

文章编号: 1672-8785(2023)01-0017-06

碲锌镉衬底的化学机械抛光液研究

王琰璋 岳晓辉 李振兴 柏 伟 侯晓敏

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 作为碲锌镉衬底表面加工的重要工序, 化学机械抛光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 的加工效果决定了碲锌镉衬底的表面质量和生产效率。抛光液是 CMP 的关键影响因素之一, 直接影响衬底抛光后的表面质量。对碲锌镉衬底 CMP 工艺使用的抛光液进行了研究, 探究了以二氧化硅溶胶和过氧化氢为主体的抛光液体系在不同 pH 值、不同磨料浓度下对衬底抛光表面质量和去除速率的影响。结果表明, 使用改进后的抛光液体系对碲锌镉衬底进行 CMP, 能够在获得超光滑表面的同时实现高效率加工, 为批量化制备高表面质量的碲锌镉衬底奠定了良好基础。

关键词: 碲锌镉; 化学机械抛光; 磨料浓度; pH 值

中图分类号: TB31; TN213 **文献标志码:** A

DOI: 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.01.003

Research on Chemical Mechanical Polishing Slurry of CdZnTe Substrates

WANG Yan-zhang, YUE Xiao-hui, LI Zhen-xing, BAI Wei, HOU Xiao-min

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: As an important process in surface polishing of CZT substrate, the surface quality and production efficiency of CZT substrate are determined by the polishing results of CMP. Polishing fluid is one of the key influencing factors of CMP, which directly affects the surface quality of substrate after polishing. In this paper, the polishing liquid used in CMP process of CZT substrate is studied. The effects of silica sol and hydrogen peroxide on the surface quality and removal rate of the substrate are investigated under different pH values and abrasive concentrations. The results show that the high efficiency processing can be achieved by using the modified polishing liquid to perform CMP on CZT substrate while an ultra-smooth surface is obtained, which lays a good foundation for mass preparation of CZT substrate with high surface quality.

Key words: CdZnTe; chemical mechanical polishing; abrasive concentration; pH value

收稿日期: 2022-08-29

作者简介: 王琰璋(1999-), 男, 北京人, 助理工程师, 主要从事碲锌镉加工方面的研究。

E-mail: 1449010075@qq.com

0 引言

碲锌镉单晶材料是制备高性能碲锌镉红外焦平面探测器的最佳衬底材料^[1]。碲锌镉衬底的表面状态对其作为外延衬底有着重要影响。液相外延碲锌镉薄膜的碲锌镉衬底需要具有平整且光滑的表面。衬底表面的损伤(如裂纹、划伤、缺陷等)将导致液相外延生长薄膜的位错密度高、晶格畸变等^[2]。因此,对碲锌镉衬底进行表面精密加工的相关研究十分必要。

CMP 技术的概念最早是 1965 年由 Walsh 提出的,用来解决传统抛光技术无法获得超光滑和高平整度表面的问题^[3]。由于近年来被认为是唯一能够提供整体平面化的表面精加工技术^[4],CMP 已经广泛应用于半导体晶片加工^[5]。在 CMP 工艺中,抛光液直接与衬底表面发生化学反应,直接接触进行摩擦去除,因此是极为关键的影响因素。李岩等人采用硝酸作为氧化剂,并将 pH 值调整为 2.5。在获得高质量表面的同时,材料去除速率(Material Removal Rate, MRR)超过 200 nm/min^[6],粗糙度为 0.67 nm。张振宇等人^[7-8]先后使用了自制粒径为 5 nm、pH 值为 2.8~3.6 的二氧化硅抛光液和加入 30% 双氧水的 pH 值为 4~5 的二氧化硅抛光液,将抛光时间缩短至 30 min 并获得了粗糙度为 0.568 nm 的超光滑表面。敖孟寒等人^[9]采用加入 6% 次氯酸钠的 pH 值为 8~9 的硅溶胶抛光液,使抛光速率达到 1.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。其中,衬底表面平整度 TTV 值为 2.493 μm ,粗糙度为 1.42 nm。

本文使用加入 5% 过氧化氢氧化剂的二氧化硅溶胶抛光液进行 CMP,研究抛光过程中抛光液的 pH 值及磨料浓度对 MRR 和衬底表面质量的影响。

1 实验

本文采用晶向为<111>的碲锌镉衬底作为样品。首先对样品进行机械抛光以去除前步的损伤,然后进行 CMP。CMP 抛光液的配置过程如下:将二氧化硅溶胶抛光液和助剂分别按 3:1、

2:1 和 1:1 均匀混合,再加入定量的 5% 过氧化氢,充分搅拌,最后加入酸来调节 pH 值。

在抛光工艺前先使用抛光液均匀润湿抛光垫,然后调整抛光液流量使抛光垫在抛光中保持湿润,并将抛光盘转速调整为 60~90 rpm。

使用 OLYMPUS-STM7 测量显微镜测量衬底厚度,在 200 倍视场下自动聚焦。选取衬底四周及中心位置来测量衬底抛光前后的厚度值,通过计算平均值并根据式(1)计算出衬底的 MRR:

$$MRR = (d_0 - d_1) / t \quad (1)$$

式中, d_0 为衬底抛光前的厚度, d_1 为衬底抛光后的厚度, t 为抛光时间。

使用 OLYMPUS-MX63-F 检测显微镜,在 100 倍的视场下观察衬底表面状态;使用 ZYGO 光学轮廓仪测量衬底表面粗糙度。

2 结果与讨论

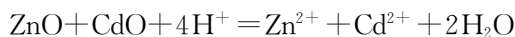
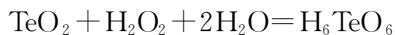
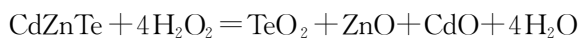
在进行机械化学抛光实验之前,首先对试样衬底进行了机械抛光。图 1 为机械抛光后碲锌镉衬底的表面光学照片。可以看出,衬底经过初步的机械抛光后有明显的划痕,表面十分粗糙。



图 1 机械抛光后碲锌镉衬底表面照片(100 $\times$)

2.1 pH 值对 CMP 工艺的影响

对于将过氧化氢作为氧化剂的 CMP 抛光液,材料去除的原理可以由以下化学反应式来表示^[10]:



碲锌镉衬底首先与抛光液中的过氧化氢反应, 过氧化氢作为强氧化剂将衬底中-2 价的 Te 氧化为+4 价, 生成氧化物 TeO_2 。在水和过氧化氢的共同作用下, Te 被氧化为+6 价, 生成碲酸 H_6TeO_6 。氧化物 ZnO 、 CdO 在酸性抛光液中会生成对应的盐类。由于 H_6TeO_6 难溶于冷水中, 所以在抛光过程中, 磨料和抛光垫的机械摩擦去除掉生成的碲酸及盐类有利于氧化反应的持续进行。在机械作用与化学反应相平衡的条件下, 完成了工件表面的材料去除, 并能够获得超光滑的抛光表面。

碲锌镉衬底经过不同 pH 值的抛光液完成 CMP 后, 衬底的 MRR 如图 2 所示。其中, 当 $\text{pH} < 3.5$ 时, MRR 最高, 可达到约 690 nm/min。随着酸性减弱, MRR 呈现出逐渐减小的趋势。当 $\text{pH} > 7$ 时, MRR 最小, 约为 200 nm/min。随着 pH 值的增加, MRR 降低, 表明在 CMP 工艺中使用以过氧化氢和二氧化硅溶胶为主体的抛光液, 过氧化氢的氧化速率会随 pH 值的增加而减小。

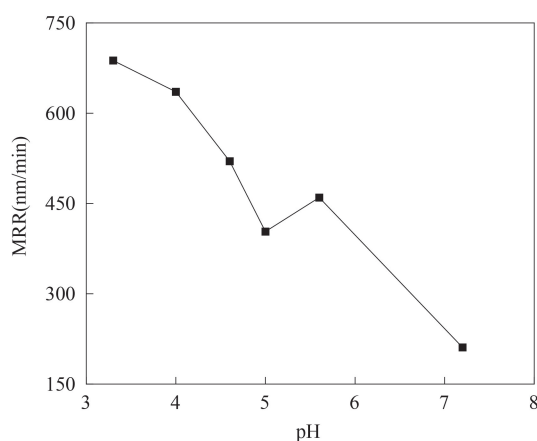


图 2 MRR 随 pH 值的变化曲线

图 3 所示为使用检测显微镜观察碲锌镉衬底 CMP 后所呈现出的表面状态。在酸性较强的抛光液中, 过氧化氢的氧化性强, 抛光液会很快与衬底反应, 在衬底表面生成氧化物。此时摩擦去除的速率小于氧化物生成的速率, 所以经过 CMP 后, 虽然能将机械抛光残留下的划痕去除, 但显微图像同时呈现出腐蚀沟壑的形貌(见图 3(a))。当抛光液 pH 值小于 3.5

时, 衬底表面起伏较大, 并且有明显连续的线型及点型腐蚀沟壑。结合图 2 的结果, 此时的 MRR 较快。这说明在酸性条件下材料去除主要由化学作用主导。由于物理摩擦作用较慢, 无法及时去除氧化反应的生成物, 所以形成类似化学腐蚀的形貌, 加工效果并不能满足之后外延工艺的需求。在 pH 值介于 3.5 和 4 之间时, 衬底表面的腐蚀程度较 $\text{pH}=3$ 时有所改善, 但依然有清晰可见的点状腐蚀(见图 3(b))。在抛光过程中, 随着腐蚀加剧形成腐蚀坑。前两种情况形成的腐蚀缺陷难以去除, 需重新进行机械抛光。将 pH 值增大到 4~5 时, 能隐约看到腐蚀坑(见图 3(c))。随着酸性减弱, 图 3(d)和图 3(e)所示分别为抛光液 pH 值为 5~5.5 和 5.5~6.5 时衬底抛光后的表面。此时, 抛光工艺中化学作用与物理作用相平衡, 去除了机械抛光工艺中产生的划痕和损伤层, 形成了超光滑表面。图 3(f)所示是 $\text{pH} > 7$ 时抛光后的显微形貌, 此时的 MRR 较酸性条件下有明显的下降。由于衬底表面划痕的宽度远大于二氧化硅溶胶中磨粒的粒径(约 100 nm), CMP 抛光工艺不能将上一步机械抛光产生的划痕及损伤层去除掉。因此, pH 值过大或者过小都会对衬底的表面质量产生负面影响, 均不能满足外延工艺的需求。

当调节 pH 值至 5~6 时, 抛光液和衬底表面的化学氧化速率与机械去除速率相平衡。在 MRR 相对较快的情况下, 它们分别约为 400 nm/min 和 460 nm/min。此时获得的衬底表面质量较好, 粗糙度 R_a 分别为 0.30 nm 和 0.48 nm(见图 4)。

2.2 磨料浓度对 CMP 工艺的影响

使用二氧化硅溶胶抛光液与助剂比例分别为 3:1、2:1 和 1:1 的抛光液对碲锌镉衬底进行抛光。MRR 随磨料占比的变化曲线如图 5 所示。可以看出, MRR 随着磨料占比的增加而增加, 尤其是二者之比从 1:1 增加到 2:1 时, 这种增加的效果十分明显, 即从 153.3 nm/min 增加到 403.3 nm/min。

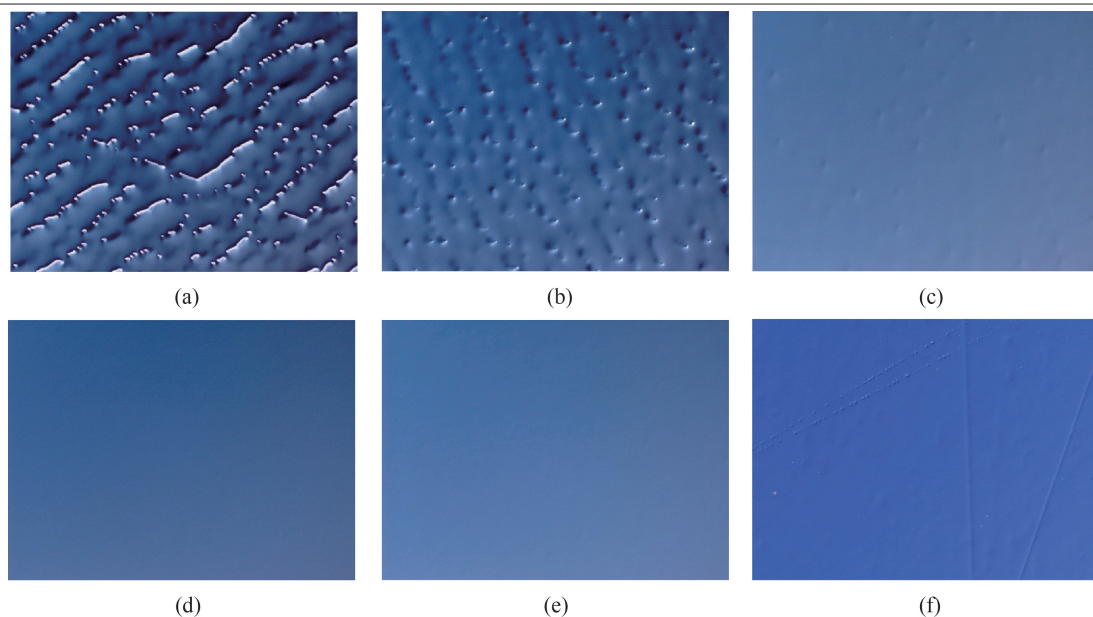


图 3 不同 pH 值下碲锌镉衬底 CMP 后的表面照片：(a) $\text{pH} < 3.5$ ；(b) $3.5 < \text{pH} < 4.0$ ；(c) $4.0 < \text{pH} < 5.0$ ；(d) $5.0 < \text{pH} < 5.5$ ；(e) $5.5 < \text{pH} < 6.0$ ；(f) $\text{pH} > 7.0$

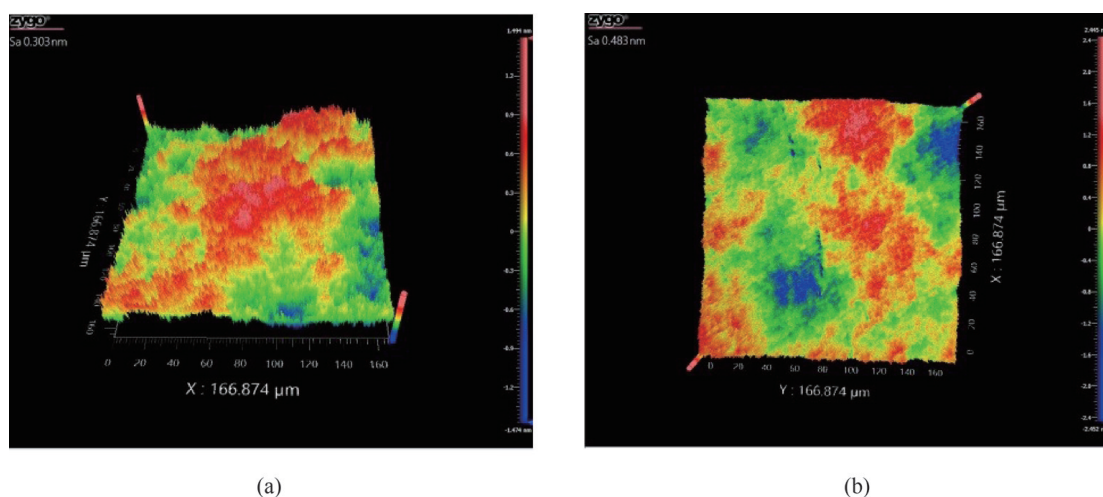


图 4 粗糙度测试图：(a) $5.0 < \text{pH} < 5.5$ ；(b) $5.5 < \text{pH} < 6.0$

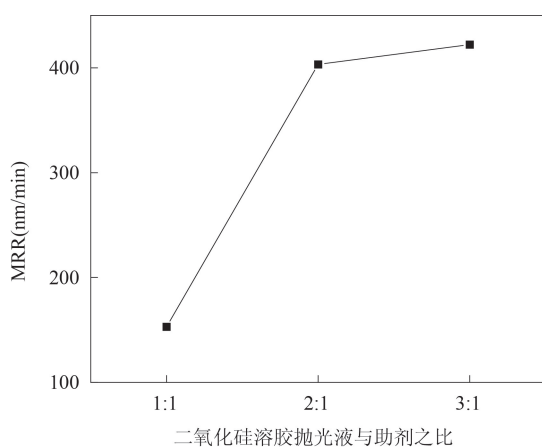


图 5 MRR 随二氧化硅磨料浓度的变化曲线

然后，在显微镜下观察衬底表面。在磨料浓度低的抛光液中，衬底表面会在局部呈现出点状腐蚀印(见图 6(a))。随着磨料占比增加，腐蚀痕迹消失(见图 3(d)与图 6(b))。通过观察显微图像发现，当二氧化硅溶胶抛光液与助剂的比例为 2:1 和 3:1 时，均能获得光滑平坦的表面。

磨料的物理摩擦与施加的抛光压力、磨料浓度密切相关。抛光压力一定但磨料浓度较小时，磨料与碲锌镉衬底的摩擦接触不能完全去除掉抛光过程中生成的氧化产物。随着磨料浓

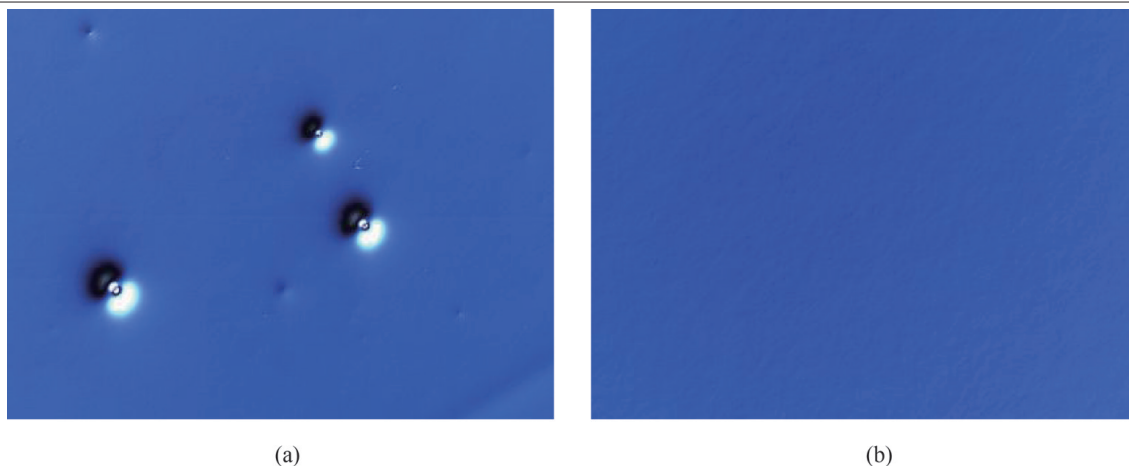


图 6 不同磨料浓度下碲锌镉衬底 CMP 后的表面照片: (a)二氧化硅溶胶抛光液与助剂的比例为 1:1; (b)二氧化硅溶胶抛光液与助剂的比例为 3:1

度增加, 磨料与碲锌镉衬底表面的有效接触增加, 机械去除作用也就增大了。这样的话, 抛光中衬底表面的氧化产物就能够被及时去除掉。在化学与物理的共同作用下, MRR 有了明显的提高。继续增加抛光液中的磨料浓度, 由于磨粒数量增加了, 施加在每个磨粒上的压力就减小了。每个磨粒摩擦去除能力下降, 因此整体摩擦去除能力的增强明显减缓, 说明此时抛光液中磨料的摩擦作用接近饱和, 再增加磨料浓度对 MRR 的影响较小。

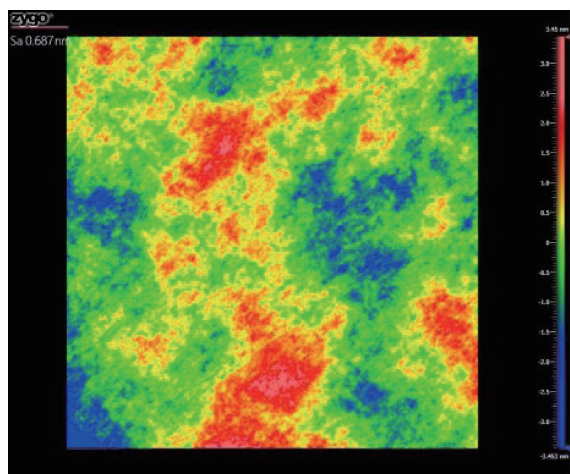


图 7 抛光后衬底的粗糙度测试图(二氧化硅溶胶抛光液与助剂的比例为 3:1)

在粗糙度测试中发现, 磨料浓度大的抛光液会使衬底表面的粗糙度增大。如图 7 所示, 经过该抛光液抛光后, 衬底粗糙度 R_a 为 0.687 nm, 较磨料与助剂之比为 2:1 时明显增加。

3 结束语

采用 5%过氧化氢和二氧化硅溶胶为主体的 CMP 液对碲锌镉晶体进行抛光, MRR 整体上随着 pH 值的升高而下降。当 pH 值小于 3.3 时, MRR 最高(约为 690 nm/min), 但是衬底表面会伴随着明显的腐蚀沟壑。当 pH 值大于 7 时, MRR 最低(约为 200 nm/min)。只有将抛光液 pH 值调整到 5~6 时, 抛光过程中的化学氧化作用与物理去除作用才达到相对平衡, 获得了超光滑的表面。MRR 可达到 400 nm/min 左右, 表面粗糙度最优为 0.30 nm。此外, MRR 随着磨料浓度的增加而增加, 衬底表面从过腐蚀的状态变到光滑平坦的状态。在达到一定浓度后, 磨料机械作用的增加速率减缓, 且衬底表面粗糙度会增大。由于碲锌镉晶体用作碲镉汞外延生长衬底时的表面质量要求很高, 在以后的研究中可以进一步探索调节 pH 值所用酸的种类以及抛光垫材质、硬度等对 CMP 工艺的影响。

参考文献

- [1] Reddy M, Peterson J M, Vang T, et al. Molecular Beam Epitaxy Growth of HgCdTe on Large-Area Si and CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, **40**(8): 1706-1716.
- [2] Herzog A H, Walsh R J. Process for polishing semiconductor materials: US3170273A [P].

- 1965-02-23.
- [3] Lin Z C, Huang W S, Tsai J S. A study of material removal amount of sapphire wafer in application of chemical mechanical polishing with different polishing pads [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2012, **26**(8): 2353-2364.
- [4] Zhu H, Tessaroto L A, Sabia R, et al. Chemical mechanical polishing (CMP) anisotropy in sapphire [J]. *Appl Surf Sci*, 2004, **236**: 120-130.
- [5] Lai C L, Lin S H. Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**: 205-211.
- [6] 李岩, 康仁科, 高航, 等. 碲锌镉晶体高效低损伤 CMP 工艺研究 [J]. *人工晶体学报*, 2009, **38**(2): 416-421.
- [7] 张振宇, 郭东明, 康仁科, 等. 软脆功能晶体碲锌镉化学机械抛光 [J]. *机械工程学报*, 2008, **44**(12): 215-220.
- [8] 张振宇, 宋亚星, 徐朝阁. 新型环保抛光液的制备及其对软脆碲锌镉晶片的化学机械抛光 [J]. *中国机械工程*, 2014, **25**(22): 3008-3011.
- [9] 敖孟寒, 朱丽慧, 孙士文. 碲锌镉晶体化学机械抛光液的研究 [J]. *红外技术*, 2017, **39**(1): 22-26.