© Гвоздієвський С. С.¹, Денисюк Р. О.¹, Томашик В. М.², Маланич Г. П.²,
Томашик З. Ф.², Корчовий А. А.², 2019

¹Житомирський державний університет імені Івана Франка;

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

ХІМІКО-МЕХАНІЧНЕ ПОЛІРУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ЙОДВИДІЛЯЮЧИМИ РОЗЧИНАМИ HNO₃ + HI + ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ

Досліджено процес хіміко-механічного полірування поверхні монокристалів CdTe та твердих розчинів Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te і Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te йодвиділяючими травниками на основі водних розчинів HNO₃ + HI + етиленгліколь. Встановлено залежності швидкостей хіміко-механічного полірування від розведення базового поліруючого травника етиленгліколем і стан поверхні після полірування. Оптимізовано склади поліруючих травників і режими хімічного травлення для формування високоякісної поверхні досліджуваних напівпровідникових матеріалів.

Ключові слова: напівпровідник, тверді розчини, монокристал, травник, хімічне травлення, полірування.

Вступ

Напівпровідникові сполуки типу A^{II}B^{VI}, зокрема CdTe та тверді розчини на його основі Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te, знайшли широке застосування в електроніці при створенні детекторів іонізуючого випромінювання, а також для отримання багатоеlementних фотоприймачів інфрачервоної області спектра [1, 2].

Хімічна обробка поверхні напівпровідників є невід'ємною складовою технології виготовлення різних приладів сучасної електроніки. Характеристики напівпровідникових приладів залежать від технологічних особливостей їх виготовлення і властивостей поверхонь робочих елементів на основі CdTe, Zn_xCd_{1-x}Te та Cd_xHg_{1-x}Te. Наявність на поверхні дислокацій або мікротріщин призводить до утворення структурних дефектів, що впливає на надійність роботи приладів та їх якість [3].

Для хіміко-механічного полірування (ХМП) монокристалів CdTe і твердих розчинів на його основі найчастіше використовують галогеновмісні травильні композиції, до складу яких входить галоген (бром або хлор). Так, для полірування поверхні монокристалів Cd_{1-x}Zn_xTe (x = 0,1) автори [4] використовували розчин 2 об. % Br₂ + етиленгліколь та NaOH. Після обробки таким травником поверхня збагачена Te і покрита плівкою TeO₂ товщиною 1 нм. Часто використовують галогеновиділяючі травники, які за своїми властивостями схожі на галогеновмісні, але в яких вільний галоген виділяється в процесі хімічної взаємодії вихідних компо-

нентів травильної композиції. Автори [5] проводили ХМП обробку зразків Cd_{1-x}Zn_xTe, вирощених методом Бріджмена, травником, до складу якого входить 48 %-на HBr в 30 %-ному H₂O₂ й етиленгліколь (HBr + H₂O₂ + C₂H₆O₂ при об'ємному співвідношенні 5:1:12). Після цього залишковий бром з поверхні пластин видаляли промиванням у метанолі та дистильованій воді. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на поверхні виявлено Te і TeO₂. Справді, такі травильні розчини володіють полірувальними властивостями, але існують певні недоліки, оскільки хлор і бром надзвичайно токсичні. Тому пріоритетним видається використання йодовмісних травників.

На відміну від інших галогеновиділяючих травників, йодовмісні травильні розчини володіють полірувальними властивостями з низькими швидкостями травлення. Крім того, при використанні даних травників поверхня напівпровідників стає полірованою з характерним дзеркальним блиском. Автори [6] для ХМП кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі використовували розчини I₂ в HI. При використанні розчину з часткою I₂ в HI 2-5 мас. % швидкість травлення становила 20-30 мкм/хв., а при використанні розчинів з масовою часткою I₂ менше 2 мас. % – зменшувалася до 2 мкм/хв, причому якість поверхні погіршувалася.

Відомо, що при додаванні до травильної суміші в'язкого компонента полірувальні властивості поліпшуються. В'язким модифікатором можна використати етиленгліколь (ЕГ) або гліцерин. При збільшенні в'язкості

травника поверхня напівпровідників набуває дзеркального блиску, причому контакт поліруючої тканини полірувальника і зразка мінімальний [7,8].

Метою даної роботи є дослідження процесу хіміко-механічного полірування поверхні напівпровідникових пластин CdTe та твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ і $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ йодовиділяючими розчинами системи $HNO_3 + HI + EG$, вивчення стану полірованої поверхні методами мікроструктурного аналізу, а також оптимізація складів поліруючих композицій і режимів проведення операцій ХМП.

Експериментальна частина

Для проведення експериментальних досліджень використовували монокристалічні незорієнтовані зразки нелегованого CdTe *n*-типу провідності, вирощеного методом Бріджмена, а також твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$. Зразки вирізали з монокристалічних зливків за допомогою струнної різки з алмазним напиленням. Площа монокристалічних пластин складала $\approx 0,5 \text{ см}^2$, а їх товщина – 1,5-2 мм. Наступним етапом було використання методу механічного шліфування водними суспензіями абразивних порошків М-10, М-5, та М-1 в порядку зменшення зернистості.

Отримані внаслідок механічного полірування пластини приклеювали піцеїном неробочою стороною на кварцові підкладки. Перед дослідженням з поверхні напівпровідників видаляли порушений при різці шар (100-150 мкм) розробленим нами універсальним йодовиділяючим травником $HNO_3 - HI - EG$.

Процес ХМП проводили на скляному полірувальнику, обтягнутому тканиною, стійкою до дії травників. Напівпровідники полірували впродовж 3 хв. при $T = 293 \text{ К}$ і безперебійній подачі травильного розчину зі швидкістю 25-30 крапель за 1 хв.

Після ХМП поверхню монокристалів промивали 0,2 М розчином натрій тіосульфату для нейтралізації активних компонентів травника і великою кількістю дистильованої води:

Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення годинниковим індикатором 1 МИГП з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$, причому розбіжність у

вимірюванні товщині, як правило, не перевищувала 5 %.

Для приготування травильних композицій використовували 54 %-ну HI, 70 %-ну HNO_3 та EG (всі реактиви марки “ос.ч.” і “х.ч.”). Після змішування компонентів травника йодовиділяючий розчин витримували приблизно 1,5 год. для повного встановлення хімічної рівноваги при взаємодії між компонентами суміші.

Мікроструктурні дослідження поверхні кристалів після механічної та хімічної обробки проводили за допомогою мікроскопа МИМ-7 з цифровою відеокамерою eTREK DCM800 та кратністю збільшення від $25\times$ до $1600\times$. Дослідження морфології полірованих поверхонь оброблених монокристалів проводили на скануючому зондовому мікроскопі NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США) методом атомно-силової мікроскопії ACM в режимі періодичного контакту (*tapping mode*). Вимірювання проведено в центральній зоні зразків з використанням кремнієвих зондів NaNo WORLD з номінальним радіусом округлення вістря до 10 нм, при резонансній частоті 320 кГц та шорсткості консолі 42 нм.

Результати та їх обговорення

Для проведення експерименту базовим розчином вибрано поліруючу композицію системи $15 HNO_3 + 70 HI + 15 EG$, яка травить указані матеріали зі швидкістю хіміко-динамічного полірування (ХДП) 2-13 мкм/хв. 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 кілька разів.

Установлено, що швидкості травлення монокристалів CdTe і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ та $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ у разі розведення базового травника модифікатором в'язкості (EG) зменшуються через зменшення концентрації окисника в травнику, який подається на полірувальник, і досягають 0,5 мкм/хв при розведенні 1:24 (рис. 1), причому поверхня зразків стає полірованою і має дзеркальний блиск.

При розведенні БР етиленгліколем у співвідношенні 4:1 швидкості ХМП найвищі і складають 73,2 мкм/хв (табл. 1). У всьому досліджуваному інтервалі розведень поверхня

Рис. 1. Залежність швидкості хіміко-механічного полірування CdTe (а), $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ (б) і $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ (в) від вмісту ЕГ у базовому травнику (склад БР : 15 HNO_3 + 70 HI + 15 ЕГ)

напівпровідникових кристалів стає полірованою зі дзеркальним блиском.

У результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що під час використання одних і тих же компонентів є можливість готувати травники з потрібною шкалою швидкостей ХМП і застосовувати їх для різних цілей.

Для прикладу, травильні композиції з $v_{\text{пол.}} = 0,5\text{--}5$ мкм/хв можуть використовуватись для контрольованого зняття тонких шарів з поверхні напівпровідникових зразків за допомогою методу ХМП, а травники зі швидкос-

Таблиця 1
Залежність швидкості ХМП поверхні напівпровідників від вмісту ЕГ у складі базового поліруючого травника БР (15 HNO_3 + 70 HI + 15 ЕГ)

Травник БР : ЕГ	v , мкм/хв		
	CdTe	$\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$
4 : 1	55,3	73,2	47,5
3 : 2	41,7	35,3	25,5
1 : 1	30,3	19,7	21,0
2 : 3	25,2	18,7	13,3
1 : 4	10,5	7,8	8,5
1 : 9	5,5	2,7	3,0
1 : 24	0,7	0,5	0,8

тями розчинення кристалів 25-73,2 мкм/хв – для видалення з поверхні CdTe та твердих розчинів на його основі порушеного в результаті механічного шліфування шару.

Результати АСМ досліджень поверхні напівпровідників, отриманої після ХМП у поліруючому розчині, представлено на рис. 2.

Шорсткість поверхні досліджуваних кристалів після ХМП обробки становить: $R_a = 6,8$ нм (CdTe), $R_a = 5,3$ нм ($\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$) та $R_a = 1,5$ нм ($\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$), при цьому швидкості ХМП складають ≈ 20 мкм/хв. Тобто, всі значення R_a не перевищують 10 нм [9], що свідчить про формування надгладкої поверхні досліджуваних пластин.

Одержані нами в процесі роботи результати дали можливість розробити й оптимізувати склади поліруючих травильних композицій HNO_3 + HI + ЕГ і технологічні режими для ХМП кадмій телуриду і твердих розчинів на його основі.

Висновки

На основі експериментальних досліджень розроблено йодовиділяючі травники, які характеризуються високою поліруючою здатністю та широким спектром швидкостей травлення (0,5-73,2 мкм/хв). Дані розчини можуть бути використані для ХМП поверхні напівпровідників. Методами мікроструктурного і профілографічного аналізів досліджено стан поверхні кристалів і визначена шорсткість після полірування даними травильними композиціями.

Рис. 2. АСМ-зображення поверхні монокристалів CdTe (а), $\text{Zn}_{0.04}\text{Cd}_{0.96}\text{Te}$ (б) та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ (в) після ХМП в травнику $\text{HNO}_3 + \text{HI} + \text{EG}$ ($\tau = 2$ хв, $T = 297$ К).

Список літератури

1. Томашик З.Ф. Особенности изготовления $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -детектора ионизирующего излучения / З.Ф. Томашик, И.Б. Стратийчук, В.Н. Томашик, С.И. Будзуляк, И.И. Гнатив, В.К. Комар, Н.Г. Дубина, А.П. Лоцько, Д.В. Корбутяк, Л.А. Демчина, Н.Д. Вахняк // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2013. – № 1. – С. 42-44.
(Tomashik Z.F. Osobennosti izgotovleniya $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ -detektora ionizirujushhego izlucheniya / Z.F. Tomashik, I.B. Stratijchuk, V.N. Tomashik, S.I. Budzuljak, I.I. Gnativ, V.K. Komar, N.G. Dubina, A.P. Loc'ko, D.V. Korbutjak, L.A. Demchina, N.D. Vahnjak // Tehnologija i konstruirovanie v elektronnoj apparature. – 2013. – № 1. – S. 42-44.)
2. Сизов Ф.Ф. Фотоэлектроника для систем видения в “невидимых” участках спектра. – К.: Академперіодика, 2008. – 458 с.
(Sizov F.F. Fotojelektronika dlja sistem videnija v “nevidimyh” uchastkah spektra. – K.: Akademperiodika, 2008. – 458 s.)
3. Денисюк Р.О. Взаємодія монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ з травильними композиціями $\text{I}_2\text{--HI}$ / Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, Є.С. Гвоздієвський // Вопросы химии и хим. технологии. – 2016. – Т. 2, № 106. – С. 51-55.
(Denysjuk R.O. Vzajemodija monokrystaliv tverdikh rozchyniv $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ ta $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$ z travyljnymy kompozycijamy $\text{I}_2\text{--HI}$ / R.O. Denysjuk, V.M. Tomashyk, Je.Je. Ghvozdijevskij // Voprosy himii i him. tehnologii.. – 2016. – T. 2, N 106. – S. 51-55.)
4. Aqariden F. Influence of Surface Polishing on the Structural and Electronic Properties of CdZnTe Surfaces / F. Aqariden, S. Tari, K. Nissanka, Jin Li, N. Kioussis, R.E. Pimpinella, M. Dobrowolska // J. Electron. Mater. – 2012. – V. 41, № 10. – P. 2893-2898.
5. I.O. Okwechimea. Chemical Treatment of CdZnTe Radiation Detectors Using Hydrogen Bromide and Ammonium-Based Solutions / I.O. Okwechimea, S.U. Egari-ewe, A. Hossain, Z.M. Hales, A.A. Egari-ewe and R.B. James // SPIE Optical Engineering + Applications. – 2014. – V. 9213. – 92130Y-1-92130Y-5.
6. АС СССР № 1604091, МКИ³ Н 01 L 21/306. Способ обработки теллурсодержащих материалов / П.Ф. Венгель, В.Н. Томашик, А.В. Фомин, А.А. Сава, А.С. Томсон, З.Ф. Томашик.
(AS SSSR № 1604091, MKI³ N 01 L 21/306. Sposob obrabotki tellursoderzhashhih materialov / P.F. Vengel', V.N. Tomashik, A.V. Fomin, A.A. Sava, A.S. Tomson, Z.F. Tomashik.)
7. Гвоздієвський Є.С. Травлення монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ водними розчинами $\text{HNO}_3\text{--HI}$ -гліцерин / Є.С. Гвоздієвський, Р.О. Денисюк, В.М. Томашик, З.Ф. Томашик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2017. – Т. 18, № 1. – С. 117-121.
(Ghvozdijevskij Je.Je. Travlennja monokrystaliv CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ i $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ vodnymy rozchynamy $\text{HNO}_3\text{--HI}$ -ghliceryn / Je.Je. Ghvozdijevskij, R.O. Denysjuk,

- V.M. Tomashyk, Z.F. Tomashyk // *Fizyka i khimija tverdogho tila.* – 2017. – Т. 18, N 1. – С. 117-121.)
8. Маланич Г.П. Хіміко-механічне полірування монокристалів PbTe та твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в травильних композиціях H_2O_2 –HBr–етиленгліколь / Маланич Г.П., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Стратійчук І.Б., Сафрюк Н.В., Кладько В.П. // *Наук. вісник Чернів. ун-ту.* – 2013. – Вип. 640 : Хімія. – С. 72-78. (Malanych Gh.P. Khimiko-mekhanichne poliruvannya monokrystaliv PbTe ta tverdyykh rozchyniv $Pb_{1-x}Sn_xTe$ v travyl'nykh kompozyciyakh H_2O_2 –HBr–etylenghlikolj / Malanych Gh.P., Tomashyk Z.F., Tomashyk V.M., Stratiychuk I.B., Safrjuk N.V., Kladjko V.P. // *Nauk. visnyk Cherniv. un-tu.* – 2013. – Vyp. 640 : Khimija. – С. 72-78.)
9. С.С.Поп, І.С.Шароді, Фізична електроніка, – Львів: Євросвіт, 2001. – 250 с. (S.S.Pop, I.S.Sharodi, *Fizychna elektronika*, – Ljviv: Jevrosvit, 2001. – 250 s.)

Summary

Hvozdiyevskiy Ye. Ye.¹, Denysyuk R. O.¹, Tomashyk V. M.², Malanych G. P.²,
Tomashyk Z. F.², Korchoviy A. A.²

¹ Ivan Franko Zhytomyr State University, str. Velyka Berdychivska 40, 10008 Zhytomyr, Ukraine;

² V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, avenue Nauki 41, 03028 Kyiv, Ukraine

CHEMICAL-MECHANICAL POLISHING OF CDTE AND BASED ON ITS SOLID SOLUTIONS SINGLE CRYSTALS USING HNO_3 + HI + ETHYLENE GLYCOL IODINE-EMERGING SOLUTIONS

The interaction of the CdTe and $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$, $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ solid solutions single crystals with the iodine-emerging etchings based on aqueous solutions of HNO_3 + HI + ethylene glycol has been investigated and etching compositions have been developed and optimized, as well as methods of their chemical treatment for the formation of high-quality surface. The dissolution of these semiconductor materials in the aqueous solutions of the $(HNO_3+HI+EG)/EG$ have been investigated and dependences “etchant composition – etching rate” with determining the regions of polishing and unpolishing solutions have been constructed. It was found that the semiconductors etching rate (chemical-mechanical polishing) decreases from 73.2 to 0.5 $\mu m/min$ and the polishing features of the $HNO_3+HI+EG$ etching composition improve when the EG content is increasing. The minimum value of the etching rates is achieved when the saturation of the organic component is maximum (95 vol. %). The dependences of the chemical-mechanical polishing rate on the dilution of the base polishing etchant with ethylene glycol and the surface condition after polishing have investigated using metallographic analysis and atomic force microscopy. It was established that chemical-mechanical polishing of the CdTe and $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$, $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ solid solutions single crystals by the $(HNO_3+HI+EG)/EG$ solutions promote decreasing of the structural damages of the substrate and obtaining the high-quality polishing surface. It has been shown that etchant compositions of $HNO_3+HI+EG$ with EG as a solvent completely meet the requirements for CMP etchants. Treatment of the $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ crystal surfaces with new etchant mixtures allows to obtain ultra-smooth surfaces $R_a = 1.5$ nm. The polishing etchant compositions $(HNO_3+HI+EG)/EG$ and technological procedures of the chemical mechanical polishing for the disturbed layer elimination, controlled thinning of the plates up to reference dimension, as well as the thin layers removing and CdTe single crystals and $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$, $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ solid solutions finishing polishing have been optimized.

Keywords: semiconductor, solid solutions, single crystal, etchant, chemical etching, polishing.