після ретельної промивки.[6] Крім того, цей травник характеризується достатньо великою швидкістю травлення, що ускладнює його використання при обробці тонких плівок, а також містить високотоксичні компоненти.

кислоти як сильного окисника збагачує поверхню телуром, оксидом телуру і телуратом кадмію [7,8], а хлоридна кислота є добрим мінеральним розчинником і видаляє з поверхні різноманітні оксиди. Винна кислота була застосована як

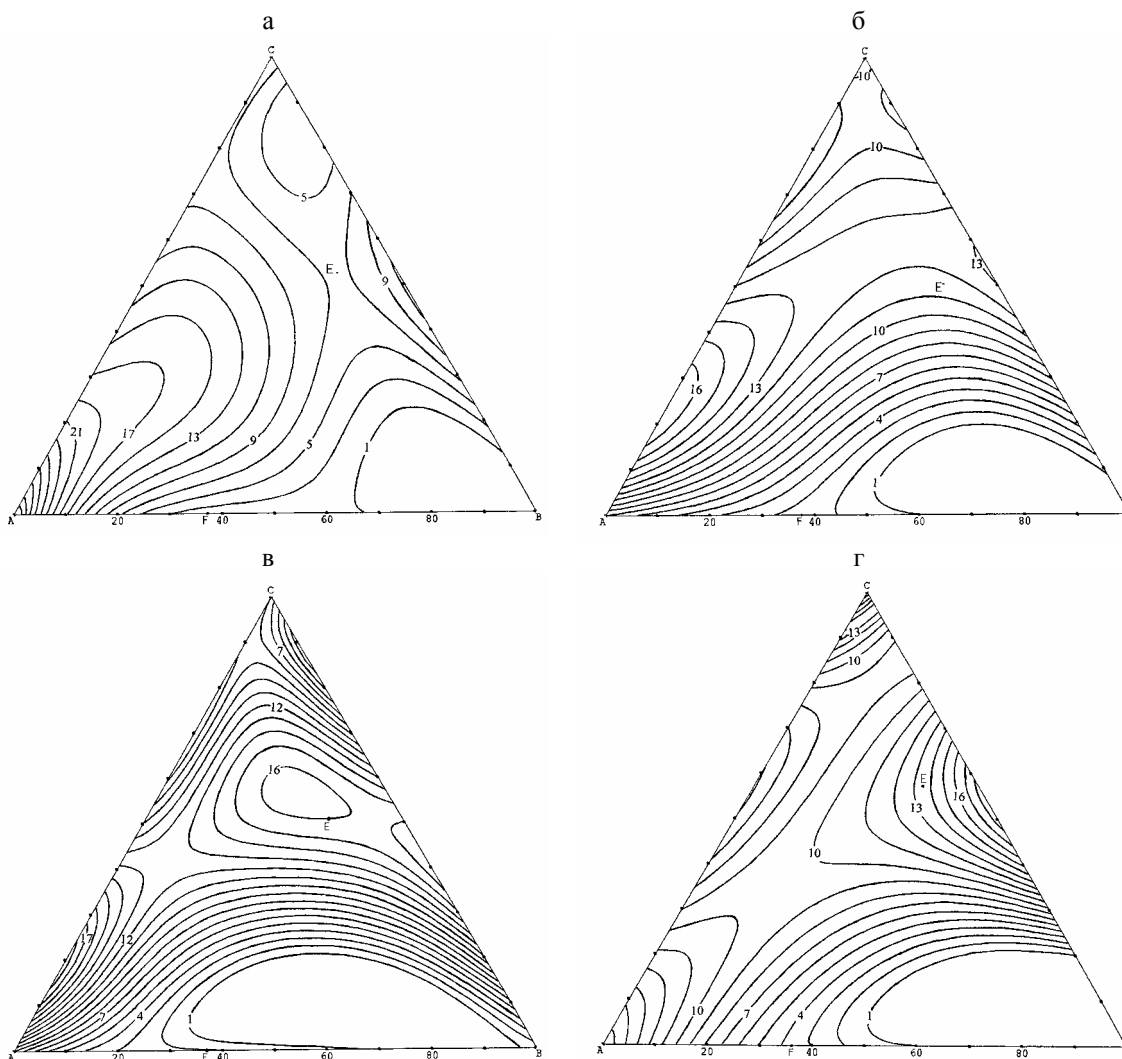


Рис. 1. Поверхня рівних швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe (а), твердих розчинів $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ (б) та $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ (в) і Te (г) в розчинах системи HNO_3 -HCl-винна кислота (у вершинах А, В і С співвідношення $HNO_3 : HCl : \text{винна кислота}$ складає, об.%. А – 10 : 90 : 0; В – 20 : 20 : 60; С – 90 : 10 : 0).

Для покращення властивостей оброблюваної поверхні монокристалів, зменшення величини поверхневих мікронерівностей та концентрації забруднюючих домішок, збереження стехіометрії кристалу та можливості варіації швидкості зняття поверхневих шарів CdTe та твердих розчинів на його основі нами були досліджені розчини системи HNO_3 -HCl-винна кислота. Використання нітратної

комплексоутворювач для покращення розчинення продуктів реакцій, а також для зменшення швидкості травлення, що зумовлено її малою константою іонізації [1].

В даній роботі у відтворюваних гідродинамічних умовах за допомогою диску, що обертається, досліджено кінетику розчинення CdTe, твердих розчинів $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ та Te у розчинах системи HNO_3 -HCl-винна кислота.

Для дослідження використовували монокристалічні зразки, які були вирізані із злитків і мали площу приблизно $0,5 \text{ см}^2$ та товщину 1,5-2 мм. Перед травленням, з поверхні зразків, попередньо прошліфованих і механічно відполірованих, видаляли порушений шар товщиною 50-80 мкм у травнику такого ж складу, в якому проводився процес подальшого травлення. Зразки наклеювали на кварцеві підкладки,

використовували 70 %-ну HNO_3 марки х.ч., 34 %-ну HCl марки х.ч. та 27 %-ну винну кислоту марки х.ч.

На рис.1 представлені концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe , $\text{Cd}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$, та Te в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота, побудовані з використанням математичного планування експерименту на сімплексах [9] при 21 C та швидкості обертання диску

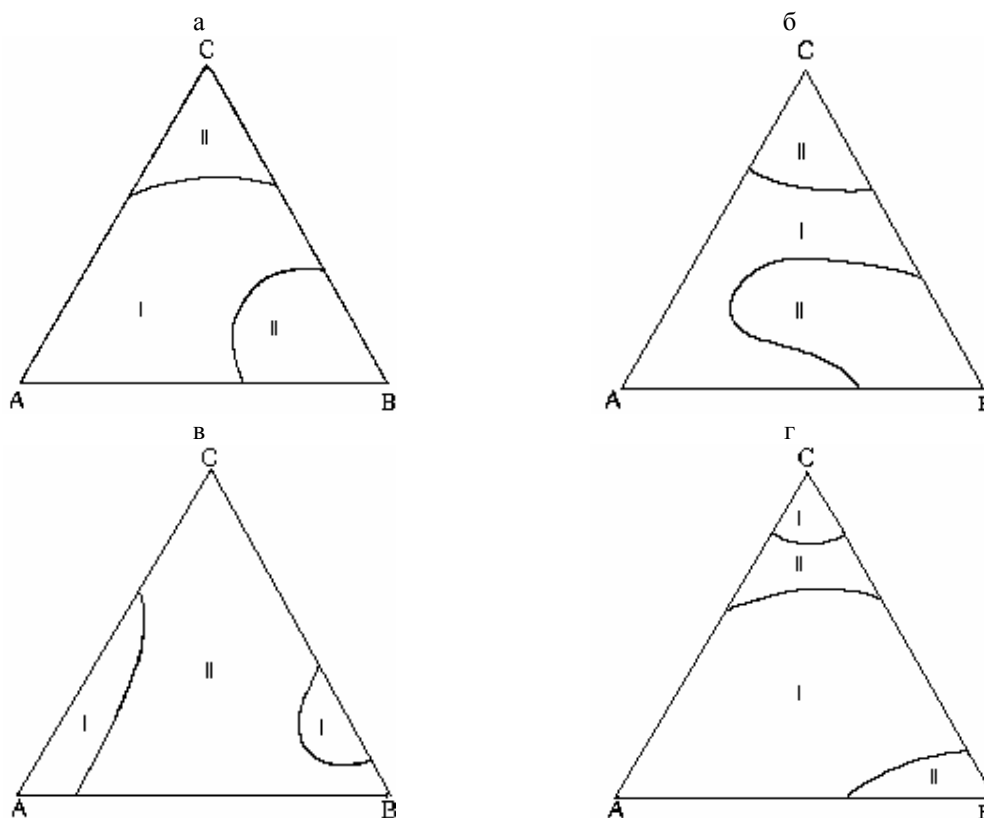
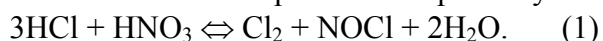


Рис. 2. Концентраційні межі поліруючих (I) та неpolіруючих (II) розчинів для CdTe (а), $\text{Cd}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Te}$ (б), $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ (в) та Te (г) в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота.

що вставлялись у фторопластовий держак, будова якого дозволяла проводити вимірювання у режимах диску, що обертається. Швидкість розчинення визначали як результат зменшення товщини зразку за допомогою годинникового індикатора ИЧ-1. Одночасно розчиняли 4 зразки, причому розбіжність у товщині, що вимірювалась, не перевищувала 5 %. Перед травленням всі розчини витримували протягом 60-80 хв до встановлення рівноваги хімічної реакції, яка проходить між компонентами травильного розчину:



Для приготування вихідних складів розчинів

86 хв^{-1} . Як видно з наведеного рисунку, поверхні рівних швидкостей травлення CdTe , $\text{Cd}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ та Te (діаграми Гіббса) подібні одна на одну та характеризуються відносно невисокими швидкостями розчинення (від 1 до 30 мкм/хв). Максимальна швидкість травлення спостерігається в області розчинів, збагачених хлоридною кислотою, а в розчинах, збагачених винною кислотою, швидкість розчинення вищевказаних напівпровідникових матеріалів є мінімальною. Таку поведінку можна пояснити визначальним впливом аніонної підґратки телуру на процес травлення, що

пов'язано з “вимиванням” катіонів металів кислотними компонентами травника. Невисока швидкість розчинення телуриду кадмію та твердих розчинів $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ приводить до того, що в цій системі існують значні області поліруючих розчинів (I), які представлені на рис. 2.

концентрація активного компоненту, D - коефіцієнт дифузії компоненту в розчині, a - стала. При дифузійному лімітуванні процесу $k \gg 0$, перший член рівняння (2) стає рівним нулю, таким чином залежність $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ проходить через початок координат. У випадку кінетичного лімітування $DC_0 \gg a$,

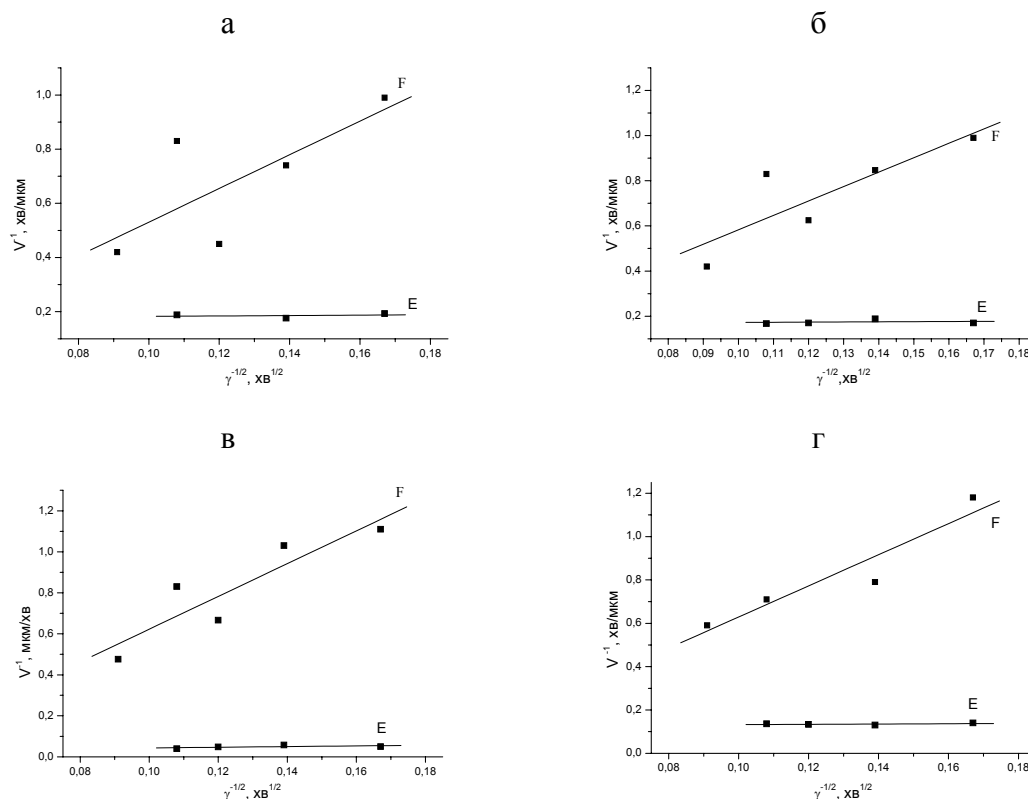


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення CdTe (а), $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ (б), $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ (в) та Te (г) в розчинах системи HNO_3 -HCl-винна кислота в точках F та E (склад розчинів див. на рис. 1) від швидкості обертів диску в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$.

Для двох поліруючих розчинів F та E (відповідні точки приведені на рис.1) побудовано залежності швидкості розчинення (мкм/хв) від швидкості обертання диску в координатах $v^{-1} - \gamma^{-1/2}$ (рис. 3). Побудова таких залежностей дозволяє уточнити характер процесів, що протікають при розчиненні напівпровідників, тобто дає змогу з'ясувати, яка стадія (дифузійна чи кінетична) є лімітуючою і обмежує швидкість перебігу гетерогенного процесу розчинення. Швидкість розчинення може бути описана наступним рівнянням [1,2]:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + a/DC_0 \gamma^{-1/2} \quad (2)$$

де k - константа швидкості реакції, C_0 -

другий член рівняння дорівнює нулю, і тоді вказана залежність стає паралельною осі абсцис.

З рис. 3 видно, що розчинення CdTe, $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ та Te у розчині F проходить за дифузійним механізмом, оскільки відповідні прямі екстраполюються в початок координат. Збільшення вмісту винної кислоти в розчині призводить до зміни кута нахилу прямої (розчин E), швидкість розчинення матеріалу не залежить від швидкості обертання диску, і процес розчинення лімітується стадією протікання хімічної реакції (кінетичний механізм).

На рис. 4 представлена температурна залежність швидкості розчинення CdTe,

$Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$, $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ та Te в тих же розчинах, у яких вивчалась залежність швидкості розчинення від швидкості обертання диску. Видно, що процес розчинення вказаних напівпровідникових матеріалів в розчинах HNO_3 - HCl -винна кислота в залежності від складу розчину дійсно лімітується як дифузійними, так і кінетичними стадіями, оскільки уявні

кінетичної стадії (розчин Е), що відповідає загальноприйнятій класифікації [10].

Таким чином, в результаті дослідження характеру розчинення $CdTe$ та твердих розчинів $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$, $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота побудовано поверхні рівних швидкостей травлення (діаграми Гіббса) та досліджена кінетика процесу розчинення, а також

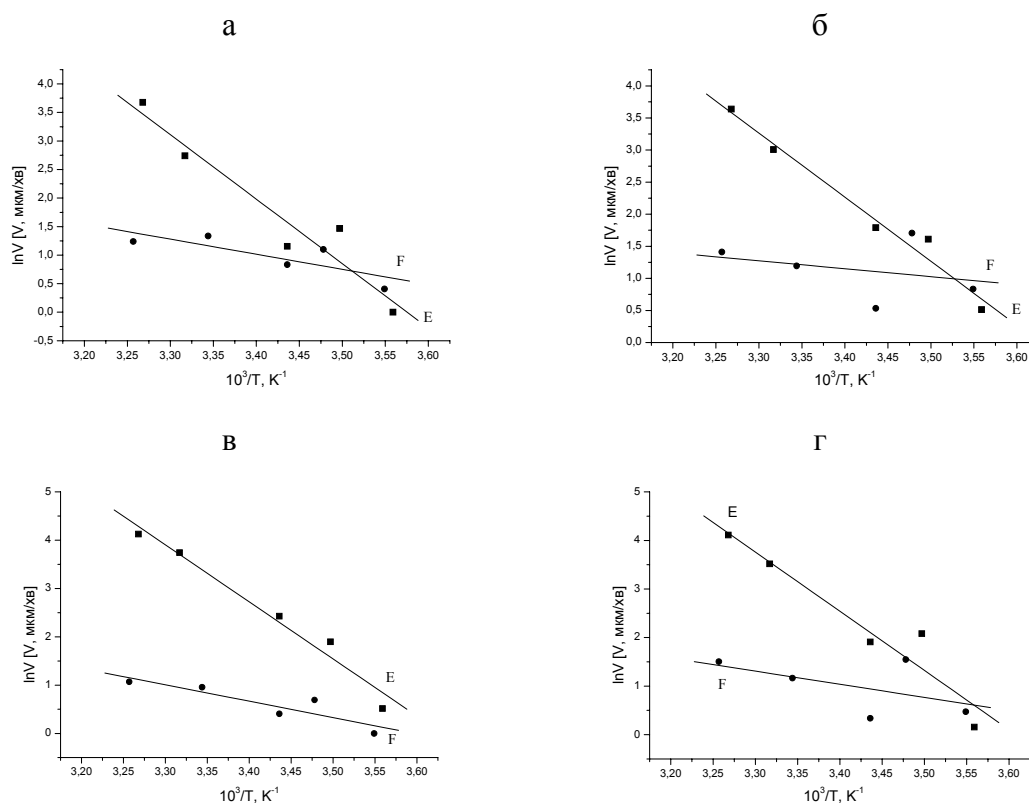


Рис. 4. Температурна залежність швидкості розчинення $CdTe$ (а), твердих розчинів $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ (б) і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ (в) та Te (г) в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота в точках F та E (склад розчинів див. на рис. 1).

Таблиця

Уявна енергія активації процесу розчинення (кДж/моль) $CdTe$, $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$, $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ та Te в розчинах системи HNO_3 - HCl -винна кислота

№ розчину	$CdTe$	$Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$	$Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$	Te
F	22.0	10.2	28.0	22.5
E	94.0	83.0	98.0	101.4

енергії активації розчинення, розраховані з температурних залежностей швидкості розчинення (таблиця), не перевищують 40 кДж/моль для дифузійної стадії (розчин F) і є значно більшими ніж 40 кДж/моль для

визначені області поліруючих і неполіруючих складів розчинів у вказаній системі. Оптимізовано склади поліруючих травників для обробки поверхні даних напівпровідникових матеріалів.

- [1] Б.Д. Луфт, В.А. Перевошиков, Л.Н. Возмилова и др. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников*. М., Радио и связь, с. 136 (1982).
- [2] В.А. Перевошиков Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // *Высокочистые вещества*, **2**, с. 5-29 (1995).
- [3] В.А. Томашик, З.Ф. Томашик Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ // *Неорган. Материалы*, **33(12)**, с. 1451-1455 (1997).
- [4] В.Н. Томашик Селективное травление халькогенидов цинка, кадмия и ртути // *Неорган. Материалы*, **31(3)**, с. 313-317 (1995).
- [5] В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик, А.В. Любченко, А.В. Фомин Жидкофазное травление полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и физико-химические процессы на границе раздела // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, **28**, с. 3-14 (1994).
- [6] M. Hage-Ali, R. Stuck, A.N. Saxena, P. Siffert Studies of CdTe surfaces with secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering and ellipsometry // *Appl. Phys.*, **19(1)**, pp. 25-33 (1979).
- [7] R.N Zitter. Raman detection of tellurium layers on surfaces of CdTe // *Surf. Sci.*, **28**, pp. 335-338 (1971).
- [8] P. Gaugash, A.G Milnes. Etching of cadmium telluride // *J. Electrochem. Soc.*, **128(4)**, pp. 924-926 (1981).
- [9] R.D Feldman., R.L. Opila, P.M Bardenbaugh. Auger electron spectroscopic study of the etching of cadmium telluride and cadmium manganese telluride // *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3(5)**, pp. 1988-1991 (1985).
- [10] К. Сангвал *Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение*. М., Мир, с. 492 (1990).

Chemical etching of cadmium telluride and based on it solid solution single crystals in the solutions of the HNO_3 -HCl-tartric acid system

Ye. O. Bilevych, V.M.Tomashik, Z.F.Tomashik, S.G.Danylenko

Institute physics of semiconductors of the NAC Ukraine, Kiev-28, Nauki avn.,41

The chemical dissolution of CdTe, $Cd_{0,72}Zn_{0,28}Te$ and $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ solid solutions and Te in the solutions of the HNO_3 -HCl-tartric acid system is investigated. The surfaces of equal etching rates (Gibbs diagrams) are constructed, kinetics of dissolution are investigated and region of polishing solutions are determined. The etching solutions for surface treatment of cadmium telluride and solid solutions on its base are specified.