



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110400

(13) U

(51) МПК

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/465 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 03101**

(22) Дата подання заявки: **25.03.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.10.2016**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.10.2016, Бюл.№ 19**

(72) Винахідник(и):

**Іваніцька Валентина Григорівна (UA),
Фочук Петро Михайлович (UA),
Томашик Василь Миколайович (UA),
Маланич Галина Петрівна (UA),
Копач Олег Вадимович (UA)**

(73) Власник(и):

**ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА,
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012
(UA)**

(54) СПОСІБ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ КАДМІЮ ТЕЛУРИДУ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

(57) Реферат:

Спосіб хімічної обробки поверхні кадмію телуриду та твердих розчинів на його основі включає механічне полірування поверхні кристалів, та їх хімічне полірування рідкофазним травником. Кристали хімічно полірують у дві стадії: спочатку здійснюють впродовж 2-3 хвилин хіміко-механічне полірування травником, виготовленим на основі 4 %-го за масою розчину йоду у метанолі (базовий розчин Б1) та етиленгліколю. Після чого проводять хіміко-динамічне полірування впродовж 1-3 хв травильною сумішшю, яка складається з йоду, розчиненого у метанолі.

UA 110400 U

Корисна модель належить до галузі електронної техніки, а саме до технології виготовлення напівпровідникових пристроїв, і може бути використана для хімічної обробки поверхонь CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в процесі створення робочих елементів сонячних батарей, детекторів іонізуючого випромінювання, елементів інфрачервоної та нелінійної оптики, підкладок для епітаксійного нарощування шарів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Робота таких приладів залежить не лише від фізико-хімічних характеристик об'єму монокристалу (робочого елемента), але і від хімічного складу, структурної досконалості і геометрії його поверхні, що, у свою чергу, ставить надзвичайно високі вимоги до її якості.

Традиційна технологія виготовлення робочих елементів приладів сучасної електроніки із напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ включає обов'язкове використання абразивних матеріалів на етапах орієнтованого вирізування шайб зі злитків напівпровідників, виготовлення заготовок заданого розміру та отримання пластин необхідної геометрії поверхні. На кожному такому етапі внаслідок механічних напруг при дії абразиву в кристал вводиться поверхневий дефектний шар, який може мати значний, а інколи і критичний вплив на роботу приладу. У зв'язку з цим, велике значення має розробка нових та вдосконалення традиційних методів підготовки поверхні пластин, які не призводять до формування і трансформації дефектів і дають можливість мінімізувати вплив поверхні на експлуатаційні характеристики приладів.

Видалення порушеного поверхневого шару CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ успішно здійснюють за допомогою хімічного травлення пластин в рідких активних середовищах.

В сучасній напівпровідниковій технології для хіміко-механічної і хімічної обробки поверхні кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі використовують розчини елементарного бром у різних органічних розчинниках (бутанолі, диметилформаміді, етиленгліколі) (аналог). Так, зразки високоомного CdTe р-типу після механічного полірування абразивом Al_2O_3 травили 1, 2 і 10 %-ним розчином бром у бутанолі [1]. Після травлення зразки промивали бутанолом та деіонізованою водою.

У результаті травлення поверхні CdTe 2 %-ним розчином бром у диметилформаміді формуються кластери телуру [2]. Після подальшої обробки протравленої поверхні лужним розчином збагачений телуром шар на ній все одно залишається.

Найближчим аналогом до корисної моделі є спосіб формування полірованої поверхні CdTe травниками на основі елементарного бром, розчиненого у метанолі [3]. Вміст Br_2 у CH_3OH за даними різних авторів коливається від 0,5 до 15 %. Травлення здійснюють шляхом занурення зразків у розчин відповідного складу, а промивку - у метанолі.

Дослідження травленої поверхні методами фотолюмінесценції, катодолюмінесценції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують збіднення поверхневого шару на кадмій, яке, в деяких випадках, може сягати до 0,2 мкм вглиб зразка залежно від вмісту бром у травнику.

Отже, застосування травників на основі молекулярного бром, наведених як в аналогу, так і в найближчому аналогу, призводить до значного порушення стехіометрії поверхні кристалів CdTe та його твердих розчинів. Вагомим недоліком вказаних травильних композицій є те, що вони діють занадто жорстко і недостатньо однорідно. Окрім цього, травильні суміші на основі елементарного бром дуже агресивні, характеризуються великими швидкостями взаємодії із напівпровідниковим матеріалом, що не дає можливості точно контролювати процес видалення порушеного шару. Компоненти таких травильних композицій - високотоксичні, через що існують труднощі при приготуванні і контролі складу травника, а також виникає необхідність застосовувати спеціальне обладнання.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання високоякісної полірованої поверхні кристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ більш технологічним способом за допомогою краще контрольованих, стійкіших в часі та менш токсичних поліруючих травильних композицій.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі хімічної обробки поверхні кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі, що включає механічне полірування поверхні кристалів та їх хімічне полірування рідкофазним травником, згідно з корисною моделлю, кристали хімічно полірують у дві стадії: спочатку здійснюють впродовж 2-3 хвилин хіміко-механічне полірування травником, виготовленим на основі 4 %-го за масою розчину йоду у метанолі (базовий розчин Б1) та етиленгліколю наступного складу:

Б1 60 об'ємних частин

етиленгліколь 40 об'ємних частин,

після чого проводять хіміко-динамічне полірування впродовж 1-3 хв травильною сумішшю, яка складається з йоду, розчиненого у метанолі, при масовому співвідношенні компонентів:

I_2 10-14 масових частин

CH_3OH 86-90 масових частин.

Запропоновані травильні суміші менш токсичні та більш технологічні в порівнянні з відомими для напівпровідників типу $A^IV B^VI$ бромвмісними травниками і дозволяють уникати застосування елементарного надзвичайно леткого та токсичного броду, значно спрощує процеси їх приготування та полегшує умови тривалого зберігання.

5 Корисну модель виконують наступним чином.

В даній розробці використовували монокристали $CdTe$ та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$, вирощені методом Бріджмена. Порушений шар, який утворюється на поверхні в процесі різки, частково видаляли механічним шліфуванням на скляному шліфувальнику із застосуванням водних суспензій абразивних порошоків М10, М5 по 2 хвилини кожним порошком в порядку зменшення зернистості. Після цього здійснювали механічне полірування зразків на синтетичній підкладці мікропорошками із розміром зерна 1 мкм, 0,3 мкм, 0,1 мкм. Для видалення з поверхні пластин забруднень, що з'являються при різці, шліфуванні та механічному поліруванні, проводили промивку в теплій дистильованій воді із додаванням поверхнево-активних речовин. Після цього зразки багаторазово промивали дистильованою водою і висушували на повітрі.

15 Для приготування травильних композицій, використовували йод кристалічний (I_2) марки "ч.д.а.", метиловий спирт (CH_3OH) ("х.ч.") та етиленгліколь ($C_2H_4(OH)_2$) марки "ч.д.а."

На першій стадії хіміко-механічного полірування залишок після механічного полірування порушений шар видаляли розробленим нами універсальним рідкофазним йодвмісним поліруючим травником, для приготування якого використовували 4 %-й (за масою) розчин йоду у метанолі (базовий розчин Б1) та етиленгліколь. Вихідні компоненти змішували у співвідношенні (об'ємні %):

Б1	60
етиленгліколь	40.

Швидкість видалення матеріалу (v) дорівнює приблизно 10-12 мкм/хв. залежно від навантаження на зразок при ХМП. Процес проводили на тефлоновому полірувальнику, обтягнутому синтетичною тканиною, стійкою до хімічних реагентів і механічного зношування, яка має однорідні властивості та однакову товщину по всій робочій зоні полірувальника.

Після завершення процесу ХМП зразки швидко вилучали із травника і одразу ж піддавали ретельній промивці розчином $Na_2S_2O_3$ та трикратній промивці у дистильованій воді, після чого висушували на повітрі. В результаті такого способу обробки отримували блискучу поліровану поверхню пластин $CdTe$ та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$.

30 Другу стадію обробки - хіміко-динамічне полірування пластин проводили на установці для ХДП за допомогою диску, що обертається разом із пластиною напівпровідника зі швидкістю 84 $хв^{-1}$. Травлення проводили за кімнатної температури впродовж 3 хв. Вміст компонентів у складі травника (мас. %):

I_2	10
CH_3OH	90.

35 При застосуванні травильного розчину такого складу швидкість травлення складає ≈ 3 мкм/хв для $CdTe$ та $\approx 3,5$ мкм/хв для $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$. Після даного етапу хімічної обробки кристали $CdTe$ та $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ промивали за вказаною вище схемою та зберігали в бюксах з ізопропіловим спиртом до проведення досліджень стану поверхні [4].

40 Шорсткість поверхні травлених за запропонованою технологією пластин $CdTe$ і $Zn_{0,04}Cd_{0,96}Te$ досліджували на інтерференційному профілографі. Середньоквадратичне значення шорсткості поверхні лежить в межах від 2 до 5 нм. Ці значення є співмірними із найкращими результатами травлення $CdTe$ бром-метанольними розчинами. Враховуючи значно меншу токсичність розчину йоду у метанолі, а також його вищу стабільність, можна зробити висновок, що використання запропонованої травильної композиції є більш зручним і екологічним у порівнянні із найближчим аналогом.

45 Джерело інформації:

1. M.I. Kotina, L.M. Tuhkonen, G.V. Patsekina, A.V. Shchukarev, G.M. Gusinskii Study of $CdTe$ etching process in alcoholic solution of bromine // *Semicond. Sci. Technol.* - 1998. - (13). - P. 890-894.

2. A.K. Гутаковский Исследование состояния поверхности $CdTe$ /A.K. Гутаковский [и др.] // *Поверхность.* - 1988. - № 9. - С. 80-88.

3. Galkina O.S. Studies of methods for chemical treatment of semiconductor detectors based on $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crystals /O.S. Galkina, N.N. Grebenyuk, M.V. Dobrotvorskaya, V.K. Komar, D.P. Nalivayko // *Functional Materials.* - 2001. - 8, № 2. - С. 392-394.

55 4. V.G. Ivanits'ka, P. Moravec, J. Franc, V.M. Tomashik, Z.F. Tomashik, K. Masek, P.S. Chukhnenko, P. Hoschl, J. Ulrich // *Chemical Polishing of $CdTe$ and $CdZnTe$ in Iodine-Methanol Etching Solutions* // *J. Electron. Mater.* - 2011. - V. 40, № 8. - P. 1802-1808.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Спосіб хімічної обробки поверхні кадмію телуриду та твердих розчинів на його основі, що включає механічне полірування поверхні кристалів, та їх хімічне полірування рідкофазним травником, який **відрізняється** тим, що кристали хімічно полірують у дві стадії: спочатку здійснюють впродовж 2-3 хвилин хіміко-механічне полірування травником, виготовленим на основі 4 %-го за масою розчину йоду у метанолі (базовий розчин Б1) та етиленгліколю наступного складу:
- | | |
|---------------|---------------------|
| Б1 | 60 об'ємних частин |
| етиленгліколь | 40 об'ємних частин, |
- після чого проводять хіміко-динамічне полірування впродовж 1-3 хв травильною сумішшю, яка складається з йоду, розчиненого у метанолі, при масовому співвідношенні компонентів:
- | | |
|--------------------|-----------------------|
| I ₂ | 10-14 масових частин |
| CH ₃ OH | 86-90 масових частин. |

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601