

文章编号: 1672-8785(2018)11-0011-06

碲锌镉晶体表面磨抛方法研究

程 雨 李春领 肖 钰

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 碲锌镉是一种性能优异的II-VI族化合物半导体材料。随锌含量不同, 其禁带宽度可连续调节, 是用于制备红外探测器的碲镉汞材料的优良衬底。介绍了多种碲锌镉晶体的磨抛方法, 包括手工研磨、机械抛光、化学抛光和机械化学抛光。借助多种表征技术和改良手段, 碲锌镉晶体的表面加工取得了显著进步。

关键词: 碲锌镉; 磨抛; 机械化学抛光; 精密加工

中图分类号: TN304.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2018.11.003

Study of Surface Lapping and Polishing Methods of Cadmium Zinc Telluride

CHENG Yu, LI Chun-ling, XIAO Yu

(North China Institute of Photoelectric Technology, Beijing 100015, China)

Abstract: Cadmium Zinc Telluride (CZT) is a II-VI compound semiconductor material with excellent performance. Its energy gap can be tuned continuously with different zinc content. So it is an excellent substrate material for the HgCdTe material to be used to manufacture infrared detectors. Several lapping and polishing methods of cadmium zinc telluride including hand lapping, mechanical polishing, chemical polishing, mechano-chemical polishing are presented. With the aid of various characterization techniques and reformed methods, significant progresses have been made in the surface processing of CZT.

Key words: cadmium zinc telluride; lapping and polishing; chemical mechanical polishing; precision finishing

0 引言

碲锌镉(CdZnTe, 简称 CZT)材料是上世纪末从 CdTe 二元材料的基础上发展起来的II-VI族三元化合物半导体材料。其电阻率高, 禁带宽度大, 且随锌含量的不同, 室温下禁带宽度从 1.45~2.26 eV 连续变化。其重要用途是作为液相外延碲镉汞(HgCdTe)薄膜的最佳衬底材料。目前, 碲镉汞焦平面红外探测器是军

事用途最广、发展最成熟的红外探测器, 可实现对整个红外波段的探测。碲锌镉晶体的晶格常数可随锌含量的不同而变化, 使其与不同波长的碲镉汞薄膜达到较高的晶格匹配^[1]。因此近年来碲锌镉晶体迅速应用在核安全、天体物理、环境监测和医学成像等领域^[2]。

重要军事用途对碲锌镉晶片表面加工提出了较高的要求。如果碲锌镉晶体存在表面损

收稿日期: 2018-10-18

作者简介: 程雨(1989-), 女, 黑龙江大庆人, 硕士, 主要从事红外材料与器件研究。

E-mail: chengyu0431@aliyun.com

伤,高密度的表面悬挂键会产生表面附加能级,增大表面漏电。而且表面损伤是外延生长过程中的缺陷源,会严重降低探测器的性能。表面粗糙度是评价表面形貌的重要参数,对外延生长有重要意义。因此在碲锌镉晶锭切割后,对碲锌镉晶片进行材料加工,得到表面光洁平坦且无损伤层的晶体表面尤为重要。

本文对碲锌镉晶体的多种磨抛方法进行了归纳总结,分别介绍了手工研磨法、机械抛光法、化学抛光法和机械化学抛光方法,并简单介绍了碲锌镉的晶体损伤和精密加工方法。

1 碲锌镉晶体的磨抛方法

1.1 手工研磨

碲锌镉晶体软且脆,加工难度大。早期手工研磨是在平整的硬质面上采用硬质磨料悬浮液手工压住碲锌镉晶体,用局部反复研磨方式实现减薄。手工研磨的不确定因素多,工作效率低且可重复性差,会对晶片造成很大损伤,一般表面较粗糙。

手工研磨法逐渐被机械磨抛取代,现仅在少量碲锌镉晶片去除切割损伤和倒角倒边时使用。

1.2 机械抛光

国内外研究学者通过借鉴 Si 和 GaAs 等材料的磨抛方式,实现了碲锌镉晶体的机械化抛光,其工作原理如图 1 所示。机械抛光需要选用比待加工材料硬度更高的磨料,将其均匀地分散在去离子水或者分散剂中,在磨料同材料相对运动中,磨料会把待加工材料表面的凸峰去除,实现表面平坦化^[1]。

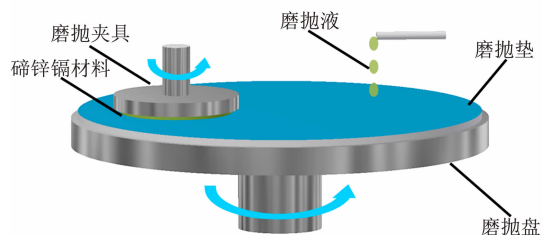


图 1 机械磨抛的工作原理示意图

机械抛光采用的磨料粒径较大,材料去除速度较快,很容易去除较厚的切割损伤。由于

磨料的棱角尖锐、形状和颗粒度大小不均匀等原因,碲锌镉晶体表面存在大量无规则的机械划痕。虽然抛光后碲锌镉晶体的平行度较高,但表面较粗糙^[3]。图 2 为经 $1\mu\text{m}$ 粒径机械抛光后碲锌镉的微观表面,表面有划痕,粗糙度大,满足不了外延使用要求。因此,机械抛光一般仅作为粗加工,后续还要精加工。机械磨抛的主要用途是去除碲锌镉晶锭切割后晶片的表面损伤层,使晶片表面平整、光洁、划痕少;也可用于调整晶片厚度^[4]。

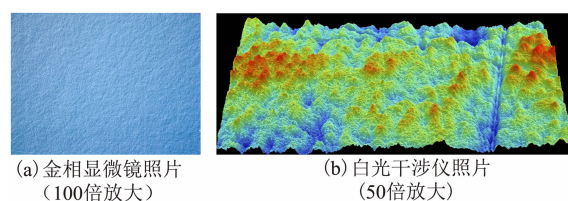


图 2 经 $1\mu\text{m}$ 颗粒抛光后的碲锌镉表面

1.2.1 磨料的选取

碲锌镉材料的硬度较低,常用的磨料均可作为碲锌镉材料的磨料。但碲锌镉晶体软且脆,磨料的硬度越高,抛光对碲锌镉晶体的损伤就越大,磨料的嵌入和塌边问题会越严重。SiC 的硬度太高,仅少数学者用于碲锌镉晶锭切割后的初级抛光;微米级金刚石磨料的分散技术快速发展,可将微米级金刚石磨料用作碲锌镉材料的磨料。关于 Al_2O_3 和 MgO 磨料用于碲锌镉晶体材料的机械磨抛的报道很多,说明 Al_2O_3 和 MgO 磨料已经被广泛使用^[4]。

随着磨料粒径的减小,磨料硬度随之降低,碲锌镉材料抛光时的去除速率也会降低,晶体损伤随之减少。普遍认为,碲锌镉晶体亚表面损伤层的厚度可达到该步抛光所用磨料粒径尺寸的 3 倍^[5]。由于机械磨抛是为了去除前一步工艺的物理损伤,所以晶锭切割后,一般按照磨料硬度及粒径减小的顺序进行分步机械磨抛。

1.2.2 抛光参数的选取

材料去除速率是抛光工作的重要数据。它不仅反映了工作效率,也间接反映了抛光造成的晶体损伤。根据 Preston 方程, $R = k * P * v$

V , 其中 R 为去除速率, k 为 Preston 系数, P 为压力, V 为抛光盘与晶圆间的相对旋转速度。由公式可知, 抛光压力和抛光盘转速对材料去除速率起主要作用。本文仅以机械抛光中的抛光压力和抛光盘转速等参数为例, 介绍抛光参数优化过程。

当抛光压力较小时, 碲锌镉晶片与抛光垫的接触面积较小, 去除速率较低。随着抛光压力的提高, 材料表面的凸峰被快速磨除, 材料去除速率增加。如果抛光压力持续增大到一定程度, 抛光液难进入碲锌镉晶片与抛光垫之间, 材料去除速率会降低^[1]。此外, 由压力造成的磨料嵌入和范性滑移等边三角形或者四边形的宏观缺陷也易出现, 所以需要选取合适的抛光压力^[6]。

如果抛光盘转速较小时磨料和碲锌镉晶片表面之间的作用力小, 不足以快速去除晶片表面的凸峰, 则去除速率较低。随着转速的增大, 两者间碰撞的速度增大, 则材料去除速率加快。如果转速过大, 大多数抛光液会因为离心作用而被甩出抛光盘, 材料去除速率反而会减小, 所以需要选取合适的抛光盘转速^[1]。

同时, 抛光垫和抛光液流速的选取对磨抛的意义也很大。这些参数值要根据具体的抛光机器、碲锌镉晶体的表面状态和碲锌镉晶体的用途设定。

1.3 化学抛光

机械抛光会在晶体表面引入物理损伤, 比如表面粗糙度较大、表面悬挂键较多等, 化学作用能有效减少这些缺陷^[7]。化学抛光主要作用是去除碲锌镉晶片表面及亚表面的物理损伤, 同时去除表面杂质。其工作原理是, 晶片与抛光盘之间布满纯化学试剂, 试剂和晶片的表面发生化学反应, 生成钝化膜; 由于晶片和抛光垫的运动, 钝化膜被去除。只有当钝化膜的生成和去除达到动态平衡, 才能获得高质量的碲锌镉晶片表面^[2]。值得注意的是, 化学抛光须用较小的抛光压力, 抛光后表面更均匀, 不存在由化学腐蚀造成的凹凸棱线^[5]。

目前, 碲锌镉材料化学抛光多选用溴基混合溶液作为抛光液, 抛光过程可控, 获得的晶片表面状态相对稳定, 有利于批量生产。但在腐蚀剂溴水与碲锌镉晶片进行化学反应后, Cd 和 Zn 元素会以可溶性物质形式随抛光液离开表面, Te 元素会以 Te 单质或者氧化物的形式留在晶体表面, 出现表面“富碲”现象。实验发现, 同样放置大气中 3 天, 机械抛光后碲锌镉表面的电阻率不变, 而化学抛光后晶体表面的电阻率下降一个数量级。因为“富碲”表面有更高的电导率, 更易因暴露于大气中而形成天然氧化层, 造成表面漏电大幅上升^[8]。

化学抛光时表面质量除了受溴水浓度影响外, 抛光前碲锌镉晶体的表面状态也对抛光质量有很大影响。如果待化学抛光的晶片表面划道较深, 低浓度的溴甲醇抛光液很难将其去除, 只能采用高浓度的溴基抛光液; 副作用是表面出现较大的微观起伏和较重的“橘皮”现象, 导致表面粗糙度较大且平整度降低^[3]。图 3 中, 经 $1\ \mu\text{m}$ 粒径机械抛光后直接对晶体进行化学抛光。由图可见, 晶体表面有较大起伏, 粗糙度也较大, 约为 $2\sim 4\ \text{nm}$, 晶体的均匀性大大降低。因此改善化学抛光前的表面状态尤为重要。

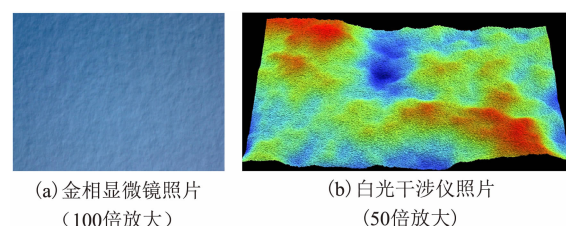


图 3 经机械抛光、化学抛光后的碲锌镉表面

为了改善化学抛光后表面的质量, 近年来不断涌现相关的实验报道。Hossain A 等人通过降低机械抛光的磨料粒径和抛光后多级清洗的方法, 提高晶体表面的质量^[8,9]。Egarievwe SU 等人利用氢溴酸基抛光液实现化学抛光后更低的表面漏电, 且放置大气中同样时间后, 晶体的表面状态更稳定^[7]。目前, 日本 Nippon 公司代表了国际上碲锌镉衬底表面加工技术领域的最高水平, 其加工后的衬底表面粗糙

度为 0.2~0.25 nm。

为了提高红外探测器的可靠性,一般在混成芯片工艺完成后将碲锌镉衬底完全去除。上述的溴基溶液对碲镉汞有较强的腐蚀性,所以需要采用高选择比腐蚀剂对碲锌镉衬底进行化学腐蚀。无机腐蚀剂(10 ml HNO_3 :20 ml H_2O :4g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)对 CdTe 材料有选择性腐蚀作用^[10]。还有一种腐蚀剂(15 ml HNO_3 :15 ml HCl :2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)对 CdTe 具有更强的选择性腐蚀作用,其对 CdTe(或 CdZnTe)的腐蚀速率远远高于对碲镉汞的腐蚀速率,因此可用作 HgCdTe/CdZnTe 外延材料的有选择性腐蚀剂,减薄和去除碲镉汞外延材料的衬底^[10]。

1.4 机械化学抛光

机械化学抛光技术是将抛光料与加工材料的化学作用和机械作用相结合形成的技术。机械化学抛光的抛光液一般由腐蚀液和磨料组成,其腐蚀液一般由氧化剂、络合剂和稀释剂组成;磨料多选用分散技术较好的 SiO_2 ,也有学者选用 Al_2O_3 或 MgO 作磨料^[3]。机械化学抛光过程中,首先抛光液中的氧化剂与材料表面进行氧化反应,生成一层疏松多孔的氧化物;然后抛光液中的磨料和抛光垫通过机械作用将这一层氧化物去除,使材料表面重新裸露出来;当机械磨削作用和化学腐蚀作用达到平衡时,通过磨料的磨削作用获得较高的平整度,同时又在腐蚀液作用下材料表面的物理损伤降低,获得较好的表面粗糙度和平整度^[1-2]。

机械抛光后碲锌镉表面有密度很高的划痕和较厚的损伤层,化学抛光去除量较大,正如前面所述,需用高浓度溴基抛光液。这种高腐蚀性溶剂会改变表面波纹起伏的高度差,也会造成腐蚀速度不一致,出现小规模点缺陷。这种表面波纹起伏会造成相邻距离间的性能差异,影响晶体的均匀性。相比机械抛光,机械化学抛光的优势是可以更柔软地去除碲锌镉,并且产生更少的浅划道。机械化学抛光可显著降低化学抛光前碲锌镉晶体的损伤层厚度,损伤层一般约为 10~100 nm,因此也显著降低

了化学抛光去除量,从而低浓度化学抛光即可去除损伤层^[11]。

国内关于碲锌镉材料机械化学抛光方面的详细报道较少。较突出的是,张振宇等人利用 SiO_2 纳米级磨料、乳酸和盐酸等溶液配制成的抛光液,对碲锌镉晶体进行机械化学抛光,由此获得的碲锌镉表面光滑,无任何硬质颗粒嵌入和腐蚀坑,但有非常少的极轻微的隐约可见的小划痕,表面较粗糙^[12]。Singh R 等人早期在溴基化学抛光液的基础上添加一定比例的 0.05 μm 粒径的 Al_2O_3 磨料,进行化学机械抛光,取得了一定进展^[5]。CEA-Leti 实验室 Pelenec 等人用较长篇幅报道了关于碲锌镉晶体机械化学抛光的先进成果^[11]。机械化学抛光后碲锌镉晶片表面的化学态经 XPS 测试,与碲锌镉晶体内部的化学计量比高度一致,没有富碲现象。经机械化学抛光和低浓度化学抛光后,表面的波纹高度差和表面粗糙度更低,表面粗糙度的均方根(Root Mean Square, RMS)可低至 0.74 nm,表面的点缺陷更少,进步显著^[11]。目前,碲锌镉晶体的机械化学抛光方法在不断改进,以提高晶体的表面质量。

2 碲锌镉的晶体损伤

晶体损伤分为表面损伤和亚表面损伤。碲锌镉晶体的表面损伤一般有划痕、微裂纹、破碎、橘皮和凹坑等类型。亚表面损伤有位错、层错、微裂纹以及残余应力等类型^[2,11,12]。亚表面损伤是评价晶片加工质量的重要参数,弄清它的厚度,不但可对当前工序进行适当的工艺参数优化,而且还有利于确定下一道工序的去除厚度^[3]。

碲锌镉晶体的表面损伤可以用光学显微镜、原子力显微镜以及扫描电子显微镜直接观测,表面粗糙度可用三维表面轮廓仪进行精确测量。

碲锌镉晶体亚表面损伤的检测方法很多,例如用截面显微法可获得微裂纹构形以及亚表面损伤厚度;用透射电子显微法(Transmission Electron Microscopy, TEM)可以检测损伤

的微观结构^[11,13-16]。目前我们多采用 X 射线双晶衍射法, 可获得亚表面损伤层的厚度。工艺改进后, 碲锌镉晶体经机械抛光由 X 射线双晶衍射法获得的衍射强度半高处的峰宽值(Full Width at Half Maximum, FHMW)可低至 20~30 arcsec; 经机械化学抛光后, FHMW 可降至 10~15 arcsec; 经化学抛光后, FHMW 可降至 7~10 arcsec, 此时物理损伤已经完全去除。

3 先进的碲锌镉晶体减薄技术

传统磨抛方法很容易在碲锌镉晶体表面嵌入较大的自由磨料, 一旦嵌入, 这些磨料很难通过后续的化学方法去除, 导致碲锌镉晶体表面质量和表面完整性下降。因此, 关于碲锌镉晶体精密加工的报道也逐渐涌现。

近年来, 文献报道了单面磨削精密机床对碲锌镉晶体表面的精密加工, 如图 4 所示, 它具有自动化程度高、效率高、加工损伤小和加工方法环境友好的特点^[17]。材料的去除机理是延性域去除, 材料磨损形式是磨粒磨损。即使在高分辨条件下, 精密磨削后的碲锌镉晶片表面仍然没有任何微裂纹嵌入, 只有一些微小的划痕均匀分布于磨削后的工件表面, 显示出高精度的表面质量和完整性^[17-18]。此外, 单点金刚石旋转切削铣床也逐渐用于 HgCdTe/CdZnTe 晶体的精密加工, 其去除机理也是延性域去除, 去除形式是高硬度铣刀切削^[19]。相比单面磨削精密机床, 单点金刚石铣床的优势是加工后表面更光洁, 表面粗糙度一般低于 1 nm, 亚表面损伤层更小, 如图 5 所示。上述两种精密加工方法相当于机械抛光, 后续需要去除加工损伤。随着室温探测器和红外探测器的发展, 碲锌镉晶体的精密加工具有广阔的应用前景。

4 结论

通过概括和总结多种碲锌镉晶体加工方法, 详细介绍了碲锌镉晶体的机械抛光方法, 并重点阐述了机械化学抛光方法对提高碲锌镉

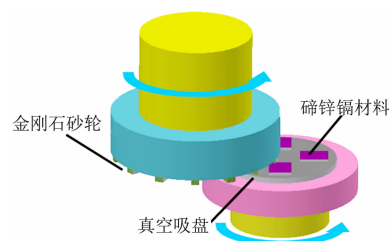
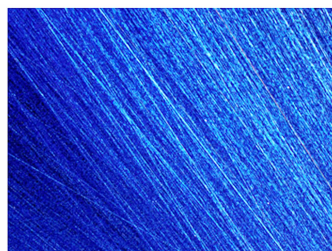
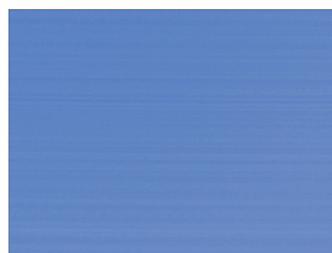


图 4 单面磨削精密机床工作示意图



(a) 单面磨削精密机床加工的碲锌镉



(b) 单点金刚石旋转切削铣床加工的碲锌镉

图 5 金相显微镜照片(100 倍放大)

晶体表面质量所起的关键作用。最后, 介绍了碲锌镉晶体的加工损伤以及现有碲锌镉晶体的精密加工方法。

参考文献

- [1] 王可. 碲锌镉晶体基片抛光工艺的实验研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2008.
- [2] 郎艳菊. CZT 晶体表面加工/亚表面损伤研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2008.
- [3] 张梅, 黄晖. 碲锌镉晶片的机械化学磨抛分析 [J]. 红外技术, 2008, 30(2): 111-113.
- [4] 彭兰, 王林军, 闵嘉华, 等. 碲锌镉晶片机械研磨和机械抛光工艺研究 [J]. 功能材料, 2011, 42(5): 880-883.
- [5] Singh R, Velicu S, Crocco J, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of High-Quality HgCdTe LWIR Layers on Polished and Repolished CdZnTe Substrates [J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(6): 885-889.

- [6] 胡赞东, 赵增林, 张朋举, 等. 压力引起的 CdZnTe(111) 表面局部形变 [J]. *人工晶体学报*, 2005, **34**(5): 880–883.
- [7] Egarievwe S U, Hossain A, Okwechime I, et al. Effects of Chemomechanical Polishing on CdZnTe X-ray and Gamma-Ray Detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 3194–3201.
- [8] Hossain A, Bolotnikov A E, Camarda G S, et al. Analysis of Defects on Chemically-Treated CdZnTe Surfaces [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(9): 3018–3022.
- [9] Hossain A, Bolotnikov A E, Camarda G S, et al. Novel Approach to Surface Processing for Improving the Efficiency of CdZnTe Detectors [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, **43**(8): 2771–2777.
- [10] Srivastav V, Pal R, Vyas H P. Overview of Etching Technologies Used for HgCdTe [J]. *Opto-Electronics Review*, 2005, **13**(3): 197–211.
- [11] Pelenc D, Merlin J, Etcheberry A, et al. Development of a Method for Chemical-Mechanical Preparation of the Surface of CdZnTe Substrates for HgCdTe-Based Infrared Focal-Plane Arrays [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 3004–3011.
- [12] 张振宇, 郭东明, 康仁科, 等. 软脆功能晶体碲镉汞化学机械抛光 [J]. *机械工程学报*, 2008, **44**(12): 215–220.
- [13] 许秀娟, 田震. 碲镉汞薄膜减薄工艺损伤层的评价方法及应用 [J]. *激光与红外*, 2015, **45**(3): 235–239.
- [14] 查钢强, 介万奇, 李强, 等. CdZnTe 单晶的机械抛光及其表面损伤层的测定 [J]. *功能材料*, 2006, **37**(1): 120–122.
- [15] 曾冬梅, 张黎, 查钢强, 等. CdZnTe 晶体热处理诱生的层错研究 [J]. *功能材料*, 2006, **37**(7): 1070–1072.
- [16] 崔晓攀, 方维政, 张传杰, 等. 碲镉汞材料腐蚀坑及其缺陷特性研究 [J]. *红外与激光工程*, 2010, **39**(3): 405–409.
- [17] 张振宇, 孟耀武, 郭东明, 等. 软脆功能晶体碲镉汞高效精密磨削 [EB/OL]. [2009-02-04] [http://www. paper. edu. cn/releasepaper/content/200902-18](http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/200902-18).
- [18] 李春领, 何铁生, 侯晓敏, 等. 化合物半导体材料碲镉汞表面平坦化方法研究 [J]. *激光与红外*, 2012, **42**(7): 778–780.
- [19] Lee M Y, Kim Y H, Yang S C, et al. A New Surface-flattening Method Using Single-point Diamond Turning (SPDT) and Its Effects on LPE HgCdTe Photodiodes [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2006, **21**(1): 40–43.