



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

99'04
ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ N

(19) **SU** (11) **1503364** **A1**

USD 4 C 30 B 33/00, 29/46

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1
(21) 4349790/23-26
(22) 23.12.87
(72) В.А.Песков и Н.Н.Прошкин
(53) 612.315.592 (088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1197261, кл. C 09 K 13/00, 1981
(непублик.).

(54) РАСТВОР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО И КОН-
ТАКТНОГО С АЛЮМИНИЕМ ТРАВЛЕНИЯ ПО-
ВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОЭЛЕ-
МЕНТОВ

(57) Изобретение относится к полупро-
водниковой технике и позволяет упрости-
ть процесс травления и повысить ка-
чество поверхности полупроводниковых
термоэлементов из халькогенидов вис-
мута и сурьмы состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{4,5}\text{Te}_3$

2
и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Раствор для хими-
ческого и контактного с алюминием
травления поверхности полупроводни-
ковых термоэлементов содержит гидрат
окиси калия, трехзамещенный лимонно-
кислый натрий и воду при следующем
соотношении компонентов, мас. %: трех-
замещенный лимоннокислый натрий 5 -
10; гидрат окиси калия 0,5-1,0; во-
да - остальное. Прочность сцепления
припоя с поверхностью термоэлементов
после обработки травителем составила
для термоэлементов n-типа 1,8 кгс/мм²;
для термоэлементов p-типа 2,4 -
2,5 кгс/мм². ΔT° термобатарей соста-
вило 56,87°C, при этом смачиваемость
поверхности припоем и термо-ЭДС эле-
ментов не ухудшаются. 3 табл.

Изобретение относится к производ-
ству полупроводниковых приборов, в
частности термоэлектрических охлажда-
ющих устройств, с применением по-
лупроводниковых материалов на осно-
ве халькогенидов висмута и сурьмы
состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{4,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$.

Целью изобретения является упро-
щение процесса травления и повыше-
ние качества поверхности термоэле-
ментов.

Пример 1. В химический ста-
кан помещают термоэлементы p-типа
размером 3х3х4 мм в количестве
150-200 шт и 50 мл 5-10 мас. % вод-
ного раствора трехзамещенного лимон-
нокислого натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$)
с 0,5-1,0 мас. % гидрата окиси калия
31-89

(KOH), кипятят 5-10 мин до осветле-
ния. Затем переносят в алюминиевую
кювету и заливают такой же порцией
раствора при комнатной температуре.
Травление, сопровождаемое почернени-
ем раствора, проводят 3-5 мин, при-
жимая кисть детали к дну кюветы. Ра-
створ сливают в емкость для последую-
щего его использования, термоэлемен-
ты в кювете промывают 2-3 раза отра-
ботанным фильтрованным раствором,
проточной водой, сушат между листа-
ми фильтровальной бумаги.

При отсутствии контакта термоэле-
ментов с дном кюветы их травление
не происходит. Контакт сохраняется
при загрузке деталей без выравнива-
ния в один слой, однако контакт как-

USD 4 C 30 B 33/00, 29/46
SU (11) **1503364** **A1**

дого термоэлемента с алюминием предпочтительнее, поэтому детали в кювете кистью разравнивают в один слой, прижимая к дну кюветы.

П р и м е р 2. В химический стакан с 50 мл 5-10 мас.% водного раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$ и 0,5 - 1,0 мас.% KOH помещают 150-200 шт термоэлементов п-типа размером 3 x 3x4 мм и кипятят их до осветления поверхности 5-10 мин. Протравленные детали промывают проточной водой, сушат между листами фильтровальной бумаги.

Концентрация компонентов в растворе подобрана из расчета использования во всех операциях одного раствора, проведения реакции в режиме технологического времени, а также поддержания примерного соотношения K^+ : Na^+ как 1:1.

Смачиваемость поверхности термоэлементов припоем (мас.%) $\text{Bi } 53 + \text{Sn } 42 + \text{Sb } 5$ с $T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C}$ при использовании флюсов - 20%-ного раствора гликолината хлорида никеля в гликоле и $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ после травления составила менее 3 с.

Прочность сцепления припоя с поверхностью термоэлементов, определенная путем отрыва припаянных медных коммутационных пластин, применяемых в термоэлектрических модулях, в сравнении с прототипом показана в табл. 1.

При этом прочность материала термоэлементов на разрыв составляла для термоэлементов р-типа 1,8 кгс/мм² и термоэлементов п-типа 2,5 кгс/мм².

Изменение термо-ЭДС материала в мкВ/К до и после обработки в цитратно-щелочном растворе приведено в табл. 2.

Для определения ΔT° термобатарей были изготовлены батареи М 6 с термо-ЭДС материала 170-180 мкВ/К и термоэлементами, обработанными с использованием заявленного травителя и травителя-прототипа. Результаты определений приведены в табл. 3.

Характер изменения поверхности материала в результате травления предпааемым и известным травителями оценивали по увеличению количества дис-

локаций на шлифах при наблюдении в микроскоп МВС-9 с увеличением x 14.

Дислокация в форме полос в направлении плоскостей спайности образуются в результате удаления с поверхности халькогенов. В отличие от травления в содовом растворе предложенный цитратный состав травителя обеспечивает более глубокое удаление теллура и селена и полосы травления при боковом их освещении становятся видны при данном увеличении микроскопа. Они наблюдаются по всей поверхности шлифа равномерно распределенными, что указывает на увеличение развития поверхности материала.

Таким образом, в результате проведенного испытания установлено, что при использовании предложенного раствора эффективность травления повышается. Сокращается количество технологических операций при травлении. Это выражается в более глубокой проработке поверхности термоэлементов и повышении прочности сцепления припоя с материалом, улучшении ΔT° термобатарей с 56,73 до 56,87 $^\circ\text{C}$, при этом смачиваемость материала припоем и термо-ЭДС не ухудшаются.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Раствор для химического и контактного с алюминием травления поверхности полупроводниковых термоэлементов из халькогенидов висмута и сурьмы, содержащий водный раствор щелочи, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса травления и повышения качества поверхности термоэлементов, травитель дополнительно содержит трехзамещенный лимоннокислый натрий, а в качестве щелочи содержит гидрат окиси калия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Трехзамещенный лимоннокислый натрий	5-10
Гидрат окиси калия	0,5-1,0
Вода	остальное.

Т а б л и ц а 1

Состав раствора, мас. %	Прочность сцепления элементов типа прово- димости, кгс/мм	
	п	р
0,5-1,0 М Na_2CO_3 (про- тотип)	1,7	1,8
5% $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5,5 H_2O + + 0,5% КОН	1,8	2,0
10% $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 5,5 H_2O + + 1,0% КОН	1,8	2,5

Т а б л и ц а 2

Определения	Термо-ЭДС материала типа проводимости, мкВ/К	
	р	п
До травления	181	193
После травления	182	193

Т а б л и ц а 3

	Предлагае- мый раствор (цитратно- щелочной раствор)	Известный раствор
ΔT°	57,88	55,74
	55,91	55,79
	57,05	57,54
	56,06	56,54
	57,45	56,57
		58,20
$\Delta T_{\text{сред}}^\circ$	56,87	56,73

Редактор Т. Куркова

Составитель В. Безбородова
Техред М. Дидык

Корректор М. Васильева

Заказ 1573/ДСП

Тираж 236

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

