

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА И ГЛИЦЕРИН

© М. С. Роговой, С. С. Туленин, Д. А. Новоторкина

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: Rogovoy1996@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 февраля 2020 г.

После доработки 1 апреля 2020 г.

Принята к публикации 22 апреля 2020 г.

Рассмотрены кинетические закономерности травления тонких пленок сульфида свинца в растворах, содержащих соляную кислоту, пероксид водорода и глицерин, в условиях изменения концентраций исходных компонентов и температуры процесса травления. Рассчитаны частные порядки реакции: по соляной кислоте значение составило 2.8, по пероксиду водорода — 0.2, по глицерину — 0.5. Энергия активации процесса травления сульфида свинца составила 48.1 кДж·моль⁻¹.

Ключевые слова: травление; полупроводник; тонкие пленки; сульфид свинца; соляная кислота

DOI: 10.31857/S0044461820100072

Метод жидкостного химического травления широко применяется при изготовлении приборов микроэлектроники и характеризуется малой чувствительностью к дефектам на поверхности материала, а также возможностью контроля изменения температуры и концентрации травящего раствора [1]. В качестве травителей полупроводниковых структур используют растворы на основе минеральных кислот, содержащие в своем составе сильные окислители и вещества, увеличивающие вязкость раствора травления [2, 3].

Фотоэлектрические и эксплуатационные характеристики чувствительных элементов полупроводниковых детекторов, а также воспроизводимость их свойств в значительной степени зависят от состава раствора травления и условий проведения процесса.

В микроэлектронике среди полупроводниковых соединений сульфид свинца является широко востребованным материалом для создания чувствительных элементов видимого и ИК-излучения в диапазоне 0.4–3.5 мкм методом фотолитографии с применением локального жидкостного травления. Плохая изученность процесса локального травления сульфида свинца может привести к ухудшению характеристик получаемых элементов, снизить воспроизводимость их

геометрических размеров и выход годной продукции. В литературе рассмотрены лишь вопросы селективного и полирующего травления монокристаллов PbS [4], однако сведения по локальному травлению поликристаллических пленок сульфида свинца с целью формирования топологии чувствительных элементов и результаты кинетических исследований процесса травления PbS отсутствуют.

Цель работы — изучение кинетических закономерностей процесса травления химически осажденных тонких пленок PbS в растворах, содержащих соляную кислоту, пероксид водорода и глицерин, для последующей оптимизации условий формирования топологии элементов в процессе фотолитографии.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований тонкопленочные слои сульфида свинца PbS толщиной от 650 до 1000 нм синтезировали в термостатируемых условиях при 353 К в течение 90 мин из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ (х.ч.), цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$ (ч.д.а.), тиомочевину CSN_2H_4 (ч.д.а.), иодид аммония NH_4I (ч.д.а.) и гидроксид

аммония NH_4OH (ч.д.а.). В качестве подложек использовали ситалловые пластины марки СТ-50-1, которые закрепляли в специальные фторопластовые приспособления и погружали в реакторы из молибденового стекла, устанавливаемые в термостат марки LOIP LT-112a. Обработку подложек как до, так и после синтеза проводили по методике, описанной в работе [5]. Полученные пленки сульфида свинца тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Для приготовления травителя использовали водные растворы 38%-ной HCl (ос.ч.), 35%-ной H_2O_2 (ос.ч.), глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (ч.д.а.). Исходные концентрации соляной кислоты и пероксида водорода определяли согласно ГОСТ 14261-77 «Кислота соляная особой чистоты. Технические условия» и ГОСТ 10929-76 «Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия» соответственно. Исследование процесса травления сульфида свинца проводили в термостатируемых условиях в термостате LOIP-116a. Определение частных порядков скорости травления по реагентам проводили при температуре 298 К, энергию активации процесса травления определяли в интервале температур 298–323 К. Для этого равные объемы свежеприготовленного раствора травления (20 мл) отбирали в отдельные стаканы, которые устанавливали в термостат. Образцы помещали горизонтально на дно стакана пленкой вверх. Для определения полного времени травления проводили пробное травление на тестовом образце. Продолжительность времени пробного травления разделяли на четыре равных периода, таким образом определяя время травления в каждом стакане. Испытуемый образец помещали в первый стакан и по истечении времени без промывки быстро переносили в следующий стакан с таким же объемом травителя. К моменту полного растворения пленки получали четыре пробы раствора травителя, концентрации свинца в которых соответствовали значениям четырех точек на кинетической кривой.

Анализ проб на наличие ионов свинца проводили методом оптической эмиссионной спектроскопии на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

Измерение толщины пленок проводили с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4М.

Обсуждение результатов

Термодинамические исследования растворения тонких пленок сульфида свинца в солянокислых растворах, проведенные в работе [6], показали, что

растворение сульфида свинца связано с окислением пероксидом водорода сульфид-иона S^{2-} до SO_4^{2-} и хлорид-иона Cl^- до ClO_4^- .

Для нахождения оптимальных условий травления пленок PbS необходимо учитывать кинетические особенности растворения сульфида свинца в зависимости от концентраций реагентов в травителе и температуры процесса.

Уравнение скорости реакции может быть представлено в общем виде следующим образом:

$$V_{\text{тр}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \prod_i c_i^{n_i}, \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации процесса травления ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$), R — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), T — температура процесса (К), c_i — концентрация i -того компонента раствора травления ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$), n_i — частный порядок реакции по i -тому компоненту.

Кинетические исследования растворения тонких пленок сульфида свинца были выполнены при следующих концентрациях исходных компонентов в травильном растворе ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): $[\text{HCl}]$ — 1.5–4.3, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — 0.09–0.67, $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]$ — 0.24–0.97. В качестве базового был взят следующий состав травителя ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): $[\text{HCl}]$ — 2.5, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ — 0.17, $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]$ — 0.48; температура растворения 298 К. Выбор указанных концентрационных и температурных интервалов обусловлен проведением предварительных экспериментов и результатами термодинамических расчетов растворения сульфида свинца [6], согласно которым наиболее вероятным является процесс окисления серы в составе халькогенита свинца до сульфат-ионов и увеличение растворимости PbS в присутствии хлорид-ионов.

Кинетические кривые (рис. 1) типичны для растворения PbS и имеют вид, характерный для гетерогенных ионообменных реакций на поверхности сульфидов.

Сильное влияние на процесс растворения оказывает содержание соляной кислоты и то, что растворение PbS происходит тем быстрее, чем выше концентрация каждого из реагентов травильного раствора. Ускоряющее влияние на процесс травления PbS оказывает глицерин, который по своей природе не является активным окисляющим агентом, но способен в водных растворах образовывать с солями тяжелых двухвалентных металлов сложные глицеринаты, например $[\text{Me}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]\text{Cl}_2$ [7]. Растворимость глицеринатов металлов повышается с увеличением содержания глицерина в смеси, что в свою очередь может приве-

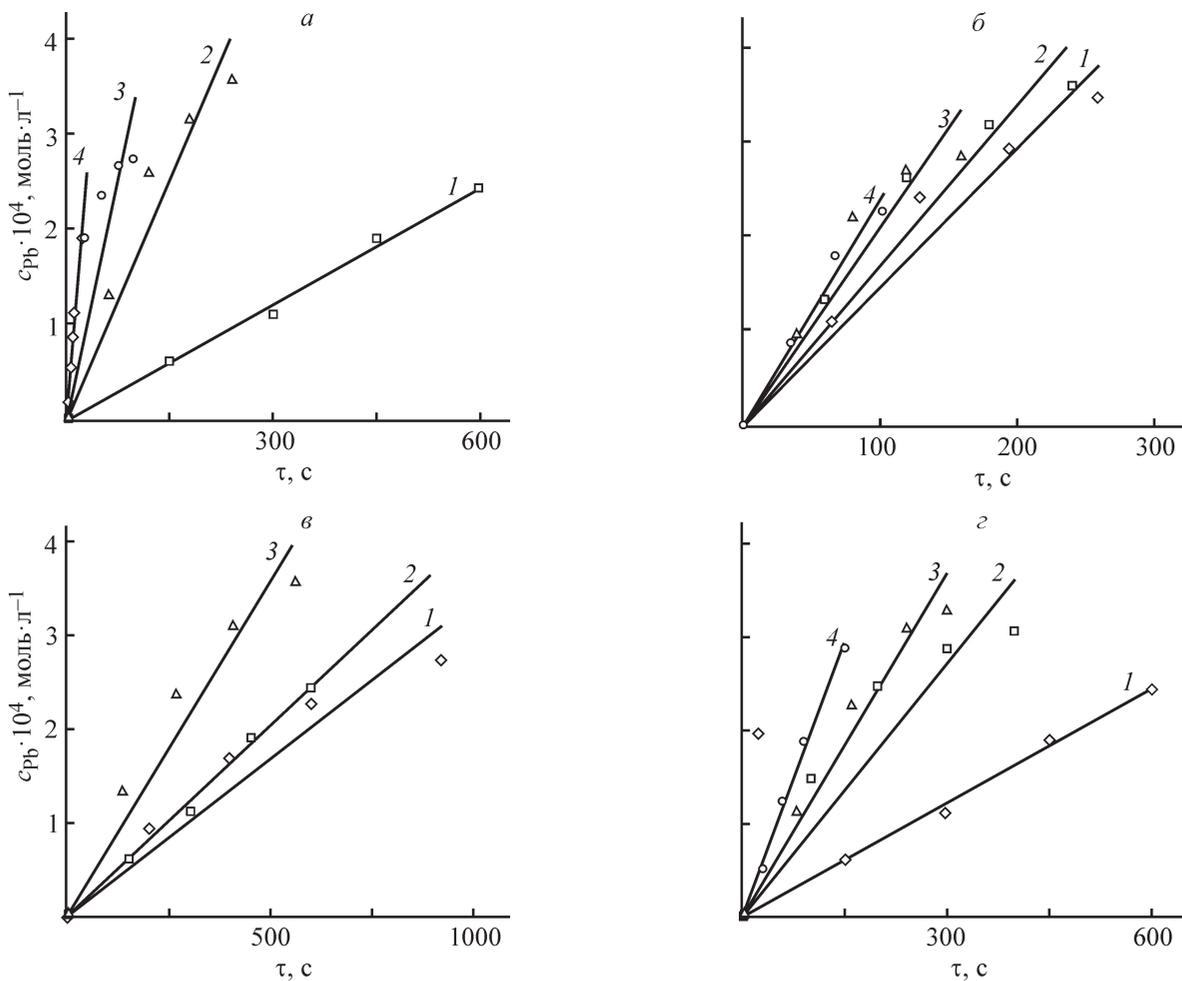


Рис. 1. Кинетические кривые процесса растворения сульфида свинца при концентрации HCl (моль·л⁻¹): 1.5 (1), 2.5 (2), 3.5 (3), 4.3 (4) (а); концентрации H₂O₂ (моль·л⁻¹): 0.09 (1), 0.17 (2), 0.34 (3), 0.67 (4) (б); концентрации C₃H₈O₃ (моль·л⁻¹): 0.24 (1), 0.48 (2), 0.97 (3) (в); температуре (°C): 24.5 (1), 33 (2), 40 (3), 50 (4).

сти к ускорению растворения фазы сульфида свинца. Не исключено образование относительно прочных катионных комплексов глицерина с ионами свинца, наличие которых при pH менее 7 характерно для двухвалентных металлов [8], что также приведет к увеличению скорости растворения халькогенида свинца.

Формальное кинетическое уравнение растворения сульфида свинца можно записать следующим образом:

$$V_{\text{тр}} = kc_{\text{HCl}}^{n_1} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{n_2} c_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}^{n_3}, \quad (2)$$

где $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ — константа скорости химической реакции; n_1, n_2, n_3 — частные кинетические порядки по соляной кислоте HCl, пероксиду водорода H₂O₂ и глицерину C₃H₈O₃ соответственно.

Для определения частного порядка реакции по одному компоненту концентрации остальных компонентов принимали постоянными. Таким образом,

для нахождения частного порядка по соляной кислоте константа скорости реакции будет выражаться как

$$k_1 = kc_{\text{H}_2\text{O}_2}^{n_2} c_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}^{n_3}. \quad (3)$$

Прологарифмировав выражение (2) с учетом (3), получаем

$$\lg V_{\text{тр}} = \lg k_1 \cdot n_1 \lg c_{\text{HCl}}. \quad (4)$$

Частные кинетические порядки реакции по компонентам травильного раствора были определены графически (рис. 2) и составили: по соляной кислоте — 2.8, что говорит о значительном влиянии на скорость травления, по пероксиду водорода — 0.2 и по глицерину — 0.5.

Значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A рассчитывали графически (рис. 3) путем логарифмирования уравнения Аррениуса. Энергия активации составила 48.1 кДж·моль⁻¹.

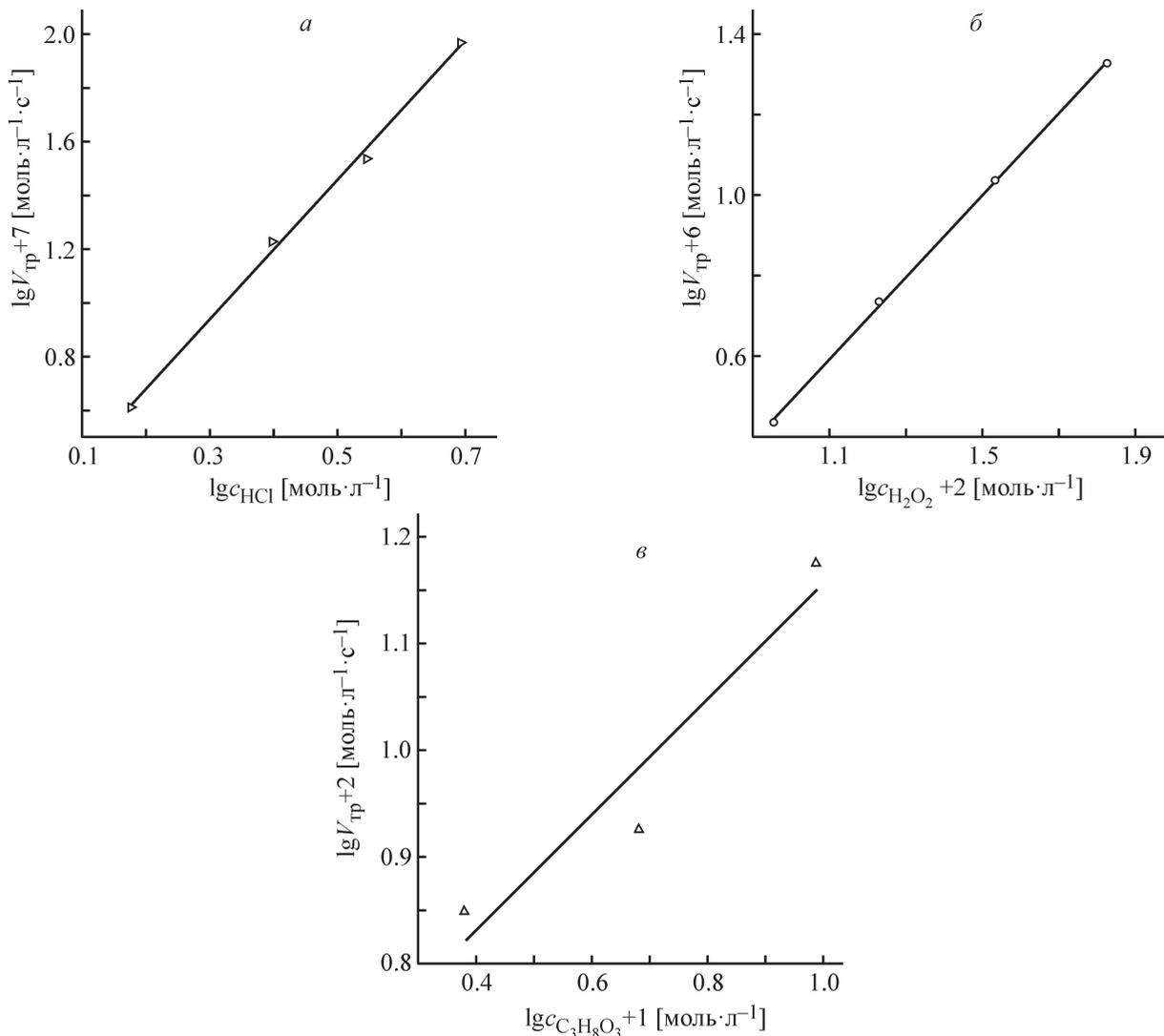


Рис. 2. Зависимость скорости травления PbS от концентрации HCl (а), H₂O₂ (б), C₃H₈O₃ (в).

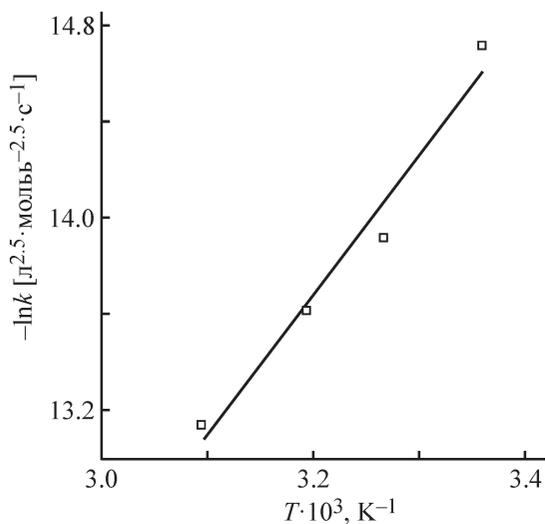


Рис. 3. Зависимость константы скорости травления PbS от температуры.

Выраженная зависимость скорости травления PbS в исследуемом температурном интервале (рис. 1, 2) и величина энергии активации соответствуют протеканию процесса травления в кинетическом режиме, т. е. скорость травления лимитируется химической реакцией между основными компонентами системы.* Предэкспоненциальный коэффициент уравнения Аррениуса составил 127.2 л^{2.5}·моль^{-2.5}·с⁻¹. Таким образом, формальное кинетическое уравнение скорости травления сульфида свинца в солянокислом растворе, содержащем пероксид водорода и глицерин, будет иметь следующий вид:

$$V_{\text{тр}} = 127.2 \exp\left(-\frac{48.1 \cdot 10^3}{8.31T}\right) c_{\text{HCl}}^{2.8} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^{0.2} c_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}^{0.5} \quad (5)$$

* Дьяченко А. Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. С. 43–46.

Выводы

Исследование процесса травления поликристаллических тонких пленок PbS в растворах, содержащих соляную кислоту, пероксид водорода и глицерин, позволило составить формальное кинетическое уравнение скорости травления слоев, согласно которому растворение сульфида свинца возрастает с увеличением температуры и концентраций реагентов, преобладающее влияние при этом оказывает концентрация соляной кислоты, процесс травления протекает в кинетическом режиме.

Благодарности

Выражаем искреннюю благодарность к.х.н., с.н.с. ИВТЭ УрО РАН Н. И. Москаленко за проведение оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Роговой Михаил Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1012-5216>
Туленин Станислав Сергеевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3941-4748>
Новоторкина Дарья Антоновна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5612-4449>

Список литературы

- [1] *Бармашов И.* Плазмохимическое травление в технологии изготовления МЭМС-датчиков // *Электроника: НТБ.* 2013. № 2. С. 143–145.
- [2] *Игнатъев А. И., Цыганкова Е. В.* Особенности травления лазерного кристалла LiYF_4 в растворах HCl // *Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики.* 2006. № 26. С. 320–325.
- [3] *Арбенина В. В., Мармалюк А. А., Арбенин Д. Е., Будкин И. В., Говорков О. И.* Травление смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ + глицерин слоев металлизации на гетероструктурах $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. № 12. С. 1418–1424 [*Arbenina V. V., Arbenin D. E., Marmalyuk A. A., Budkin I. V., Govorkov O. I.* Liquid etching of metallization layers on $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures with $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{glycerol}$ mixture // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. N 12. P. 1278–1284. <https://doi.org/10.1134/S0020168508120029>].
- [4] *Сангвал К.* Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение. М.: Мир, 1990. С. 446–455.
- [5] *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Шнайдер А. В., Сарыева Р. Х.* Фотодетекторы на основе галогенсодержащих пленок сульфида свинца для извещателей пламени // *Техносферная безопасность.* 2015. Т. 1. № 6. С. 32–37.
- [6] *Туленин С. С., Новоторкина Д. А., Роговой М. С., Карпов К. А., Поздин А. В., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф.* Термодинамический анализ и кинетика процесса травления тонких пленок PbS в солянокислых растворах // *ЖПХ.* 2018 Т. 91. № 3. С. 319–327 [*Tulenin S. S., Novotorkina D. A., Rogovoy M. S., Karpov K. A., Pozdin A. V., Maskaeva L. N., Markov V. F.* Thermodynamic analysis and kinetics of etching of thin PbS films in hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 360–367. <https://doi.org/10.1134/S1070427218030023>].
- [7] *Рахманкулов Д. Л., Кимсанов Б. Х., Чанышев Р. Р.* Физические и химические свойства глицерина. М.: Химия, 2003. С. 25–26.
- [8] *Рубанов А. В., Девятов Ф. В., Фомичев Д. А.* Поведение никеля(II) в водных растворах глицерина по данным протонной магнитной релаксации и рН-потенциометрии // *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.* 2012. Т. 154. № 3. С. 54–63.