

文章编号: 1672-8785(2015)05-0008-04

CZT 晶体用化学机械抛光液的制备 及其性能研究

敖孟寒^{1,2} 朱丽慧¹ 孙士文² 虞慧娟²

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072;
2. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要: 化学机械抛光工艺是碲锌镉(Cadmium Zinc Telluride, CZT)晶体表面处理的关键技术之一。其中, 化学机械抛光液是影响晶片表面质量的重要因素。目前用于CZT晶片的抛光液主要是依靠进口的碱性抛光液, 这严重制约了我国CZT晶体研究的发展。采用硅溶胶和次氯酸钠(NaClO)溶液作为主要原料, 制备了碱性化学机械抛光液。然后采用该抛光液对CZT晶片表面进行了化学机械抛光, 并对抛光表面进行了表征。实验结果表明, 抛光后晶片表面的粗糙度小于2 nm, 因此采用硅溶胶-次氯酸钠碱性抛光液可制备出高质量的CZT抛光表面。

关键词: 化学机械抛光; CZT; 粗糙度

中图分类号: TN308 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2015.05.002

Research on Chemical-mechanical Planarization Slurry of CdZnTe

AO Meng-han^{1,2}, ZHU Li-hui¹, SUN Shi-wen², YU Hui-xian²

(1. School of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
2. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Chinese Academy
of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Chemical-mechanical polishing is one of the key surface treatment processes for CdZnTe crystal. The chemical-mechanical slurry is an important factor affecting the surface quality of CdZnTe wafers. At present, most of the polishing slurry for CdZnTe wafers in our country is imported from foreign countries. This has greatly hampered the development of CdZnTe crystals of our country. In this paper, the alkaline chemical-mechanical slurry is prepared by using silica solution and NaClO as the main raw materials. Then, the slurry is used to polish the surface of CdZnTe wafers. The characterization result shows that the polished surface has its roughness less than 2 nm and the slurry can be used to treat the surface of CdZnTe wafers with high quality.

Key words: chemical-mechanical polishing; CZT; roughness

收稿日期: 2015-04-22

基金项目: 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室开放基金项目

作者简介: 敖孟寒(1990-), 女, 贵州人, 硕士研究生, 主要从事CZT表面处理研究。E-mail: 13651818246@163.com

0 引言

CZT 晶体是外延生长碲镉汞薄膜的首选衬底材料，也是制备核辐射探测器的理想半导体材料。CZT 晶片表面的损伤层、划痕等缺陷会严重影响外延材料的质量和核辐射探测器的性能，因此，获得高质量的 CZT 抛光表面显得尤为重要^[1-3]。

抛光液是影响 CZT 抛光表面质量的重要因素之一^[4]。CZT 的化学机械抛光液是由能与 CZT 晶片发生化学反应的氧化剂与具有机械作用的微粒有机结合在一起的综合体，它兼具化学抛光与机械抛光的优点，使化学作用与机械作用在 CZT 表面处理中得到充分发挥。

目前，全球主要的 CZT 磨抛机供应商——英国 Logitech 公司提供的磨抛液是碱性抛光液。但是关于 CZT 晶体碱性化学机械抛光液的文献报道却很少，相关研究主要集中在酸性抛光液上。Tomashik Z F 等人^[5] 利用由双氧水、溴化氢、硝酸、柠檬酸和乳酸等配制成的酸性抛光液对 CZT 晶片进行了化学机械抛光实验。结果表明，基于硝酸、溴化氢和乳酸配制的抛光液的磨抛速率较高，但是抛光后 CZT 晶片的表面粗糙度均大于 6 nm。李岩等人^[3] 使用双氧水、溴水和硝酸等制备了抛光液。结果表明，利用将硝酸作为氧化剂配制而成的抛光液得到的抛光表面最好，其粗糙度为 0.67 nm，但是化学机械抛光所需的时间为 15 min，而硝酸本身具有强烈的腐蚀性和不稳定性，对环境及实验人员都有极大的危害。张振宇等人^[6-8] 使用由盐酸等制备的抛光液对 CZT 进行了化学机械抛光。他们得到的晶片表面质量比经化学腐蚀得到的更好，其粗糙度为 2~3 nm。他们近期使用由质量分数为 50% 的硅溶胶和质量分数为 30% 的双氧水按 5:3 体积比配制成的抛光液对 CZT 的化学机械抛光性能进行了研究。结果表明，CZT 抛光表面的粗糙度可达到 0.568 nm。该研究采用桔子汁作为 pH 调节剂，化学机械抛光时间长达 30 min。

酸性抛光液的腐蚀性大，很容易在晶片表面留下腐蚀沟，同时酸性抛光液也会使 CZT 晶片表面呈现富碲的状态。与酸性抛光液相比，碱性抛光液的腐蚀性较弱，选择性强，因此更适合 CZT 等材料的表面处理^[9]。

目前国内的 CZT 晶体抛光设备以及抛光液等都从国外进口，价格昂贵，使得 CZT 晶体的生产成本进一步升高。因此，有必要深入理解 CZT 衬底的磨抛机理，寻求合理工艺，自主研发磨抛液配方，提高衬底加工的质量、效率以及可靠性。由于次氯酸盐无论在酸性条件下还是在碱性条件下都具有强氧化性，本文使用次氯酸钠作为氧化剂；硅溶胶是半导体领域使用比较多的抛光液之一，其粒径小，不易造成被加工表面划伤，更有利于得到超光滑的抛光表面，因此本文选择硅溶胶作为研磨剂来制备硅溶胶-次氯酸钠体系化学机械抛光液，并研究该抛光液的化学机械抛光性能。

1 化学机械抛光液的配制

硅溶胶是半导体行业使用较为广泛的抛光液，其粒径较小，能有效提高工件抛光表面的质量。次氯酸钠无论在酸性条件下还是在碱性条件下都具有强氧化性，可作为配制碱性抛光液的氧化剂。当将次氯酸钠与硅溶胶直接混合时会很快发生反应而产生凝胶，致使抛光液失去抛光作用。但是在将次氯酸钠的 pH 值调至 8~9 时，可以减缓硅溶胶与次氯酸钠的反应速度，从而配制成硅溶胶-次氯酸钠抛光液；当抛光液中硅溶胶与次氯酸钠的比例超过 10:1 时，随着次氯酸钠量的增加，硅溶胶与次氯酸钠也会产生凝胶现象。因此，在配制化学机械抛光液时，需要调节好次氯酸钠的 pH 值以及硅溶胶与次氯酸钠的比例。

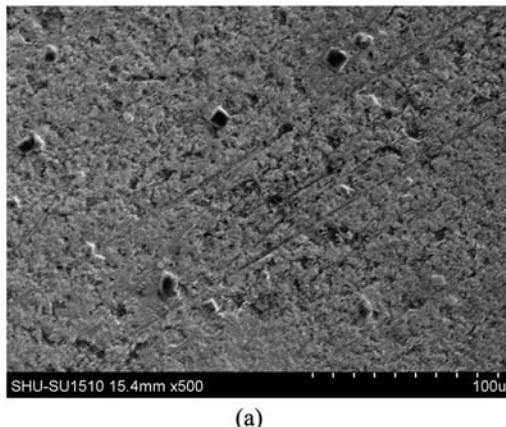
本文所用硅溶胶的质量分数为 40%，pH 值为 9~10，粒径约为 0.1 μm；次氯酸钠的 pH 值约为 12，活性氯不少于 5.2%；纯乙酸的 pH 值约为 0。在容量为 1000 mL 的烧杯中准备 800 mL 硅溶胶溶液。在容量为 250 mL 的烧杯中准备 150 mL 次氯酸钠溶液，在容量为 50 mL 的烧杯中准备 20 mL 乙酸。

测量次氯酸钠的 pH 值。采用滴管在次氯酸钠中加入乙酸，并采用 pH 计测量次氯酸钠的 pH 值，直至次氯酸钠溶液的 pH 值达到 8.0 为止。将硅溶胶与次氯酸钠按 10 : 1 的比例混合，即在 800 mL 硅溶胶中加入 80 mL 次氯酸钠，最终配制成硅溶胶 - 次氯酸钠化学机械抛光液。

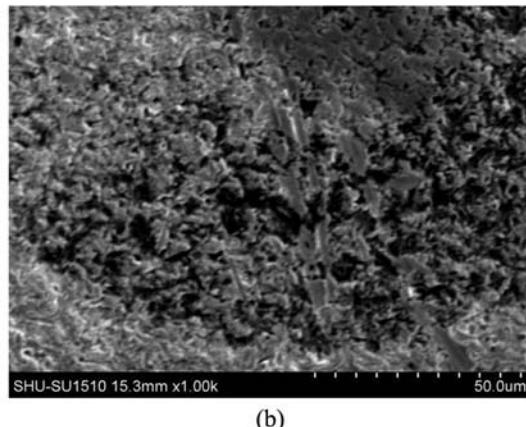
2 粗磨与化学机械抛光实验

本文采用 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 晶片样品，其尺寸为 20 mm × 20 mm × 1 mm；然后用石蜡将 CZT 晶片粘在 3 in 的圆形玻璃盘上。利用英国 Logitech 公司生产的 PM5 型磨抛机和粒径为 3 μm 的氧化铝悬浮液研磨晶片。为了研究硅溶胶 - 次氯酸钠抛光液对 CZT 晶片的化学作用，我们将粗磨后的晶片放在抛光液中浸泡 5 min；然后在 PM5 型精密抛光机上用硅溶胶 - 次氯酸钠抛光液对 CZT 晶片进行化学机械抛光，抛光时间为 5 min，抛光转速为 50 r/min，抛光液流量为 10 ml/min；抛光结束后，利用去离子水洗净晶片并用氮气将其吹干。

采用 Olympus-STM6 型光学显微镜对化学机械抛光前后的晶片表面质量进行观察，采用 Hitachi SU-1500 型扫描电子显微镜对抛光液浸泡前后的 CZT 表面进行观察，采用 Zygo-GPI-XP/D 型激光干涉仪测试晶片表面的平整度 (PV 值)，最后采用 MultiMode 8 型原子力显微镜测试晶片的表面粗糙度 R_a 。



(a)



(b)

图 2 经抛光液浸泡后的晶片表面

3 结果

经氧化铝粗磨后，CZT 晶片表面无嵌入颗粒，材料分布均匀致密，其形态见图 1。在单独用硅溶胶对粗磨后的 CZT 晶片进行抛光时，发现去除速率很慢，晶片厚度基本不变。

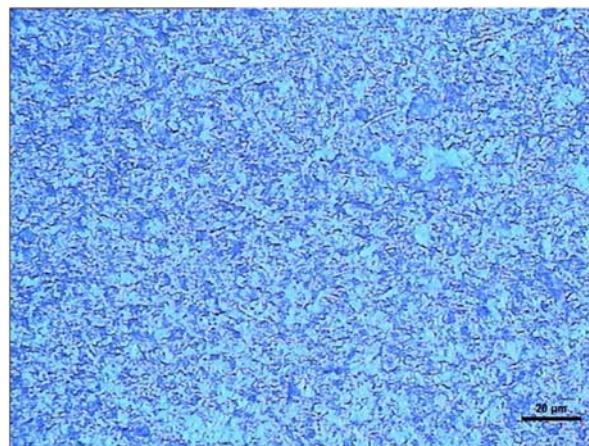


图 1 粗磨后 CZT 晶片表面的光学照片

在硅溶胶中加入次氯酸钠时，将 CZT 晶片在抛光液中浸泡一段时间，可以观察到晶片表面上会出现很多小孔。这些小孔分布在晶片表面上，但是分布得并不均匀，有些地方孔洞较多，而有些地方则孔洞较少（见图 2(a)）。在将晶片进行局部放大时，在晶片表面上能更加清晰地看到一层疏松多孔的物质（见图 2(b)），说明次氯酸钠对 CZT 晶片表面产生了化学腐蚀作用。

当使用由硅溶胶 - 次氯酸钠配制的化学机



图 3 经硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光后的晶片表面的光学照片

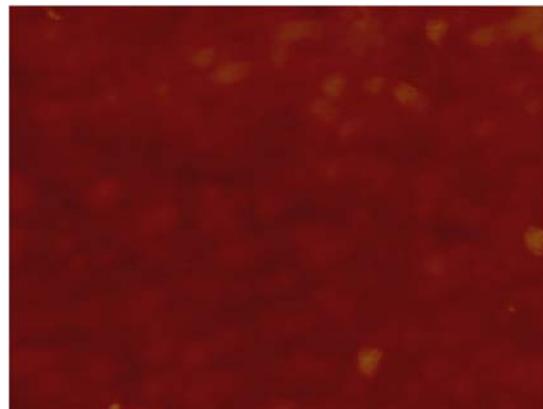


图 4 经硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光后的 CZT 晶片的原子力显微图 ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)

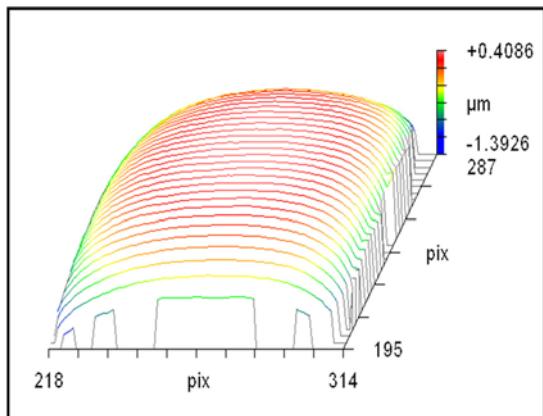


图 5 经硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光后的晶片表面的形貌图

械抛光液对粗磨后的 CZT 晶片进行抛光时, 晶片厚度减小, 且晶片表面上的粗糙层被去除, 最终得到超光滑的晶片抛光表面。图 3 为抛光后晶片表面的显微图。图 4 为经过硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光之后的 CZT 晶片的原子力显微图, 此时晶片表面的粗糙度为 1.38 nm 。

当采用激光干涉仪对 CZT 抛光表面进行观察时, 发现晶片表面的形貌为四边低、中间高的“馒头状”。最高处与最低处的差值, 即 PV 值为 $1.801 \mu\text{m}$ 。图 5 为 CZT 晶片表面经抛光后的形貌图。

4 讨论

CZT 晶体的化学机械抛光过程主要包括两个过程: 一是 CZT 晶片表面与抛光液之间产生化学作用, 主要体现为硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光液中的次氯酸钠与 CZT 晶片表面发生

化学反应。在 CdZnTe 晶体中, Zn 和 Cd 同为第二副族, 在晶体中均呈现 +2 价; Te 为第六主族元素, 主要呈现 -2 价。当 NaClO 与 CZT 晶片表面接触时, 具有强氧化性的 NaClO 与 -2 价的 Te 发生反应, 生成 Te 单质; 在 NaClO 充足的情况下, Te 原子又会生成更高价的产物, 从而降低晶片表面的硬度, 即为抛光过程中的化学作用。另一个过程则是在抛光磨头所提供的压力作用下, 硅溶胶 – 次氯酸钠抛光液中的硅溶胶粒子在剪切力的作用下将 CZT 晶片表面上疏松多孔的物质带走, 使晶片裸露出新的表面。该表面然后与抛光液发生化学反应, 其产物又被硅溶胶粒子带走。如此重复, 便可得到表面光滑的 CZT 抛光表面。

在本文实验中, CZT 晶片的抛光时间为 5 min, 得到的晶片表面光滑, 大大缩短了 CZT 晶片的化学机械抛光时间, 为 CZT 抛光液的国产化提供了一定的参考依据。其次, 用于配制抛光液的原料为硅溶胶、次氯酸钠和乙酸, 其生产工艺成熟, 价格低廉, 容易获得, 且配制成的化学机械抛光液成本低。再者, 硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光液配制方便, 有望用于 CZT 的表面处理及生产。

5 结论

(1) 通过使用硅溶胶 – 次氯酸钠化学机械抛光液, 晶片表面的粗糙度可达到 1.38 nm 。

(下转第 20 页)