

**А.С. Станецкая, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук,
З.Ф. Томашик, С.Н. Галкин¹**

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ZnSe РАСТВОРАМИ H₂O₂–HBr–УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Разработаны бромвыделяющие травители H₂O₂–HBr–уксусная кислота для формирования полированной поверхности кристаллов нелегированного и легированного ZnSe. Изучены зависимости скорости растворения кристаллов от состава травителей, их перемешивания и температуры. Построены диаграммы “состав раствора – скорость травления” и установлены концентрационные границы полирующих растворов. Оптимизированы составы полирующих смесей для травления ZnSe методами химико-динамического и химико-механического полирования. Исследовано состояние поверхности кристаллов селенида цинка методами электронной микроскопии после механической и химической обработки.

Ключевые слова: кристалл, селенид цинка, травильные композиции, поверхность, химико-механическое полирование, химико-динамическое полирование.

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы ZnSe – перспективные материалы для применения в оптических технологиях, а именно, в стационарных системах для досмотра груза, переносных детекторах, детекторах для осмотра автомобилей и крупногабаритных грузов, а также в низкотемпературных сцинтилляционных болометрах для экспериментального поиска двойного β-распада. Важным этапом при изготовлении оптических элементов из селенида цинка является получение бездефектной полированной поверхности высокого качества. Механическая обработка кристаллов (резка, шлифование и механическое полирование) формирует на поверхности полупроводниковых пластин нарушенный слой, удаление которого является сложной технологической задачей. Химическая обработка поверхности кристаллов и пленок полупроводниковых материалов – неотъемлемая часть технологии производства рабочих элементов различных полупроводниковых приборов, при этом необходимо обеспечить надежность и воспроизводимость результатов при низких затратах. Приповерхностный нарушенный слой содержит микротрещины, деформации и остальные сопутствующие дефекты, для уменьшения глубины которого применяют процессы механического шлифования, химико-механического (ХМП) и химико-динамического (ХДП) полирования. Однако несмотря на широкое практическое использование полупроводников типа A^{II}B^{VI} и изготовление на их основе приборов, существуют технологические проблемы при выборе оптимальных составов полирующих травильных композиций и их применении как для ХМП, так и для ХДП.

В работах [1-6] обобщены литературные данные, посвященные различным видам обработки поверхности полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI}, в том числе механическому и химическому полированию, а также селективному травлению. Для химической обработки поверхности полупроводниковых кристаллов ZnSe применяют бромсодержащие травители, в частности, растворы элементарного брома в метаноле или этаноле. Так, авторы [7] использовали раствор, содержащий 0,4 об. % Br₂ в CH₃OH, для химического травления кристаллов ZnSe, ориентированных в направлении (111), при температуре кипения. В [8, 9] полупроводниковые пластины селенида цинка обрабатывали раствором 2 об. % Br₂ : 98 об. % CH₃OH при 273–283 К. При обработке полупроводниковых кристаллов ZnSe раствором, содержащим 0,5 об. % Br₂ в CH₃OH, наблюдается образование ямок травления на полированной плоскости (111) [10]. Этот же раствор был использован для химического травления кристаллов ZnSe с ориентацией (111) после их предварительной механической обработки алмазной пастой зернистостью 0,25 мкм [11]. Процесс травления

© А.С. Станецкая, В.Н. Томашик, И.Б. Стратийчук, З.Ф. Томашик, С.Н. Галкин, 2014

образцов нелегированного ZnSe авторы [12] проводили раствором, содержащим 10 об. % Br₂ в C₂H₅OH в течение 2 мин.

Однако, в литературе отсутствуют систематические и комплексные исследования закономерностей ХДП и ХМП кристаллов нелегированного и легированного ZnSe. Имеющиеся результаты носят преимущественно эмпирический характер и не учитывают связь кинетических закономерностей растворения кристаллов с природой и свойствами компонентов травителей. Не уделяется должного внимания зависимостям характера химического травления от легирования селенида цинка, не установлено влияние состава травильных композиций и гидродинамических условий проведения процессов полирования на микроструктуру поверхности и параметры ее шероховатости.

Значительная токсичность исходных компонентов и низкая технологичность бромсодержащих растворов вызывают необходимость поиска новых эффективных травителей. Альтернативной заменой им могут быть бромвыделяющие травильные композиции, например, растворы на основе H₂O₂–HBr [13, 14], в которых бром образуется в процессе взаимодействия компонентов травителя. В научной литературе не обнаружено информации по использованию бромвыделяющих травителей для химической обработки кристаллов ZnSe. В связи с этим возникает необходимость проведения комплексных исследований для разработки соответствующих процессов травления поверхности образцов селенида цинка.

Целью данной работы является исследование закономерностей формирования полированной поверхности кристаллов нелегированного и легированного примесями Al или Te селенида цинка методами химического травления бромвыделяющими растворами H₂O₂–HBr–уксусная кислота (CH₃COOH), определение концентрационных границ полирующих растворов, изучение зависимости скорости растворения от состава травителей, их перемешивания и температуры, анализ состояния поверхности после химического травления методами электронной микроскопии, а также оптимизация составов полирующих травителей для ХМП и ХДП исследуемых материалов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

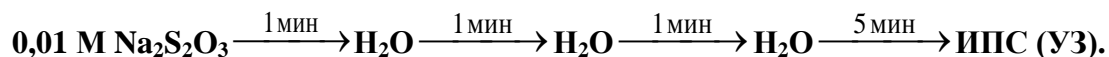
Исследования проводили на кристаллических пластинах нелегированного ZnSe (I) – без термического отжига, ZnSe (II) – после термического отжига, а также легированного алюминием [ZnSe (Al)] и теллуrom [ZnSe (Te)], выращенных методом Бриджмена. Из кристаллических слитков с помощью алмазного круга с внутренней режущей кромкой (АКВР), который в процессе резки смачивали дистиллированной водой для охлаждения, вырезали цилиндры диаметром 51 мм и высотой 44-50 мм, а затем разделяли их на пластины размером 1×1 см и толщиной 1-2 мм. Для проведения экспериментов указанные пластины разрезали при помощи струны с алмазным напылением на образцы площадью ≈25 мм².

Резка полупроводников сопровождается интенсивным механическим воздействием на кристалл, в результате чего в зависимости от природы материалов полученная поверхность содержит неровности и деформированный слой различной толщины, который можно частично удалить механическим шлифованием.

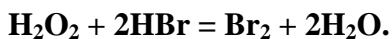
Методика, разработанная нами, включает два этапа предварительной обработки пластин селенида цинка – шлифование абразивами и процесс ХМП. Механическое шлифование кристаллов ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили в течение 1 мин, обрабатывая пластины с применением водных суспензий абразивных порошков М 10, М 5, М 1 в порядке уменьшения их зернистости. Процесс проводили на стеклянном шлифовальнике, поочередно обрабатывая пластины с обеих сторон шлифовальной смесью каждого из абразивов. Далее пластины тщательно промывали теплой водой с добавлением небольшого количества моющего средства, затем несколько раз дистиллированной водой и

высушивали на воздухе. По данным работы [15] после механического шлифования толщина нарушенного слоя для механически шлифованных полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$ составляет порядка 10-30 мкм. Учитывая значительно меньшую твердость ZnSe, после его механической обработки с рабочей поверхности удаляли слой материала толщиной 100-150 мкм с использованием разработанного нами универсального травителя состава (об. %): 10 H_2O_2 – 10 HBr – 80 этиленгликоль. Процесс ХМП кристаллов ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили на стеклянном полировальнике, обтянутом батистовой тканью, на который подавали приготовленный травильный раствор со скоростью 2 мл/мин. Кристаллы полировали в течение 5 мин при $T = 291$ К, затем промывали 0,01 М водным раствором $Na_2S_2O_3$ для полного удаления остатков травителя, далее несколько раз дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Процесс ХДП ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) проводили на установке для ХДП, обеспечивающей воспроизводимые гидродинамические условия режима травления, при которых достигается сохранение геометрических параметров и гладкость поверхности подложки. Закрепленные во фторопластовом диске на стеклянных подложках кристаллы вращались в емкости с травителем со скоростью 86 $мин^{-1}$ при 293 К в течение 2 мин. Установлено, что после ХДП образцы необходимо промывать при $T = 308$ К сначала 0,01 М водным раствором $Na_2S_2O_3$, дистиллированной водой, затем изопропиловым спиртом (ИПС) с использованием ультразвука (УЗ) по разработанной нами схеме:



Травильные смеси необходимого состава готовили из 40%-й HBr (“ос.ч.”), 35%-ной H_2O_2 (“х.ч.”) и CH_3COOH (“х.ч.”), смешивая эти компоненты в определенном порядке в количествах, соответствующих их объемному соотношению в травильной композиции. После этого приготовленные растворы выдерживали два часа для прохождения химического взаимодействия между исходными компонентами травителя:



Скорость растворения определяли по уменьшению толщины кристалла до и после травления с помощью электронного индикатора TESA DIGICO 400 с точностью $\pm 0,2$ мкм. Исследования состояния поверхности полупроводниковых кристаллов ZnSe после различных видов обработки проводили с помощью настольного электронного микроскопа JEOL JCM-5000 NeoScore при увеличении $\times 10\,000$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе изучения закономерностей ХДП нелегированных и легированных кристаллов ZnSe в растворах H_2O_2 –HBr установлено, что наиболее перспективными для создания полирующих травителей со средними скоростями снятия материала (12–22 мкм/мин) являются растворы, содержащие 10-16 об.% H_2O_2 в HBr. Однако путем введения в такой травитель растворителя, способствующего уменьшению концентрации активного компонента в растворе, можно достичь меньших значений скоростей полирования и значительного улучшения полирующих свойств. При формировании травильных композиций H_2O_2 –HBr–растворитель в качестве растворителя нами использована ацетатная кислота, которая характеризуется хорошей растворимостью в водных растворах.

Для исследований экспериментально выбрали концентрационный интервал растворов, ограниченный треугольником ABC, где объемное соотношение компонентов $H_2O_2 : HBr : CH_3COOH$ в вершинах ABC составляло соответственно (об. %): A – 10:90:0, B – 10:10:80, C – 16:84:0. По данным исследований зависимостей скоростей травления нелегированного и легированного ZnSe от состава травильных композиций H_2O_2 –HBr– CH_3COOH

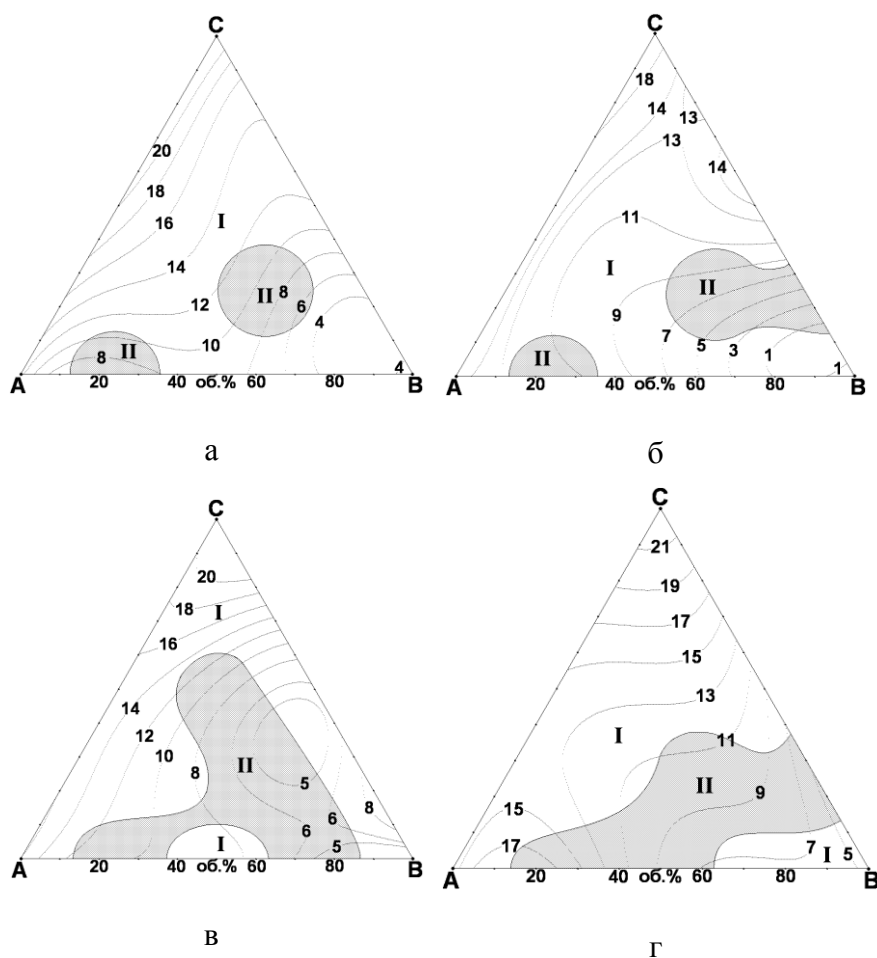


Рис. 1. Концентрационная зависимость ($T = 298 \text{ K}$ и $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) скорости травления (мкм/мин): (а) ZnSe (I), (б) ZnSe (II), (в) ZnSe (Al), (г) ZnSe (Te) в объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} : \text{CH}_3\text{COOH}$ в вершинах А, В, С соответственно: А – 10:90:0, В – 10:10:80, С – 16:84:0 (I – область полирующих, II – неполирующих растворов).

($T = 298 \text{ K}$, $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) с использованием метода симплексных решеток Шефе [16] построены диаграммы “состав раствора – скорость травления”, а также определены концентрационные границы полирующих (область I) и неполирующих (область II) растворов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, минимальные скорости растворения исследуемых образцов ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) наблюдаются в растворах, обогащенных уксусной кислотой (угол В треугольника ABC), а максимальные – в травителях, примыкающих к углу С. Диаграммы ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al) и ZnSe (Te) характеризуются нетипичным расположением изолиний одинаковых скоростей травления, а также неодинаковыми размерами и разным положением областей полирующих растворов. Это свидетельствует о том, что на особенности растворения нелегированных и легированных кристаллов ZnSe влияет не так природа полупроводникового материала, как состав травильных композиций, которые используются. Установлено, что полирующие смеси для ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al) находятся в концентрационном интервале при соотношении компонентов (в % об.): (10-16) H_2O_2 : (10-90) HBr : (0-80) CH_3COOH , а для кристаллов ZnSe, легированных теллуrom, полирующие растворы формируются в двух концентрационных интервалах (в % об.): (10-16) H_2O_2 : (37-90) HBr : (0-50) CH_3COOH и (10-12) H_2O_2 : (10-40) HBr : (50-90) CH_3COOH .

Исследования зависимостей скоростей растворения (v) от температуры и скорости вращения диска (γ) проводили в полирующем растворе состава (об. %): 13 H_2O_2 + 47 HBr + 40 CH_3COOH . Эти исследования позволяют судить о лимитирующих стадиях процесса растворения [15]. Графические зависимости скоростей растворения от скорости вращения диска, построенные в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$, при $\gamma = 36 \dots 120 \text{ мин}^{-1}$ ($T = 298 \text{ К}$) и от температуры ($\ln v \sim 1/T$) в интервале $T = 283 \dots 308 \text{ К}$ (при $\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) представлены на рис. 2.

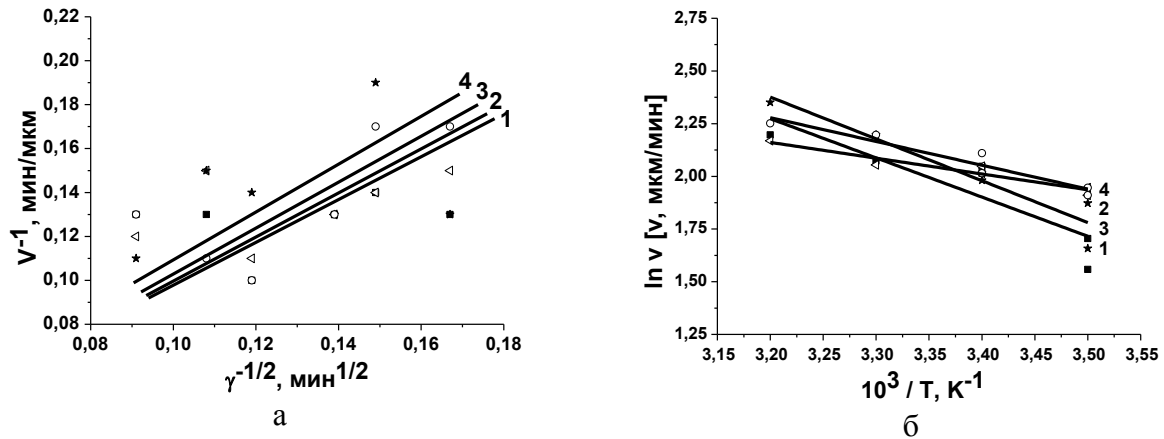


Рис. 2. Зависимость скорости растворения (мкм/мин) поверхности кристаллов (1) ZnSe (I), (2) ZnSe (II), (3) ZnSe (Al), (4) ZnSe (Te) (а) от скорости перемешивания травителя ($T = 298 \text{ К}$) и (б) от температуры ($\gamma = 86 \text{ мин}^{-1}$) в растворе состава (об. %): 13 H_2O_2 – 47 HBr – 40 CH_3COOH .

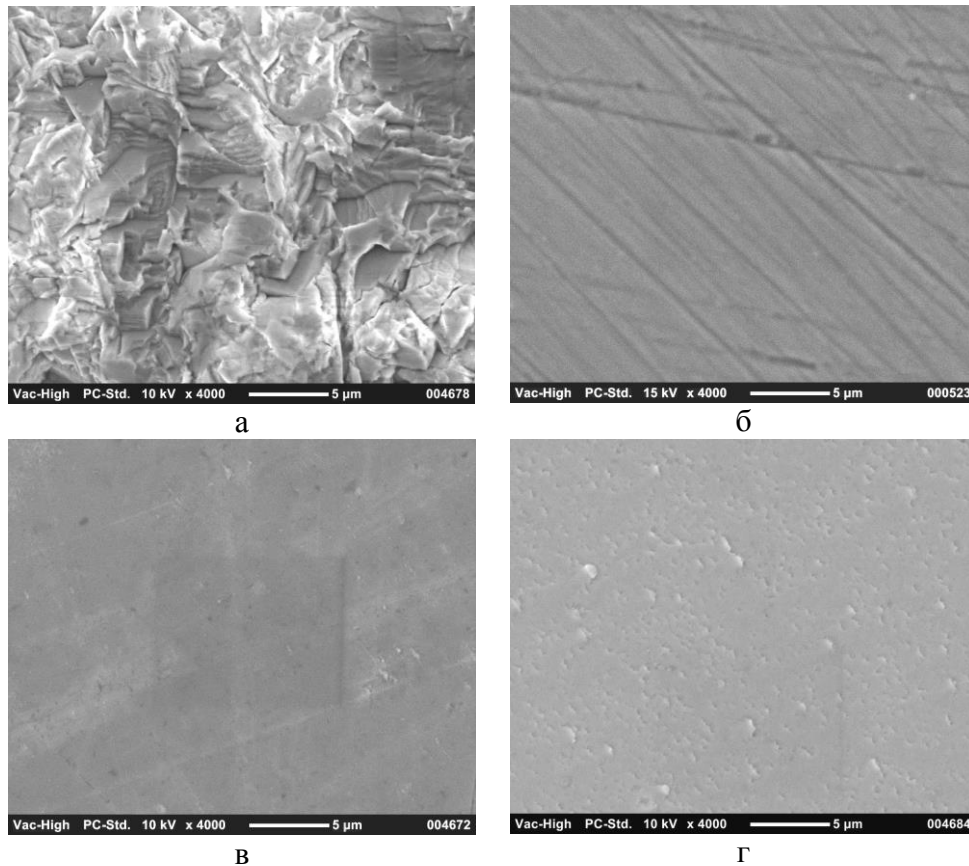


Рис. 3. Морфология поверхности кристаллов ZnSe после различных типов обработки: (а) резка, (б) механическое полирование, (в) ХМП, (г) ХДП.

Как видно из рис. 2, а, прямые 1-4 можно экстраполировать в начало координат, что, согласно [17], свидетельствует о лимитировании процессов взаимодействия ZnSe с исследуемым раствором H_2O_2 -HBr- CH_3COOH стадиями диффузии. Значения кажущейся энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln C_E$), определенные из результатов исследования зависимости v от температуры (рис. 2, б), подтверждают лимитирование процесса растворения диффузионными стадиями, поскольку для всех изучаемых материалов значения $E_a < 17$ кДж/моль (таблица).

Таблица. Кажущаяся энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln C_E$) процесса растворения ZnSe в растворах системы H_2O_2 -HBr- CH_3COOH .

Полупроводник	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
ZnSe (I)	$15,8 \pm 4,2$	$8,2 \pm 1,7$
ZnSe (II)	$5,8 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,4$
ZnSe (Al)	$16,6 \pm 2,5$	$8,7 \pm 1,0$
ZnSe (Te)	$9,2 \pm 1,7$	$5,9 \pm 0,6$

Для оценки влияния процессов химического травления на качество поверхности полупроводниковых кристаллов, в частности, на уменьшение нарушенного слоя, сравнивали микроструктуру образцов без химической обработки (резка, механическое шлифование), а также после ХМП и ХДП (рис. 3). Результаты электронной микроскопии поверхности ZnSe после обработки методами ХМП и ХДП в растворах травителя подтверждают высокое качество обработанной поверхности, поскольку параметры ее шероховатости соответствуют полированной поверхности полупроводниковых материалов.

Контролируемая скорость полирования исследованных материалов в пределах 12–22 мкм/мин позволяет использовать разработанные полирующие травители для утонения пластин до заданных размеров.

4. ВЫВОДЫ

Анализируя диаграммы “состав раствора – скорость травления” для системы травителей H_2O_2 -HBr- CH_3COOH , можно отметить, что с уменьшением температуры скорость полирования поверхности ZnSe (I), ZnSe (II), ZnSe (Al), ZnSe (Te) незначительно понижается, однако качество полученной поверхности образцов во всех случаях высокое.

По результатам экспериментальных исследований установлен характер химического взаимодействия кристаллов нелегированного и легированного алюминием и теллуром ZnSe в травильных растворах H_2O_2 -HBr- CH_3COOH . С использованием метода математического планирования эксперимента на симплексе построены концентрационные зависимости “состав раствора – скорость травления” и определены концентрационные границы областей растворов, обладающих полирующими, неполирующими и селективными свойствами.

Выявлено существенное различие в характере химического растворения нелегированных и легированных полупроводниковых кристаллов ZnSe. Установлено, что их растворение в полирующих смесях лимитируется диффузионным механизмом, поскольку для всех исследуемых материалов значения E_a не превышают 35 кДж/моль.

**A.S. Stanetska, V.M. Tomashyk, I.B. Stratiychuk, Z.F. Tomashyk,
S.M. Galkin**

**CHEMICAL ETCHING OF ZnSe CRYSTAL SURFACE
BY THE H₂O₂-HBr-ACETIC ACID SOLUTIONS**

The chemical interaction of undoped and doped ZnSe crystals surface with bromine emerging solutions of H₂O₂-HBr-acetic acid has been investigated. The dependence of dissolution rate on the etchants compositions, its stirring, temperature, and doping of the crystals have been studied. The phase diagrams of "etchants compositions – etching rate" have been constructed. The concentration regions of polishing solutions and the surface state after chemical etching have been defined. The polishing etchants compositions for chemical treatment of the test materials have been optimized. The surface state of zinc selenide crystals after mechanical and chemical treatment has been investigated using electron microscopy.

Keywords: crystal, zinc selenide, etching compositions, surface, chemical-mechanical polishing, chemical-dynamic polishing.

1. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Химическое травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорган. материалы. – 1993. – **29**, № 5. – С. 717-718.

2. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорган. материалы. 1994. – **30**, № 12. – С. 1498-1503.

3. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф., Любченко А.В., Фомин А.В.* Жидкофазное травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} и физико-химические процессы на границе раздела (обзор) // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1994. – Вып. 28. – С. 3-15.

4. *Томашик В.Н.* Селективное травление халькогенидов цинка, кадмия и ртути // Неорган. материалы. – 1995. – **31**, № 3. – С. 313-317.

5. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} // Неорган. материалы. – 1997. – **33**, № 12. – С. 1451-1455.

6. *Томашик З.Ф., Томашик В.Н.* Физико-химическое взаимодействие полупроводников типа A^{II}B^{VI} и A^{III}B^V с жидкими травильными композициями // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – **4**, № 4. – С. 336-341.

7. *Hughes W.C., Boney C., Johnson M.A.L. et al.* Surface preparation of ZnSe substrates for MBE growth of V-VI light emitters // J. Cryst. Growth. – 1997. – **175/176**. – P. 546-551.

8. *Tenne R., Haak R., Triboulet R.* Electrochemical photocapacitance of zincselenide: effect of photoelectrochemical etching // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. – 1987. – **91**, № 6. – P. 597-599.

9. *Tenne R., Mirovsky Y., Greenstein Y., Cahen D.* Ternary chalcogenide-based photo-electrochemical cells. II. The n-CdIn₂Se₄/aqueous polysulfide system // J. Electrochem. Soc. – 1982. – **129**, № 7. – P. 1506-1512.

10. *Sagar A., Lehmann W., Faust I.W.* Etchants for ZnSe // J. Appl. Phys. – 1968. – **11**. – P. 5336-5338.

11. *Gautron J., Raisin C., Lemagson P.* Optical and electro-optical behaviour of polished and etched zinc selenide single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1982. – **15**. – P. 153-161.

12. *Sankar N. Ramachandran K., Sanjeeviraja C.* Growth and characterization of ZnSe and phosphorus-doped ZnSe single crystals // J. Cryst. Growth. – 2002. – **235**. – P. 195-200.

13. *Стратійчук І.Б., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Фейчук П.И.* Влияние легирования теллурида кадмия на химическое взаимодействие с растворами системы H₂O₂-HBr // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 12. – С. 153-156.

14. *Гнатів І.І., Томашик З.Ф., Томашик В.М., Стратійчук І.Б.* Хімічне травлення монокристалів CdTe та Cd_{1-x}Zn_xTe травильними розчинами системи H₂O₂-HBr // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – **6**, № 4. – С. 618-621.

15. *Луфт Б.Д., Перевоицков В.А., Возмилова Л.Н., Свердлин И.А., Марин К.Г.* Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников. – М.: Радио и связь. – 1982.

16. *Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С.* Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-свойство // Заводская лаборатория. – 1967. – **29**, № 7. – С. 840-847.

17. *Перевоицков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. – 1995. – №2. – С. 5-29.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины
проспект Науки, 41
03028 Киев
E-mail: stanetska_anna@ukr.net

¹Институт сцинтилляционных материалов
НАН Украины
проспект Ленина, 60
61001 Харьков

Получено 15.04.2014