

不同腐蚀时间对 CZT(211)B 衬底的影响分析

吴亮亮,王经纬,高达,王丛,刘铭,周立庆
(华北光电技术研究所,北京 100015)

摘要:主要分析了不同溴甲醇(溴体积比为 0.05%)腐蚀时间对 CZT(211)B 衬底表面粗糙度、总厚度偏差、红外透过率、Zn 值以及 X 射线衍射半峰宽(FWHM)的影响。研究发现即使使用溴体积比 0.05% 的溴甲醇溶液腐蚀 5 s,衬底表面粗糙度都会由 0.5 nm 增加至 1.5 nm 以上。随着腐蚀时间的增加 CZT(211)B 衬底总厚度偏差逐渐增加。使用溴甲醇作为抛光液的两个样品的 Zn 值明显低于使用氨水作为抛光液的样品,同时该两样品的 X 射线衍射半峰宽和红外透过率随腐蚀时间的变化趋势一致,但不同于使用氨水作为抛光液的样品,说明不同的抛光液影响 CZT(211)B 衬底表面 Zn 值以及表面损伤层等表面状态。

关键词:碲锌镉;溴甲醇;表面粗糙度;总厚度偏差

中图分类号:TN213 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2018.10.013

Analysis of etching time influence on CZT (211) B substrate

WU Liang-liang, WANG Jing-wei, GAO Da, WANG Cong, LIU Ming, ZHOU Li-qing
(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract: The influence of etching time (bromomethanol, bromine volume ratio of 0.05%) on the surface roughness, total thickness variation, infrared transmittance, Zn value and half width at half maxima of X ray diffraction (FWHM) of CZT (211) B substrate were analyzed, in the paper. It was found that the surface roughness of the substrate increased from 0.5 nm to 1.5 nm even if the bromine methanol solution, which bromine volume ratio is 0.05%, was used for 5 seconds. With the increase of etching time, the total thickness deviation (TTV) of CZT (211) B substrate gradually increases. The Zn value of two samples using bromomethanol as the polishing solution was significantly lower than that using ammonia as the polishing solution. Meanwhile, the FWHM and infrared transmittance of the two samples were consistent with variation trend of etching time, but different from that using ammonia as the polishing solution. It is indicated that different polishing solution affect the surface state of CZT (211) B substrate, such as Zn value and surface damage layer.

Key words: CdZnTe; bromomethanol; surface roughness; TTV

1 引言

碲锌镉 CdZnTe(211)B 衬底常用于分子束外延 HgCdTe 材料。对于外延生长,其衬底的性能在一定

程度上决定了 HgCdTe 外延材料的质量^[1]。碲锌镉 (CdZnTe, CZT) 材料和 HgCdTe 材料具有相同的闪锌矿晶体结构,通过调整锌组分($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 中 x

作者简介:吴亮亮(1986-),男,博士,高级工程师,主要从事红外材料分子束外延技术方面的研究。E-mail: wlldxxx@163.com

收稿日期:2017-11-12

≈ 0.04),两者之间能在晶格上实现完全匹配,实现准同质外延,外延生长晶格失配小;其禁带宽度大于红外波段的光子能量,对红外光完全透明,可实现背入射,为混合集成创造条件;它与 HgCdTe 材料化学相容、热膨胀系数相近,使得由 CZT 衬底上外延生长 HgCdTe 材料制备的红外探测器的抗热循环能力强^[2]。

正是由于 CZT 的上述优点,使得 CZT 材料在 HgCdTe 材料外延生长刚开始就被选为衬底材料,至今仍是制备高性能 HgCdTe 红外焦平面阵列(Infrared Focal Plane Arrays,IR FPAs)探测器不可或缺的衬底材料,特别是对于中长波双色、雪崩型、高温工作型和甚长波等新一代 HgCdTe 红外焦平面阵列^[3]。

但是由于在碲锌镉衬底在制备过程中需要经过切磨抛等过程,所以在衬底表面存在损伤层、氧化层和沾污等情况,如果采用溴甲醇($\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$)作为抛光液,衬底表面还会存在富 Te 层,所以碲锌镉衬底很难做到即开即用(Epi-Ready)。正是由于上述问题,使得衬底在正式生长 HgCdTe 之前必须经过湿化学处理。

CZT(211)B 衬底湿化学处理的关键在于衬底腐蚀过程,腐蚀的目的是为了去除抛光过程中表面残留的损伤层以及氧化层和沾污等^[4]。但衬底在腐蚀过程中也会因为腐蚀速率不均等影响衬底表面粗糙度以及总厚度偏差等。CZT(211)B 衬底上分子束外延高质量的 HgCdTe 外延层,一般要求表面粗糙度低于 1nm。同时为了保证后续器件工艺质量,一般要求衬底总厚度偏差越小越好。

本文对三片不同抛光方法得到的 CZT(211)B 衬底使用 $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 腐蚀液进行衬底腐蚀, Br_2 与 CH_3OH 的体积比为 0.05%,研究不同腐蚀时间对衬底表面粗糙度、总厚度偏差、红外透过率、Zn 值以及 X 射线衍射半峰宽(FWHM)的影响。

2 实验

实验的三个样品抛光方法及湿化学腐蚀液如表 1 所示。CZT(211)B 衬底的三个样品选用同一根碲锌镉晶锭,切割、研磨和抛光时间和工艺一致。三个样品均经过机械化学抛光。A 样品保持机械化学抛光的表面状态;B 样品再采用溴甲醇抛光液进行化

学抛光;而 C 样品采用氨水抛光液进行化学抛光。所以决定 A、B、C 三个样品表面状态的抛光方法分别是采用溴甲醇抛光液的机械化学抛光、采用溴甲醇抛光液的化学抛光以及采用溴甲醇抛光液的化学抛光。

获得抛光衬底之后,对衬底样品进行湿化学处理,首先脱脂、除油污,一般使用加热的三氯乙烯(trichloroethylene)浸泡一定时间(30 min)或者利用丙酮和乙醇漂洗(rinse)。

再进行衬底腐蚀过程,一般使用溴(0.05%~2%)甲醇溶液、HBr 基溶液或者 I_2 基溶液腐蚀一定时间,去除表面一定厚度的碲锌镉材料。由于磨抛过程而形成的表面损伤层厚度不一,所以即使使用相同浓度的溶液,不同厂家的衬底腐蚀时间不一。腐蚀液种类以及浓度的选择至关重要,因为它会决定湿化学处理之后损伤层是否去除完全、是否形成富 Te 层等问题。三个样品使用的湿化学腐蚀液都为溴甲醇溶液,溴与甲醇的体积比为 0.05%。

最后漂洗、吹干。一般采用两次甲醇漂洗之后冲洗,去除残留的溴等物质;然后利用去离子水冲洗,去除残留的甲醇等有机物残留,之后用氮气吹干衬底。

表 1 实验样品抛光方法及湿化学腐蚀液

Tab. 1 The polishing methods and etching solutions of samples

样品	最终抛光方法	化学抛光液	湿化学腐蚀液	腐蚀液溴体积比/%
A	机械化学抛光 CMP	溴甲醇	溴甲醇	0.05
B	化学抛光 CP	溴甲醇	溴甲醇	0.05
C	化学抛光 CP	氨水	溴甲醇	0.05

本文采用原子力显微镜(Atomic Force Microscope,AFM)测量样品五个位置的方均根(Root Mean Square,RMS)粗糙度,然后取平均值。采用白光干涉仪测量样品总厚度偏差(Total Thickness Variation,TTV),总厚度偏差是指样品的最大厚度值与最小厚度值之差,它影响到外延材料的 TTV,进而影响后续器件光刻工艺中的全面对焦,同时影响倒装焊工艺中 In 柱与读出电路互联。采用室温光荧光(Photoluminescence,PL)测量样品的禁带宽度,进而

得出 CZT(211)B 衬底的 Zn 值,测量样品均匀分布的 108 个位置,然后取平均值。采用高分辨 X 射线衍射仪测量样品的双晶衍射半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM),测量样品均匀分布的 6 点位置,取平均值。采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)测量样品的红外透射率。

3 结果与讨论

作为分子束外延 HgCdTe 材料的 CZT(211)B 衬底,其表面粗糙度直接影响 HgCdTe 外延材料的质量。一般要求分子束外延 HgCdTe 的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度低于 1 nm。所以我们首先研究衬底表面粗糙度与腐蚀时间之间的关系,如图 1 所示。图 2 所示为样品 B 的不同腐蚀时间的 AFM 图。如图 1 所示,三个样品在未腐蚀之前的表面粗糙度都在 0.5 nm 左右,腐蚀 5 s 以上时,衬底表面粗糙度急剧增大,达到 1.5 nm 以上,已经超过分子束外延 HgCdTe 对 CZT(211)B 衬底表面粗糙度 1 nm 以下的要求,将不适合分子束外延 HgCdTe。同时发现腐蚀 40 s 时样品 A 和 B 表面粗糙度急剧增加,而样品 C 表面粗糙度相对增加较小,这可能与样品 C 与样品 A 与 B 所用抛光液不同有关。

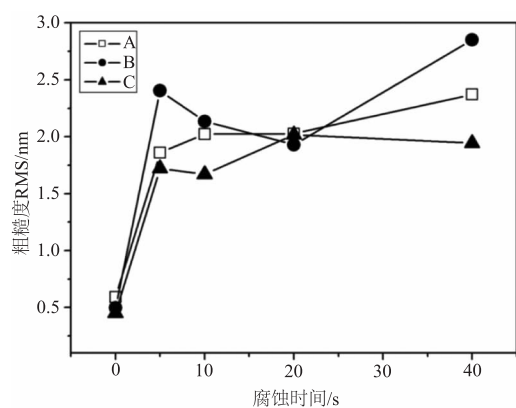


图1 CZT(211)B 衬底表面粗糙度与腐蚀时间之间的关系

Fig. 1 The relationship between RMS of CZT(211)B substrate and etching time

由于反射式高能电子衍射(RHEED)也能反映 CZT(211)B 衬底表面粗糙度的大小^[5]。所以我们还研究了 CZT(211)B 衬底不同腐蚀时间的 RHEED 衍射图样,如图 3 所示。未腐蚀的 CZT(211)B 衬底的 RHEED 图样亮度暗,但可看出有典型的 CZT(211)B 衬底的短条衍射图样,图中用黑色线条在

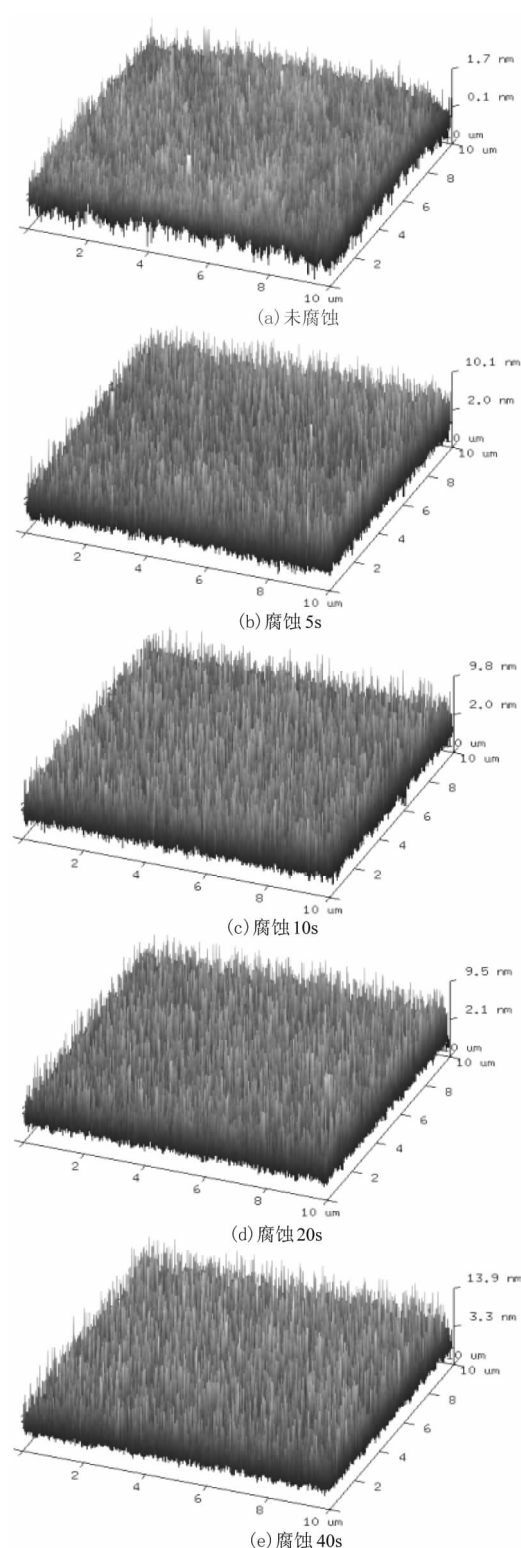


图2 样品 B 的不同腐蚀时间的 AFM 图

Fig. 2 The AFM image of different etching times of sample B

原有衍射图样附近标示出。未腐蚀的衬底衍射图样不清晰的原因很可能是表面有较厚的氧化层。腐蚀 2 s 的 CZT(211)B 衬底的 RHEED 衍射图样明显看出条纹向圆点变化,亮度也增强。当腐蚀时间达到

5 s 或者 20 s 时, CZT(211)B 衬底的 RHEED 衍射图样变成高亮的圆点衍射图样。

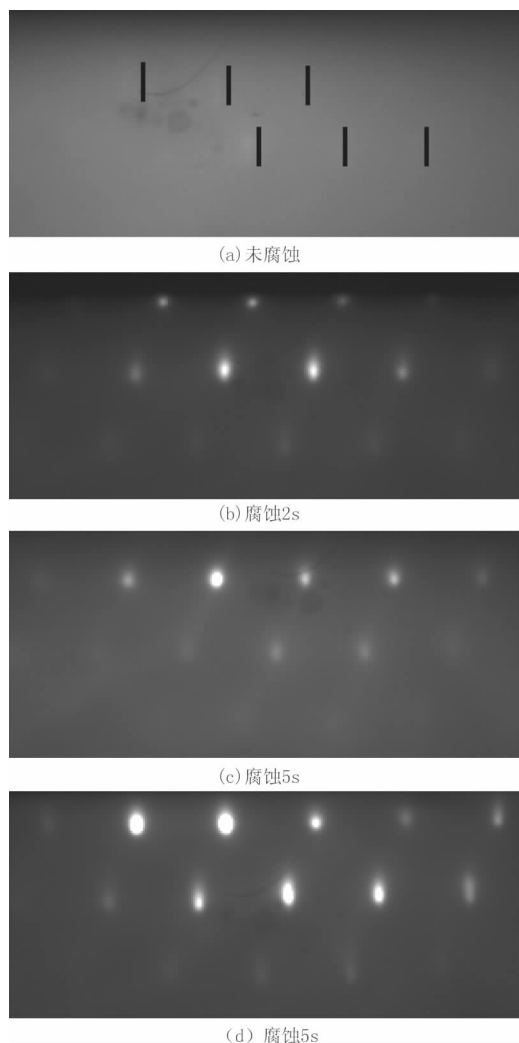


图3 CZT(211)B 衬底不同腐蚀时间的 RHEED 衍射图

Fig. 3 The RHEED pattern of different etching times of CZT(211)B substrate

综上所述,溴甲醇腐蚀对 CZT(211)B 衬底表面粗糙度有很大影响,即使使用溴体积比 0.05% 的溴甲醇溶液腐蚀 5 s,衬底表面粗糙度都会由 0.5 nm 增加至 1.5 nm 以上,而一般要求分子束外延 HgCdTe 的 CZT(211)B 衬底表面粗糙度低于 1 nm,所以为了保证 CZT(211)B 衬底表面粗糙度低于 1 nm,可采用更低溴体积比的溴甲醇腐蚀更短的时间或者研究开发其他腐蚀液。

由于衬底在腐蚀过程中存在不同区域腐蚀速率不同,所以需要研究不同腐蚀时间对 CZT(211)B 衬底总厚度偏差的影响。图 4 所示为 CZT(211)B 衬底总厚度偏差与腐蚀时间之间的关系。如图 4 所示,随着腐蚀时间的增加,三个 CZT(211)B 衬底的

总厚度偏差都越来越大,特别是样品 B 的 TTV 从 1 μm 增加到 3 μm 。可能的原因是衬底存在缺陷的区域腐蚀速率比其他区域快。所以增加腐蚀时间, CZT(211)B 衬底的总厚度偏差将增大。

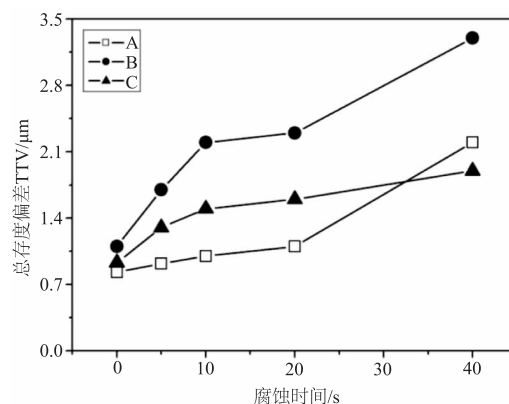


图4 CZT(211)B 衬底总厚度偏差与腐蚀时间之间的关系

Fig. 4 The relationship between TTV of CZT(211)B substrate and etching time

作为分子束外延 HgCdTe 的衬底,由于晶格匹配性要求, CZT(211)B 衬底的 Zn 值必须控制在 (0.04 ± 0.005) 范围之内。利用溴甲醇腐蚀衬底,将在衬底表面形成富碲层,将影响衬底表面的 Zn 值,从而影响 CZT(211)B 衬底表面与其上外延 HgCdTe 材料的晶格匹配性,所以需要研究 CZT(211)B 衬底 Zn 值与腐蚀时间之间的关系。图 5 所示为 CZT(211)B 衬底 Zn 值与腐蚀时间之间的关系。如图 5 所示,三个样品的 Zn 值都在 (0.04 ± 0.005) 范围之内, A 和 B 样品的 Zn 值低于 C 样品,因为 A 样品所用的机械化学抛光和 B 样品的化学抛光的抛光液都是溴甲醇,在样品的表面形成富碲层,降低表面 Zn 值,这也是 C 样品使用溴甲醇腐蚀 40 s 时其 Zn 值明显降低的原因。

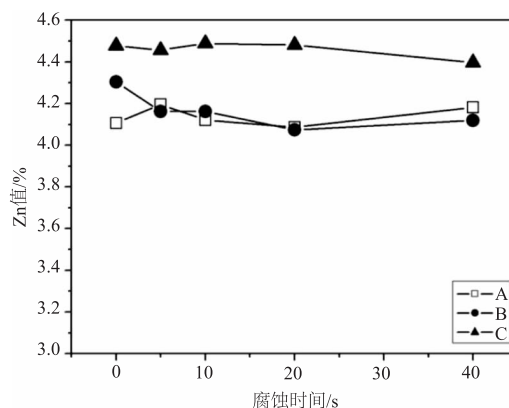


图5 CZT(211)B 衬底 Zn 值与腐蚀时间之间的关系

Fig. 5 The relationship between Zn value of CZT(211)B substrate and etching time

作为衬底材料,其晶体质量影响其上外延 HgCdTe 材料的影响,研究表明衬底表面状态影响衬底材料的 X 射线衍射半峰宽以及红外透过率^[6-7],所以需要研究 XRD 半峰宽(FWHM)以及红外透过率与腐蚀时间之间的关系。如图 6 和图 7 所示分别为 CZT(211)B 衬底 XRD 半峰宽以及红外透过率与腐蚀时间之间的关系。

如图 6 所示,三个样品的平均 FWHM 都在 17 arcsec 以下,样品 A 和 B 的 FWHM 与腐蚀时间的关系类似,都在腐蚀 5 s 时存在极大值而后降低,之后随着腐蚀时间的增加,其 FWHM 存在增加趋势。而样品 C 在腐蚀 10 s 时存在极小值,之后随着腐蚀时间的增加,其 FWHM 存在增加趋势。出现不同变化趋势的原因可能是 C 样品所用化学抛光液不同于 A、B 样品,使得表面损伤层厚度等情况不同^[6]。

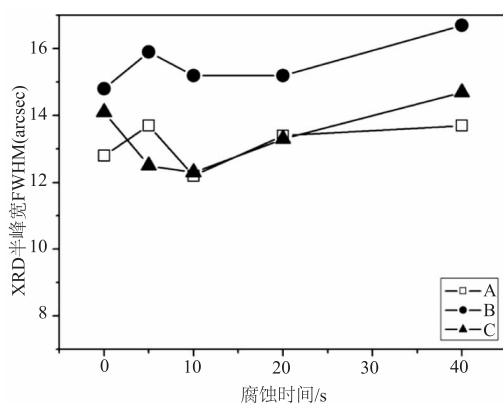


图 6 CZT(211)B 衬底 XRD 半峰宽与腐蚀时间之间的关系

Fig. 6 The relationship between FWHM of CZT(211)B substrate and etching time

如图 7 所示,三个样品的红外透过率都在 63% 以上,样品 A 和 B 的红外透过率与腐蚀时间的关系类似,都在腐蚀 5 s 时红外透过率存在极小值而后增大,之后随着腐蚀时间的增加,其红外透过率存在减小趋势。而样品 C 在腐蚀 20 s 时红外透过率存在极大值而后减小。出现不同变化趋势的原因可能是 C 样品所用化学抛光液不同于 A、B 样品,使得表面损伤层厚度等情况不同。由于腐蚀的取向性和不均匀性使得晶体表面不再平整,较长时间的腐蚀处理会使透过率略有下降^[7]。同时发现样品的 FWHM 与红外透过率存在反向关系,即 FWHM 增加时红外透过率下降,反之亦然。

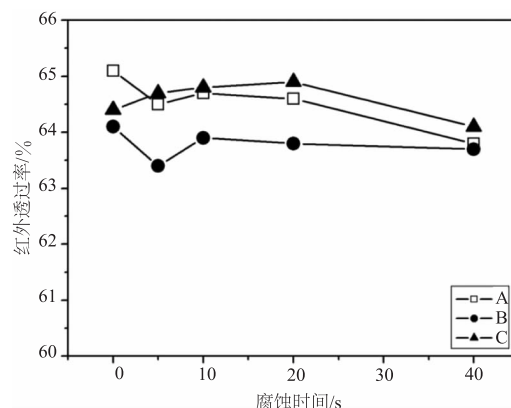


图 7 CZT(211)B 衬底红外透过率与腐蚀时间之间的关系

Fig. 7 The relationship between infrared transmittance of CZT(211)B substrate and etching time

4 结 论

本文研究了不同溴甲醇(溴体积比为 0.05%) 腐蚀时间对 CZT(211)B 衬底表面粗糙度、总厚度偏差、红外透过率、Zn 值以及 X 射线衍射半峰宽(FWHM)的影响。研究发现,即使使用溴体积比 0.05% 的溴甲醇溶液腐蚀 5 s,衬底表面粗糙度都会由 0.5 nm 增加至 1.5 nm 以上,而这将不利于外延高质量 HgCdTe 材料。同时随着溴甲醇腐蚀时间增加,CZT(211)B 衬底总厚度偏差逐渐变大。CZT(211)B 衬底 Zn 值主要由衬底体材料决定,但是使用溴甲醇抛光的 A 和 B 样品由于富碲层的影响使得 Zn 值明显低于使用氨水抛光的 C 样品。CZT(211)B 衬底的 X 射线衍射半峰宽以及红外透过率受表面损伤层及平整度影响,其随腐蚀时间的关系也和所用抛光液的种类有关,使用溴甲醇抛光的 A 和 B 样品的变化趋势相同。综上所述,为了使 CZT(211)B 衬底表面更加适合外延 HgCdTe 材料,例如粗糙度低于 1 nm,以及保持较小的总厚度偏差等,可采取减少腐蚀时间,降低溴体积比以及通过后期高温处理,以达到外延高质量 HgCdTe 的目的。

参考文献:

- [1] Triboulet, R Tromson-Carli, A. Substrate issues for the growth of mercury cadmium telluride[J]. Journal of Electronic Materials, 1993, 22(8): 827-834.
- [2] ZHOU Liqing. The status and development of substrates for HgCdTe epilayer [J]. Laser & Infrared, 2005, 35(11): 808-811. (in Chinese)

- 周立庆. 碲镉汞外延用衬底材料的现状与发展[J]. 激光与红外, 2005, 35(11): 808 – 811.
- [3] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [4] J D Benson, A B Cornfeld, M Martinka, et al. Ellipsometric analysis of CdZnTe preparation for HgCdTe MBE growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 175: 659 – 664.
- [5] Dhanaraj G. Springer handbook of crystal growth [M]. Springer-Verlag, 2010.
- [6] MO Yudong, YUE Quanling, CHEN Hua, et al. The influence of the sample treatment on CdZnTe DCRD FWHM [J]. Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition, 1998, 20: 120 – 123. (in Chinese)
- 莫玉东, 岳全龄, 陈华, 等. 样品的表面制备对碲锌镉单晶 X 射线双晶摆动半峰宽测量的影响[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 1998, 20: 120 – 123.
- [7] SUN Haiyan, SHAO Nan. Research of affect factors of CdZnTe transimission [J]. Laser & Infrared, 2005, 35(5): 348 – 351. (in Chinese)
- 孙海燕, 邵楠. 对影响碲锌镉晶片红外透过率因素的研究[J]. 激光与红外, 2005, 35(5): 348 – 351.