

них видів обробки методом ХМП: удалення с поверхності нарушеного слоя, контролююмого утонення пластин до заданої товщини, сняття тонких слоев. Установлено, що значення шероховатості поверхностей монокристалів $Zn_{0,1}Cd_{0,9}Te$ после их обробки методом ХМП всіма изученними травителями не превышает 50 нм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.R. Oliver Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials. — Springer, 2004. — 524 p.

2. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа A_2B_6 // Неорган. материалы. — 1994. — Т.30. — № 12. — С.1498-1503.

3. Weirauch D.F. A Study of Lapping and Polishing Damage in Single Crystal CdTe // J. Electrochem. Soc. — 1985. — Vol.132. — № 1. — P.250-254.

4. Amirtharaj P.M., Pollak F.N. Raman Scattering Study of the Properties and Removal of Excess Te on CdTe Surfaces // Appl. Phys. Lett. — 1984. — Vol.45. — № 7. — P.789-791.

5. Etch Pit Studies in CdTe Crystals / Y.C. Lu, R.K. Route, D. Elwell, R.S. Feigelson // J. Sci. Technol. A. — 1985. — Vol.3. — № 1. — P.264-270.

6. Томашик В.Н., Сава А.А. Растворение CdTe в растворах $HBr-HNO_3-H_2O$ // Укр. хим. журн. — 1992. — Т.58. — № 3. — С.233-236.

7. Хімічне травлення монокристалів CdTe та $Cd_{1-x}Zn_xTe$ травильними розчинами системи H_2O_2-HBr / І.І. Гнатів, З.Ф. Томашик, В.М. Томашик, І.Б. Стратійчук // Фізика і хімія твердого тіла. — 2005. — Т.6. — № 4. — С.618-621.

8. Гнатів І.І. Взаємодія монокристалів твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ і $Cd_xHg_{1-x}Te$ з травильними композиціями H_2O_2-HBr -розчинник: Автореф. дис...канд. хім. наук: 25.10.07 / Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. — К., 2007. — 20 с.

Поступила в редакцію 05.06.2008

УДК 621.794.4:546.48/711'24

З.Ф. ТОМАШИК, Р.О. ДЕНИСЮК, В.М. ТОМАШИК, О.С. ЧЕРНЮК, І.І. ГНАТІВ, І.М. РАРЕНКО

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ МОНОКРИСТАЛІВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ З РОЗЧИНАМИ ЙОДУ В ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ
Житомирський державний університет ім. Івана Франка
Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича

Досліджено характер і визначено швидкість хімічного травлення монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,04; 0,2; 0,3; 0,5$) в розчинах I_2 -ДМФА. Встановлено залежність швидкості розчинення вказаних напівпровідникових матеріалів від складу травника, швидкості перемішування та температури, а також визначено лімітуючі стадії процесу. Показано, що процес розчинення в поліруючих композиціях лімітується дифузійними стадіями, а збільшення вмісту мангану в складі твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ призводить до зростання швидкості травлення.

Одним із способів хімічної обробки напівпровідникових матеріалів типу $A^{IV}B^{VI}$, зокрема кадмій телуриду і твердих розчинів на його основі, яким досягається отримання високоякісної полірованої поверхні, є хімічне травлення, причому особливо цінними є травники з малими швидкостями травлення. Застосування цього відносно простого та ефективного методу вимагає пошуку відповідних поліруючих травильних композицій та розробки методик хімічної обробки поверхні монокристалів. В зв'язку з цим досить актуальним є дослідження закономірностей та визначення технологічних ре-

жимів процесів розчинення вказаних напівпровідників.

Найчастіше для хімічного оброблення поверхні напівпровідникових зразків використовують розчини бром у метанолі [1,2], але після такого травлення поверхня кристалів окиснюється і на ній утворюються нерозчинні продукти реакції, які важко видалити. Крім того, такі трійники характеризуються високою швидкістю розчинення та значною токсичністю.

На відміну від них трійники на основі елементарного йоду, зокрема, I_2 -метанол та I_2 -диме-

тилформамід (ДМФА), володіють полірувальними властивостями за відношенням до поверхні $CdTe$ та твердих розчинів на його основі [2–4] і характеризуються малими швидкостями розчинення, що не перевищують, як правило, декількох мікрон за хвилину.

В роботах [2,4] досліджено процес хімікодинамічного полірування (ХДП) монокристалів $CdTe$, $Cd_{0,98}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ в травильних розчинах I_2-CH_3OH та I_2-DMFA . Показано, що при збільшенні концентрації йоду в ДМФА швидкість розчинення вказаних матеріалів зростає від 4,5 до 14 мкм/хв, поверхня стає полірованою, а якість полірування покращується. Вивчення методом електронно-зондового мікроскопічного аналізу складу поверхні кристалів $CdTe$ і твердих розчинів $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, $Zn_{0,2}Cd_{0,8}Te$ і $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ після їх обробки в розчинах I_2-DMFA показало, що стехіометрія поверхневих шарів зберігається [4]. Виявлено залежність швидкості травлення від складу твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$. Показано, що витримування труйників протягом 100 год після їх приготування не призводить до втрати ними поліруючих властивостей, але швидкість травлення зменшується, причому зі зростанням вмісту йоду у вихідному розчині збільшується різниця в швидкостях травлення напівпровідників у свіжоприготовленому та витриманому протягом 100 год труйнику.

Хімічне травлення поверхні монокристалів $CdTe$ з орієнтацією в напрямках [111]В, [110] та [100] досліджено в роботі [5]. Наведено концентраційні і кінетичні (від температури і перемішування розчинів) залежності швидкостей травлення. Виявлено, що при травленні в композиціях із вмістом менше 15 мас. % I_2 в ДМФА, кристалографічна орієнтація практично не впливає на швидкість травлення $CdTe$, а при збільшенні вмісту йоду в розчинах до їх насичення найбільша швидкість травлення спостерігається на площині (111) В, а найменша – на площині (100).

Метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з травильними сумішами I_2-DMFA , вивчення кінетичних закономірностей процесу розчинення, встановлення концентраційних меж розчинів за характером їх дії на поверхню напівпровідникового матеріалу та впливу на цей процес вмісту мангану в їх складі, а також оптимізація травильних композицій для практичного їх застосування при хімічному обробленні поверхні пластин.

Для досліджень використовували монокристали $CdTe$ орієнтовані в площині [110], а також твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$. Площа пластин складала приблизно 0,5 см², а товщина 1–3 мм. Зразки попередньо шліфували водними суспензіями абразивних порошоків на скляному поліру-

вальнику, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву від 10 до 1 мкм, а потім полірували алмазними пастами на обтягнутому тканиною полірувальнику. Після кожного етапу обробки пластини ретельно відмивали теплою водою з додаванням м'якого засобу, а потім знежирювали ацетоном, ізопропанолом та етиловим спиртом. Після механічного полірування пластини приклеювали піщаним неробочою поверхнею на кварцеві основи. Перед дослідженням кінетичних закономірностей процесу розчинення з поверхні зразків знімали порушений при механічному обробленні шар товщиною 60–100 мкм з використанням досліджуваних поліруючих труйників.

Для вивчення кінетики та механізму розчинення напівпровідників, визначення характеру взаємодії та встановлення лімітуючих стадій процесу травлення використовували методику диска, що обертається [6,7]. Швидкість розчинення визначали за зменшенням товщини кристалу до і після травлення за допомогою багатообертового індикатора 1МИГП з точністю $\pm 0,5$ мкм. Одночасно розчиняли чотири зразки, причому різниця в вимірюваній товщині не перевищувала, як правило, 5–7%. Протравлені пластини промивали спочатку в 1 N водному розчині $Na_2S_2O_3$, потім дистильованою водою і висушували потоком сухого повітря. Мікроструктуру поверхонь після травлення фотографували за допомогою універсального контрольного мікроскопа ZEISS JENATECH-inspection з відеокамерою (збільшення від 25x до 1600x), а шорсткість полірованої поверхні вимірювали приладом DEKTAK 3030 auto II.

Вихідні травильні суміші готували з елементарного кристалічного I_2 та ДМФА (всі реактиви марки "ч.д.а."). Перед травленням суміші витримували протягом 90–120 хв до повного розчинення йоду і встановлення хімічної рівноваги в розчині.

Дослідження хімічної взаємодії вказаних напівпровідникових матеріалів здійснювали в сумішах, що містили 6–18 мас. % I_2 в ДМФА. Літературні дані [3,5] вказують на малі швидкості травлення $CdTe$ при нижчих концентраціях йоду в труйниках, а при більших концентраціях розчин стає насиченим. Залежності швидкості розчинення досліджуваних зразків від концентрації йоду в ДМФА надано на рис. 1 та в табл. 1. Видно, що збільшення вмісту йоду в суміші I_2-DMFA призводить до зростання швидкості травлення від 2,5 до 11,3 мкм/хв. Встановлено (рис. 2), що при цьому вона практично не залежить від вмісту мангану в складі твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

При вмісті в травильних сумішах 9–12 мас. % I_2 в ДМФА отримується полірована поверхня досліджуваних матеріалів, а швидкість полірування складає 5–7 мкм/хв. В розчинах із більшим вмістом йоду в ДМФА поверхня кристалів покривається сірими нальотами.

Таблиця 1
Швидкості розчинення (v) монокристалів напівпровідників CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в травниках I_2 -ДМФА

Склад матеріалу	(6–18) % I_2 в ДМФА	(9–12) % I_2 в ДМФА
	v травлення, (мкм/хв)	v полірування, (мкм/хв)
CdTe	3,4–11,0	5,3–7,2
$Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$	3,0–10,5	5,0–6,3
$Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$	2,5–10,0	4,8–5,8
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	4,0–11,3	6,0–6,8
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	3,5–10,7	5,5–6,7

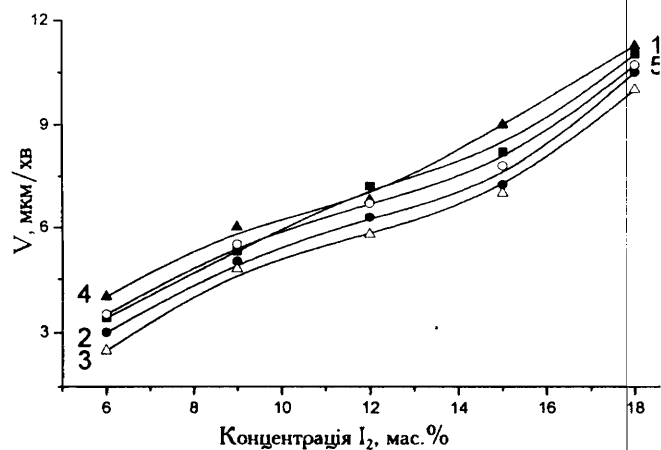


Рис. 1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (3), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (4), $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (5) від вмісту йоду в розчинах I_2 -ДМФА ($T=293$ К, $\gamma=82$ хв $^{-1}$)

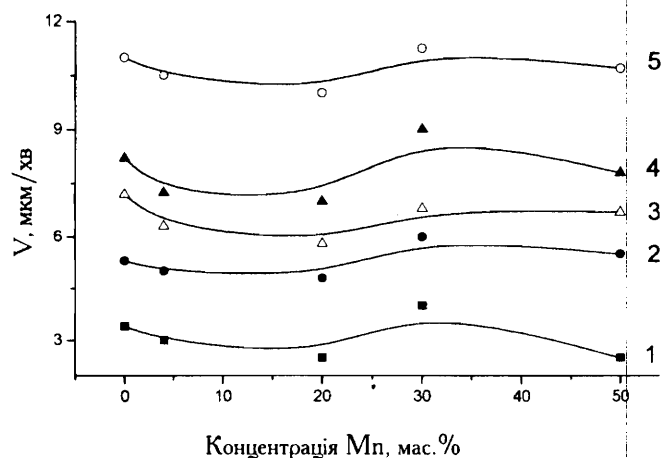


Рис. 2. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в розчинах, що містять 3 (1), 6 (2), 9 (3), 12 (4), 15 (5) мас. % I_2 в ДМФА

Кінетичні закономірності процесу розчинення визначали із залежності швидкості травлення від швидкості обертання диска в інтервалі 22–122 хв $^{-1}$ при температурі 297 К та від температури в інтервалі 283–303 К при 82 хв $^{-1}$ в поліруючому розчині, що містив 12 мас. % I_2 в ДМФА. Графіки залежності швидкості розчинення від швид-

кості обертання диска, побудовано в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$, дають можливість визначити лімітуючі стадії процесів хімічного травлення. Як видно з рис. 3, всі наведені прямі для CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ відтинають відрізки на осі ординат, що вказує на змішаний механізм процесу їх розчинення (швидкість розчинення лімітується як дифузійними, так і кінетичними стадіями процесу).

Із температурних залежностей процесу травлення, побудованих в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 4), розраховано значення уявної енергії активації (E_a) та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення цих напівпровідникових матеріалів в поліруючому трийнику, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА (табл. 2). Для всіх досліджених напівпровідників вона не перевищує 35 кДж/моль, що свідчить про дифузійний механізм процесу їх розчинення. Отже, можна при-

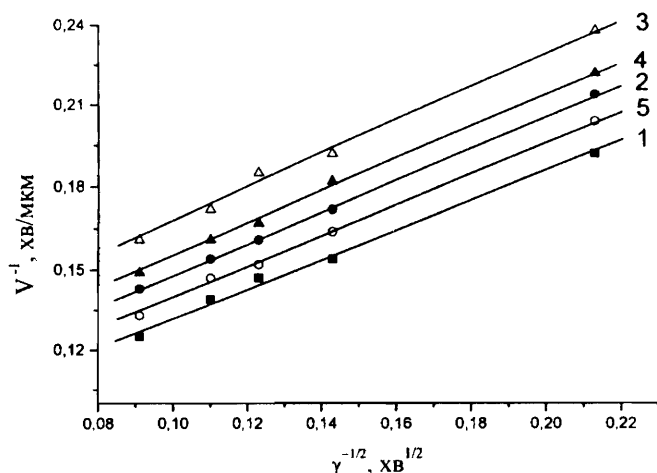


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (3), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (4), $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (5) від швидкості перемішування ($T=292$ К) в розчині, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА

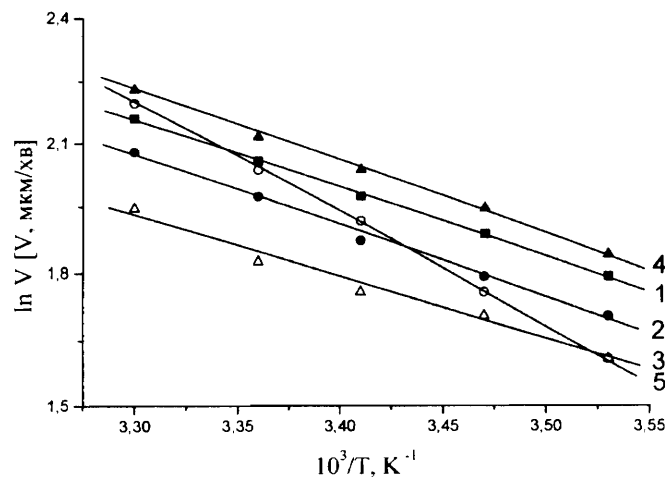


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (3), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (4), $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (5) від температури ($\gamma=82$ хв $^{-1}$) в розчині, що містить 12 мас. % I_2 в ДМФА

пустити, що травлення монокристалів $CdTe$ і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в поліруючих трупних розчинах відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій.

Таблиця 2

Значення уявної енергії активації E_a та передекспоненційного множника ($\ln C_E$) процесу розчинення $CdTe$ і $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в поліруючій суміші 12 мас. % I_2 -ДМФА

Напівпровідник	E_a кДж/моль	$\ln C_E$
$CdTe$	$13,3 \pm 0,2$	$7,40 \pm 0,10$
$Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$	$13,5 \pm 0,6$	$7,44 \pm 0,25$
$Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$	$11,6 \pm 0,9$	$6,52 \pm 0,37$
$Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$	$13,8 \pm 0,3$	$7,71 \pm 0,13$
$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$	$21,2 \pm 0,2$	$10,62 \pm 0,07$

Висновки

У відтворюваних гідродинамічних умовах досліджено характер хімічного розчинення $CdTe$ і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в йодовмісних травильних композиціях I_2 -ДМФА, встановлено складі поліруючих і неполіруючих розчинів та визначено кінетичні закономірності процесу розчинення. Показано, що швидкість хімічного розчинення зразків в розчинах I_2 -ДМФА залежить від концентрації окисника: зі збільшенням концентрації йоду швидкість травлення зростає та практично не залежить від вмісту мангану в складі твердого розчину. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування $CdTe$, $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ доцільно використовувати травильні композиції, що містять 9–12 мас. % йоду в ДМФА.

СПИСОК ЛІТРАТУРИ

1. Томашик В.Н., Томашик З.Ф. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ // Неорган. матер. – 1997. – Т.33. – № 12. – С.1451-1455.
2. Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н. Химическое травление телурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. – Т.4. – № 2. – С.159-161.
3. Взаємодія монокристалічного $CdTe$ різної кристаліграфічної орієнтації з розчинами системи I_2 - CH_3OH / Іваніцька В.Г., Томашик З.Ф., Фейчук П.І., Щербак Л.П., Томашик В.М. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 3. – С.15-18.
4. Особенности растворения $CdTe$ и твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}Te$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ в травильных смесях системы I_2 -диметилформамид / О.Р. Гуменюк, З.Ф. Томашик, В.Н. Томашик, П.И. Фейчук // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т.49. – № 10. – С.1750-1754.
5. Влияние кристаллографической ориентации монокристаллов $CdTe$ на закономерности их химического травления в растворах йода в диметилформамиде / Томашик З.Ф., Иваницкая В.Г., Томашик В.Н., Фейчук П.И., Щербак Л.П. // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т.50. – № 11. – С.1765-1768.
6. Перевоицков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высококичистые вещества. – 1995. – № 2. – С.5-29.
7. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников / Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н. и др. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.

Надійшла до редакції 05.06.2008