

**Г.П. Маланич, В.Н. Томашик**

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН $PbTe$ И $Pb_{1-x}Sn_xTe$**

Исследовано взаимодействие монокристаллических пластин  $PbTe$  и твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с бромвыделяющими травителями ( $H_2O_2$ – $HBr$ –этиленгликоль)/этиленгликоль (ЭГ), разработаны и оптимизированы составы травильных композиций, а также методики химической обработки для формирования высококачественной поверхности. Изучены зависимости скоростей химико-механического полирования (ХМП) от разбавления базового полирующего травителя органическим компонентом. Определен характер растворения исследуемых материалов в растворах ( $H_2O_2$ – $HBr$ –ЭГ)/ЭГ, построены графические зависимости “состав травителя – скорость травления”. Установлены концентрационные границы областей полирующих и неполирующих растворов. Показано, что увеличение количества ЭГ в составе травильной смеси уменьшает скорость травления полупроводниковых подложек  $PbTe$  и твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  и улучшает полирующие свойства травильных композиций. Минимальные значения скоростей травления достигаются при максимальном насыщении смеси органическим компонентом (60 об. %). Микроструктурным и профилографическим анализами установлено влияние количественного и качественного состава травителей, а также способов химической обработки на параметры шероховатости поверхностей  $PbTe$  и твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ . Установлено, что ХМП монокристаллических полупроводников травильными растворами состава  $H_2O_2$ – $HBr$ –ЭГ способствует уменьшению структурных нарушений подложек и получению качественной полированной поверхности. Оптимизированы составы полирующих травильных композиций ( $H_2O_2$ – $HBr$ –ЭГ)/ЭГ и технологические режимы ХМП для снятия нарушенного слоя, быстрого контролируемого утонения пластины до заданной толщины, снятия поверхностных пленок и финишного полирования поверхности монокристаллических образцов  $PbTe$  и твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

**Ключевые слова:** монокристалл, теллурид свинца, твердые растворы, скорость травления, химико-механическое полирование.

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Монокристаллический  $PbTe$  используется как материал для подложек при выращивании гетероструктур  $PbTe/Pb_{1-x}Sn_xTe$ , на основе которых изготавливают фотоприемники и диодные источники ИЧ излучения. Твердые растворы  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  используются для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Это значение соответствует максимальной длине волны излучения для полупроводниковых лазеров [1, 2].

При создании рабочих элементов приборов особенно важным является этап химической обработки кристаллов  $PbTe$  и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ , главная задача которого заключается в удалении нарушенного слоя, образующегося в результате предыдущих механических обработок, а также получении высокочистых, максимально совершенных по структуре и однородных по химическому составу поверхностей. Для удовлетворения вышеперечисленных требований лучше всего подходит метод химико-механического полирования (ХМП). В процессе такой обработки реактивы окисляют и растворяют поверхностные слои пластин, а полировальник механически удаляет продукты взаимодействия и микроскопические частицы полупроводника. Удаление материала с поверхности, ее качество и геометрические параметры подложек, как правило, зависят от состава полирующей смеси, температуры обработки, давления на пластину и материала полировальника.

Удаление нарушенного слоя полирующим травлением влияет на планарность пластины, что имеет большое значение, если пластины используются как подложки для эпитаксиального роста пленок. В работе [3] указано, что качество обработанной поверхности значительно лучше именно при обработке методом ХМП. Процесс ХМП монокристаллических образцов  $n$ - $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0,24$ ) с ориентацией (100) проводили

бромсодержащим травителем состава 2% Br<sub>2</sub> : 98% HBr, а после травления образцы промывали чистой водой и сушили в потоке очищенного N<sub>2</sub> [4].

Более практичными и перспективными являются бромвыделяющие травильные композиции [5], в которых бром выделяется в результате окислительно-восстановительных химических реакций между компонентами травителя: окислителем (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и соединениями брома (HBr). Бромвыделяющие травильные композиции имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными бромсодержащими растворами: отсутствие необходимости использования токсического свободного Br<sub>2</sub>; упрощение процесса приготовления смесей; высокое качество полирования кристаллов PbTe и твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te; стабильность травильных растворов (~1 месяц) и сохранение их полирующих свойств.

Травильные смеси для ХМП должны удовлетворять целому ряду требований [6]:

- ✓ обеспечивать необходимую скорость травления без образования нерастворимых либо труднорастворимых продуктов реакции;
- ✓ быть инертными к материалу полировальника и оборудования;
- ✓ иметь низкую степень токсичности.

Этим требованиям отвечают полирующие составы травильных композиций на основе растворов H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–этиленгликоль (ЭГ).

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния дополнительного введения вязкого компонента, в частности ЭГ, в травильные растворы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–ЭГ на процесс ХМП поверхности монокристаллов PbTe и твердых растворов Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te; изучение состояния поверхности после химической обработки методами микроструктурного и профилографического анализов; а также оптимизация составов полирующих композиций и режимов проведения операций для формирования высококачественной полированной поверхности.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали монокристаллы PbTe и твердых растворов Pb<sub>0,83</sub>Sn<sub>0,17</sub>Te, Pb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>Te (II), выращенных методом Бриджмена, а также Pb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>Te (I), полученных из паровой фазы. Образцы вырезали из кристаллических слитков с помощью струны с алмазным напылением, при этом размеры пластин составляли ~5×7×1,5 мм. Деформированный слой, образовавшийся на поверхности пластин в процессе резки, частично удаляли механическим шлифованием, используя водные суспензии абразивных порошков М 10, М 5 и М 1. Для удаления с поверхности пластин загрязнений, которые вносятся в процессе резки и шлифования, их промывали в теплой дистиллированной воде с добавлением поверхностно-активных веществ, затем несколько раз ополаскивали дистиллированной водой и высушивали в потоке сухого воздуха. Далее подготовленные пластины приклеивали с помощью цицеина нерабочей стороной на кварцевые подложки. Остатки цицеина с поверхности образцов и подложек отмывали органическими растворителями: ацетоном, толуолом и этиловым спиртом. Нарушенный путем резки и шлифования слой с поверхности всех исследуемых полупроводниковых образцов удаляли методом ХМП бромвыделяющим травителем H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–ЭГ со скоростью растворения ≈170,0 мкм/мин [7]. Процесс ХМП осуществляли на стеклянном полировальнике, обтянутом тканью, при T=293–295 К и непрерывной подаче травителя со скоростью 2–3 мл/мин. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластин при помощи электронного индикатора TESA DIGICO 400 с точностью ±0,2 мкм, а процесс травления проводили в течение 2 мин.

После завершения процесса химического травления пластины быстро извлекали из травителя и сразу же промывали поэтапно по схеме 1 в течение 30 с в каждом растворе:



После промывки образцы необходимо высушить в потоке сухого воздуха.

Для приготовления травителей использовали растворы 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 48 % бромистоводородную кислоту, а также ЭГ (все реактивы «ос.ч.» и «х.ч.»). Указанные компоненты смешивали в определенном порядке в количествах, соответствующих их объёмному соотношению в травильных растворах, т.е. состав выражали в об. %. Приготовленные растворы перед процессом травления выдерживали в течение двух часов до окончательного прекращения газообразования в реакции, происходящей между исходными компонентами травителя:



Микропрофили поверхности образцов и определяющие характеристики шероховатости получены на базовой длине 0,25 мм (при длине трассирования 1,5 мм и скорости трассирования 0,15 мм/с) с использованием профилометра марки HOMMEL-ETAMIC W5, позволяющего определять высоту микронеровностей  $\geq 5$  нм в диапазоне измерений – 210 ÷ +110 мкм, класс точности по DIN 4772 составляет 1 (3 %).

Микроструктуру поверхности полупроводниковых образцов PbTe и твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  после различных этапов механической и химической обработки изучали методами металлографии и электронного микроанализа. Исследования проводили в белом свете с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 с цифровой видеокамерой eTREK DCM800 (8 Mpix) и настольного сканирующего (растрового) электронного микроскопа JEOL JCM-5000 NeoScore. Полированные поверхности монокристаллов изучали также с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments/Brukes Corp.) методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используя процесс ХДП для полупроводниковых кристаллов, не всегда можно получить высококачественную полированную поверхность с идеальной плоскостностью в макромасштабе, поэтому для таких целей лучше использовать метод ХМП. При выборе базового полирующего травителя для формирования на его основе полирующих композиций для ХМП мы приняли во внимание тот факт, что за счет действия механической составляющей скорость снятия материала этим методом может быть в несколько раз больше по сравнению с использованием этого травителя для ХДП. По результатам предварительных исследований нами был выбран базовый полирующий травитель БР, который характеризуется скоростями ХДП: 8,2 мкм/мин для PbTe, 8,4 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$ , 7,9 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  (I), 7,7 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  (II), а также обладает хорошими полирующими свойствами [5].

Для уменьшения скорости ХМП (уменьшения содержания активного компонента) и улучшения качества обрабатываемой поверхности непосредственно перед проведением процесса ХМП к базовому травителю дополнительно приливали определенное количество модификатора вязкости ЭГ. Скорость ХМП в базовом травителе составляет: 185,0 мкм/мин для PbTe, 174,5 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{0,17}\text{Te}$ , 180,5 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  (I), 175,0 мкм/мин для  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$  (II), что приблизительно в 20 раз больше скорости ХДП в том же растворе (табл. 1). Как видно из табл. 1, по мере разбавления базового раствора БР скорость ХМП изменяется в пределах 185,0–2,5 мкм/мин. Таким образом, используя полученные данные, можно выбрать необходимую скорость ХМП, меняя соотношение базового травителя БР и вязкого компонента. Следует отметить, что поверхности полупроводниковых материалов после ХМП при разбавлении раствора БР от 100 до 40 об. % получались полированными и высокого качества, при этом скорости травления изменялись от 185,0 мкм/мин до 23,0 мкм/мин. При дальнейшем разбавлении травителя (70 об.% ЭГ) качество поверхности ухудшалось: после химической обработки на поверхности появлялась белая полупрозрачная пленка.

Таблица 1. Зависимости скоростей травления (ХМП) поверхности монокристаллических пластин PbTe и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te от разбавления базового травителя (БР) этиленгликолем

Объемное соотношение, (об.%)	v, мкм/мин			
	PbTe	Pb <sub>0,83</sub> Sn <sub>0,17</sub> Te	Pb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> Te (I)	Pb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> Te (II)
100 БР : 0 ЭГ	185,0	165,5	180,5	175,0
80 БР : 20 ЭГ	95,8	110,8	100,0	95,5
60 БР : 40 ЭГ	66,3	57,5	59,5	–
50 БР : 50 ЭГ	46,0	36,5	44,5	49,5
40 БР : 60 ЭГ	–	29,8	34,	22,8
30 БР : 70 ЭГ	3,5	3,0	2,8	2,5

Примечание: состав БР : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr – ЭГ

Исследования микроструктуры поверхностей PbTe и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te после различных обработок показали, что после проведения процесса ХМП качество полированной поверхности наилучшее (рис. 1). Это подтверждается и результатами исследования ее шероховатости. Анализ данных АСМ, полученных на типовых поверхностях PbTe, показал, что поверхность образцов после ХМП обработки более гладкая, чем после других этапов обработки. Параметры шероховатости поверхности кристаллов PbTe после различных этапов обработки приведены в табл. 2. Поверхность образцов после ХМП обработки характеризуется наилучшими параметрами шероховатости: это может быть связано с тем, что при ХМП на поверхность образца оказывают совместное воздействие химически активная среда (травитель) и мягкий полировальник, способствующий равномерному травлению всей поверхности образца, а также сглаживанию всех выступов и микронеровностей. В процессе ХМП поверхности исследуемых кристаллов формируется полированная поверхность с параметрами  $R_a < 10$  нм, что полностью соответствует требованиям, предъявленным к полированным поверхностям полупроводниковых пластин в производстве [8].

Таким образом, используя одни и те же компоненты, можно формировать полирующие травильные композиции (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–ЭГ)/ЭГ с необходимым спектром скоростей ХМП. Следует также подчеркнуть, что такие полирующие смеси характеризуются значениями pH ≈ 4,0–6,0, что очень важно при использовании их в процессах, поскольку во многих случаях травитель вследствие своей сильноокислой или щелочной реакции может разъедать материал полировальника и при этом вносить дополнительные загрязнения на поверхность полупроводниковых пластин.

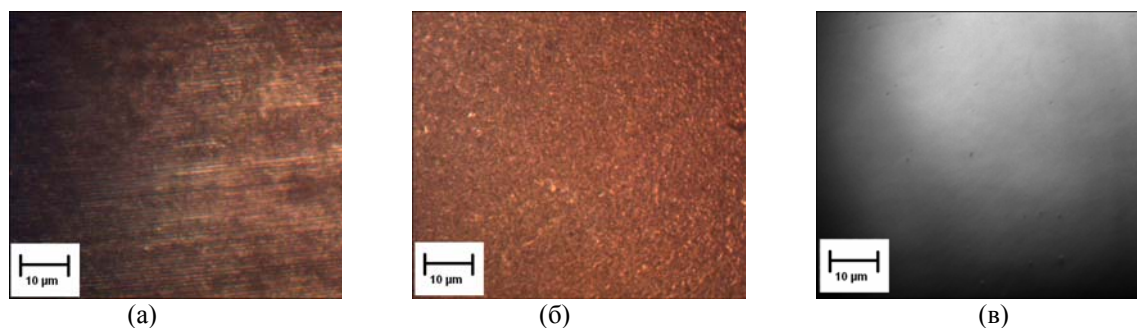


Рис. 1. Микроструктура поверхности пластин PbTe (металлографический микроскоп МИМ-7 с цифровой видеокамерой eTRек DCM800 (8 Мрiх)): (а) – после резки; (б) – после шлифования абразивом М 5; (в) – после химико-механического полирования травителем H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – HBr – ЭГ (БР).

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности образцов PbTe после последовательных этапов механической обработки, полученные с помощью профилометра HOMMEL-ETAMIC W5 и микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000.

Этапы обработки	$R_a$ , nm	Состояние поверхности**
струнная резка	1420	волнистая, рельефная поверхность со следами реза (продольные полосы, небольшие уступы)
шлифование свободным абразивом М 10	420	матовая, со структурными дефектами, шероховатая
шлифование свободным абразивом М 5	220	
шлифование свободным абразивом М 1	40	
ХМП	0,9*	полированная поверхность, зеркальный блеск

Примечание:  $R_a$  – среднее арифметическое отклонений профиля в пределах базовой длины,

$R_a$  – средняя арифметическая шероховатость поверхности\*.

\*\* МИМ-7 с цифровой видеокамерой eTREK DCM800 (8 Mpix)

Предложенные составы полирующих травителей ( $H_2O_2$ –HBr–ЭГ)/ЭГ и методики обработки поверхности пластин PbTe и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  способствуют получению полированной поверхности высокого качества. Установлено, что поверхность полупроводниковых кристаллов после химической обработки не теряет зеркального блеска в течение длительного времени ( $\approx 30$  дней).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс химико-механического полирования поверхности полупроводниковых кристаллов PbTe и твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  бромвыделяющими травителями ( $H_2O_2$ –HBr–ЭГ)/ЭГ. Установлено, что введением в состав базового раствора дополнительного количества модификатора вязкости можно регулировать скорость процесса ХМП исследуемых кристаллов от 2,5 до 185,0 мкм/мин. Методами металлографического анализа и электронной микроскопии пластин PbTe и  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  после химической обработки предложенными травителями подтверждено высокое качество полученной поверхности.

**Г.П. Маланич, В.Н. Томашик**

## **ФОРМУВАННЯ ПОЛІРОВАНОЇ ПОВЕРХНІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛАСТИН PbTe ТА Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te**

Досліджено взаємодію монокристалічних пластин PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te з бромвиділяючими травильними композиціями (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-етиленгліколь)/етиленгліколь, розроблено та оптимізовано травильні композиції і методики обробки для формування високоякісної поверхні. Вивчено залежності швидкостей хіміко-механічного полірування (ХМП) від розведення базової поліруючої травильної композиції органічним компонентом. Встановлено характер розчинення досліджуваних матеріалів у розчинах (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-етиленгліколь)/етиленгліколь та побудовано графічні залежності “склад травильної композиції – швидкість травлення”. Визначено концентраційні межі ділянок поліруючих і неполіруючих розчинів. Показано, що збільшення вмісту етиленгліколю в складі травильної суміші зменшує швидкість травлення напівпровідникових підкладок PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te та покращує поліруючі властивості травильних композицій H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-етиленгліколь. Мінімальні значення швидкостей травлення досягаються при максимальному насиченні суміші органічним компонентом (60 об.%). За допомогою мікроструктурного та профілографічного аналізів встановлено вплив кількісного та якісного складу травильних композицій, а також способів хімічної обробки на параметри шорсткості поверхонь PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te. Встановлено, що ХМП монокристалічних напівпровідників розчинами складу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-етиленгліколь сприяє зменшенню структурних порушень підкладок та отриманню якісної полірованої поверхні. Оптимізовано склади поліруючих травильних композицій (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-етиленгліколь)/ етиленгліколь і технологічні режими ХМП для видалення порушеного шару, контрольованого стоншення пластин до заданих розмірів, зняття поверхневих плівок та фінішного полірування поверхні монокристалічних зразків PbTe і твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te.

**Ключові слова:** монокристал, телурид свинцю, тверді розчини, швидкість травлення, хіміко-механічне полірування.

**G.P Malanych, V.M. Tomashik**

## **FORMATION OF POLISHED SURFACE OF PbTe AND Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te SEMICONDUCTOR PLATES**

The PbTe and Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te solid solutions single crystals with the (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-ethylene glycol)/ethylene glycol (EG) bromine-emerging mixtures has been investigated, and etching compositions have been developed and optimized along with the methods of their chemical treatment to form high-quality surface. The dependences of the chemical-mechanical polishing (CMP) rate versus dilution of the base polishing etchant by organic compound have been determined. The dissolution of these semiconductor materials in the aqueous solutions of the (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-EG)/EG have been investigated, and dependences “etchant composition – etching rate” have been determined. The concentration regions of the areas of polishing and unpolishing solutions have been ascertained. It has been found that the semiconductor etching rate decreases and the polishing features of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-EG etching composition improve, when the EG content increase. The minimum value of the etching rates is achieved, when the saturation of the organic component is maximum (60 vol. %). The influence of the quantitative and qualitative etchant compositions and the chemical treatment procedures on the PbTe and Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te solid solution surface roughness have been ascertained using metallography and profilography. It has been determined that CMP of the semiconductors by (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-EG)/EG solutions promote decreasing the structural damages of the substrate and obtaining the high-quality polished surfaces. The polishing etchant compositions (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HBr-EG)/EG and technological procedures of the CMP for the disturbed layer elimination, controlled thinning the plates up to the reference dimension, as well as the surface layers removing and PbTe and Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te solid solution finishing polishing have been optimized.

**Keywords:** single crystal, lead telluride, solid solutions, etching rate, chemical-mechanical polishing.

1. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990.
2. М.С. Корець, І.Г. Трегуб, С.М. Яшанов, Матеріалознавство інформаційної техніки: навчальний посібник. К.: Вид-во НПУ імені М.П. Драгоманова, 2011.
3. Hitova L., Trifonova E.P. Chemical-mechanical polishing of  $n$ -PbTe and  $n$ -Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te crystals. *Crystal Res. & Technol.* 1984. **19**, № 11. P. 105–108.
4. Sternberg Y., Yellin N. Solvent inclusions in LPE grown PbSnTe layers. *J. Cryst. Growth.* 1981. **53**, № 3. P. 535–541.
5. Томашик З.Ф., Маланич Г.П., Томашик В.Н. и др. Формирование полированных поверхностей монокристаллов PbTe и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te бромвыделяющими травителями H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–этиленгликоль. *Вопросы химии и хим. технологии.* 2012. № 4. С. 120–125.
6. Луфт Б.Д., Перевошиков В.А., Возмилова Л.Н., Свердлов И.А., Марин К.Г. *Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников.* М.: Радио и связь, 1982.
7. Маланич Г.П., Томашик З.Ф., Томашик В.М. та ін. Хіміко-механічне полірування монокристалів PbTe та твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te в травильних композиціях H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–HBr–етиленгліколь. *Науковий вісник ЧНУ. Хімія.* Чернівці: ЧНУ. 2013. Вип. 640. С. 72–78.
8. Поп С.С., Шароді І.С. *Фізична електроніка.* Львів: Євросвіт, 2001.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
41, проспект Науки, 03028 Киев, Украина  
E-mail: [galya.malanich@gmail.com](mailto:galya.malanich@gmail.com)

Получено 10.10.2018 г.