

文章编号: 1672-8785(2019)05-0001-09

## 从生产过程实现碲镉汞红外探测器的性能提高

孙 淳<sup>1,2,3</sup> 廖清君<sup>1,2</sup> 叶振华<sup>1,2\*</sup>

- (1. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083;
2. 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 高性能碲镉汞红外探测器需要生长高质量的外延层。由于与碲镉汞具有完美的晶格匹配, 体碲锌镉被认为是理想衬底。晶体材料在亚晶界缺失、位错密度、均匀锌分布和低微缺陷密度等方面实现非常高的性能, 对于获得优异的图像质量至关重要。法国 Sofradir 公司利用自己生长的碲锌镉晶体作为衬底, 以控制碲镉汞外延层的质量, 从而实现高性能成像。实际上, 通过掌握从原材料到焦平面阵列的整个制造链以及所有前端和后端步骤, 可以改进整个制作流程。介绍了如何将最新的工艺改进转化为探测器图像质量和可靠性的提高, 其重点是前端工艺(衬底和外延层)。首次展示了衬底微缺陷与焦平面阵列(Focal Plane Array, FPA)图像质量之间的相关性。这得益于 Sofradir 公司和法国 CEA-LETI 研究中心之间的通力合作。对每个工艺步骤进行了大量表征(例如用于衬底检查的红外显微镜观察、位错的化学显示以及外延层的 X 射线双晶摇摆曲线衍射), 由此完成了这种工艺的整体优化。在有效像元率和过噪声方面对图像质量进行了检测。最后, 除了改进流程之外, 了解每个关键步骤如何影响后续步骤并转化为最终图像质量, 实现在正确的流程步骤中对单元进行划分, 从而保证产量及产品质量。在中波红外和短波红外技术上, Sofradir 垂直整合模型的这些优点得到了体现。

**关键词:** 微观缺陷; 位错; 焦平面阵列; 有效像元率; 可靠性; 图像质量

**中图分类号:** TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2019.05.001

## Performance Improvement of Mercury Cadmium Telluride Infrared Detector from Production Process

SUN Ting<sup>1,2,3</sup>, LIAO Qing-jun<sup>1,2</sup>, YE Zhen-hua<sup>1,2\*</sup>

- (1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. CAS Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai 200083, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2019-04-17

**作者简介:** 孙淳(1994-), 男, 黑龙江绥化人, 博士生, 主要从事碲镉汞红外焦平面探测器响应光谱学方面的研究。**\*通讯作者:** E-mail: zhye@mail.sitp.ac.cn

**Abstract:** The growth of high-quality epilayers is necessary for high-performance HgCdTe infrared detectors. Due to perfect lattice match with HgCdTe, bulk CdZnTe is considered as the ideal substrate. Crystal materials should achieve very high performance in terms of subgrain boundary absence, low dislocation density, homogeneous zinc distribution, and low micro-defect density, which is essential for acquiring excellent image quality. In order to control the quality of HgCdTe epitaxial layer, Sofradir uses CdZnTe crystals grown by itself as the substrate, thereby achieving high performance imaging. In fact, the whole production process can be improved by mastering the entire manufacturing chain from raw materials to focal plane array (FPA) including all front-end and back-end steps. The method for translating the latest process improvements into detector image quality and reliability improvements with a focus on front-end processes (substrates and epitaxial layers) is introduced. Under the collaboration between Sofradir and CEA-LETI, the correlation between substrate microscopic defects and FPA image quality is firstly demonstrated. Though a large number of characterizations for each process step, including IR-microscopy for the substrate inspection, chemical revelation of dislocations and X-ray double-crystal rocking curve mappings for the epitaxial layer, the overall optimization of this process is achieved. Image quality detection in terms of effective pixel rate and excess noise is completed. Finally, in addition to improving the process, understanding how each key step affects the subsequent steps and translates them into the final image quality is helpful for sorting units in the correct process step, which serves yield and product quality. These advantages of the Sofradir's vertical integration model are demonstrated on the mid-wave infrared and short-wave infrared technologies.

**Key words:** microscopic defects; dislocations; FPA; operability; reliability; image quality

## 0 引言

由于拥有完美的碲镉汞 (HgCdTe) 技术以及最近收购的铟化镓 (InSb)、镓砷 (InGaAs) 和量子阱红外光电探测器 (Quantum Well Infrared Photodetector, QWIP) 等 III-V 族技术, 法国 Sofradir 公司已经成为面向高性能空间、军事和安全应用的制冷型红外探测器市场的全球领导者。这是他们在空间分辨率、热分辨率、暗电流、量子效率、过噪声因子和可操作性方面, 生产具有先进性能的尖端产品的过程中持续努力的结果。三十年的创新工作使其从 1967 年 SAT 公司制造出第一个 HgCdTe 红外光电元件转变为具有大规模生产  $15\ \mu\text{m}$  焦平面阵列的能力。这一成功源于两个关键因素: 第一个是与 CEA-LETI 研究中心的强大合作伙伴关系, 导致从学术环节到工业环节的有效技术转移, 从而促进了产品研发。第二个因素是 Sofradir 探测器的高性能表现, 这是本文所关注的。实际上, 只有掌握了从生长碲锌镉 (CdZnTe) 晶体到最终集成探测器杜瓦组件的所有工艺步骤 (经由介于两者之间的所有步骤, 例如碲镉汞外延层、表面处理、二极管构建、倒焊和集成), 才能实现器件的优异性能

和高可靠性。

掌握和表征所有这些步骤可以带来两个好处: 第一个是对这些过程进行整体、详细的理解, 即缺陷是如何从一个步骤转移到另一个步骤并最终影响探测器性能的。这些观察结果有助于确定我们应该关注和改进的关键流程, 以实现预期性能。显然, 并不是每个工艺步骤的目标都能够完全达到。这便使我们获得了第二个好处: 了解探测器无法实现预期性能和可靠性的步骤限制情况, 使我们能够在整个制造链中的适当时间对制造步骤进行分类。这些好处 (过程改进和分类) 如图 1 所示。

本文主要关注整个工艺链中两个非常关键的步骤, 即碲锌镉衬底和碲镉汞外延生长。实际上, 基于碲镉汞技术的高性能红外探测器需要具有低位错密度和低缺陷密度的高质量外延层。由于与碲镉汞的完美晶格匹配, 体碲锌镉被认为是碲镉汞外延的理想衬底。然而, 就亚晶界缺失、低位错密度、均匀锌分布和低微缺陷密度而言, 实现非常高的晶体质量对于最终获得优异的图像质量至关重要。事实上, 体相碲锌镉衬底中存在的第二相缺陷以及位错是影响碲镉汞外延层质量的主要因素, 若控制不



图 1 明确如何通过利用和表征每个工艺步骤促进工艺改进和制订相关的分选标准，进而提高所交付探测器的性能和可靠性<sup>[13]</sup>

力，则会产生光电性能有缺陷的像元。

在本文的第一部分中，定性和定量地展示了一些主要缺陷在制造过程中是如何从衬底延伸到外延层，并最终影响器件电光性能的；首次表征出了基板微缺陷与 FPA 图像质量之间的相关性。在第二部分中，展示了如何将与

CEA-LETI 合作实现的衬底和外延层质量的改进转化为探测器的图像质量和可靠性。最后，除了步骤改进之外，了解每个关键步骤如何影响下一个步骤，进而提高整体制造产量和质量。在中波红外和短波红外技术上，Sofradir 垂直整合模型的这些优点得以体现。

## 1 缺陷表征

### 1.1 碲锌镉微缺陷

体碲锌镉衬底中的第二相缺陷和位错是后续碲镉汞外延层质量的主要影响因素，并最终影响 FPA 图像质量。文献[1-2]成功地进行了大量努力以缩减其数量和规模。如文献[1]所示，通过采用垂直梯度冻结法控制镉分压 ( $P_{Cd}$ )，可以减小微缺陷的尺寸和面积。相关结果表明，当正确控制镉分压时，可获得直径小至几微米且均匀分布在体积中的第二相缺陷。在某些情况下，图像显示没有可观察到的微缺陷，这意味着没有尺寸大于  $1\ \mu\text{m}$  的缺陷（见图 2）。然而在某些部分仍可能存在微缺陷。因此，有必要准确地表征它们的分布、密度、大小及其对图像质量的影响。实际上，这

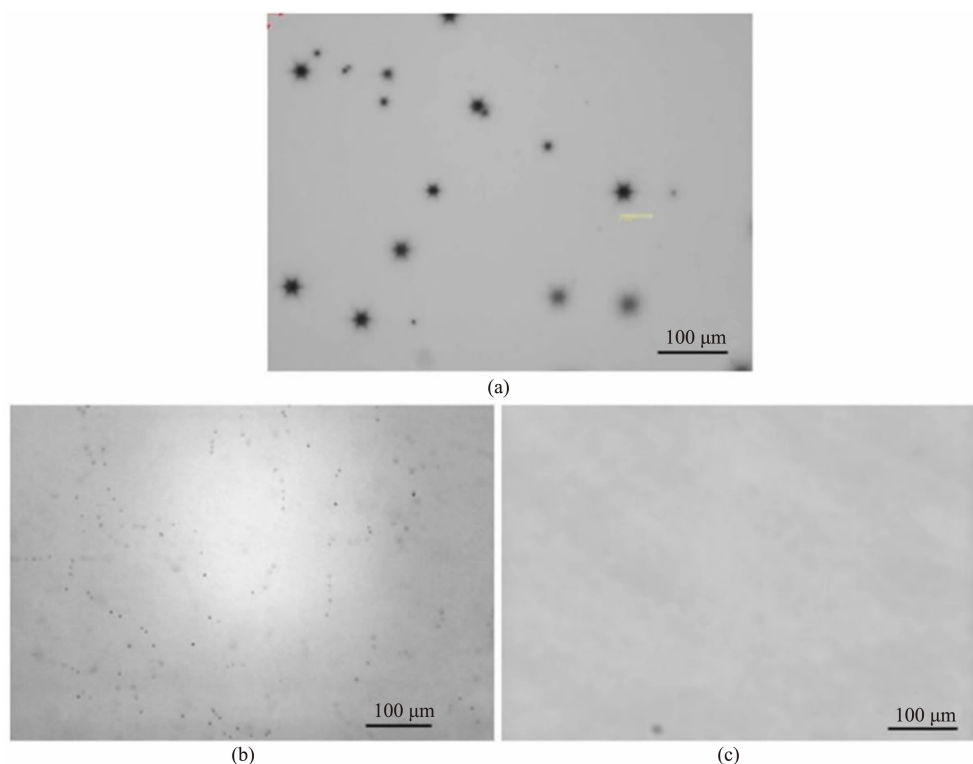


图 2 碲锌镉的红外透射显微镜图像：(a) 没有  $P_{Cd}$  分压控制；(b)~(c) 具有  $P_{Cd}$  分压控制<sup>[13]</sup>

就要求知道应该通过步骤优化达到哪个目标或者应该在衬底上设置哪个分类标准。

在这一小节中观察到一个定性的例子。它显示了衬底中存在的一些大的微观缺陷对图像质量的影响。这里使用特定工艺条件处理晶体以产生从小(几微米)到大(几百微米)的各种尺寸的微缺陷,从而评估尺寸对缺陷的影响。基于红外透射显微镜成像,通过样品的整个厚度测量一组衬底。在这些衬底上实现碲镉汞外延和技术工艺步骤以制作探测器。最后,由于微缺陷位置测量的准确性,衬底表征在空间上与最终探测器响应度相关。图 3 和图 4 所示分别为工作流程以及一个设备的相关结果<sup>[13]</sup>。可以清楚地看到,一些微缺陷严重影响最终的探测器质量,并导致产生一些大的响应团簇。另外,并非所有这些微缺陷都会导致团簇,因此需要更加深入地理解这些微观缺陷的详细特征。

## 1.2 由微缺陷引起的外延深孔

前面将衬底中的微缺陷与相应 FPA 的响应度中可见的闪元关联起来。下面将重点讨论碲镉汞衬底的微缺陷对碲镉汞外延层中微缺陷

的影响,这在文献[3]中有过报道。碲镉汞外延层(111)B取向已经使用文献[4]中描述的所谓的液相外延滑动舟技术生长。这种方法目前在工业上已经成熟,而且是迄今为止发展最快的碲镉汞技术之一,可为碲镉汞层带来整体上的低缺陷密度。这里研究的碲镉汞微缺陷与碲镉汞外延层中的缺陷之间的相关性不是 1:1 (见图 5)<sup>[13]</sup>。实际上,只有一部分碲镉汞微缺陷会导致碲镉汞外延层缺陷。这就是为什么在生产线上进行这些微缺陷的完全表征,从而应用适当的分选标准的原因。该步骤包括形态表征、尺寸测量和空间位置确定。

## 2 微缺陷的影响

### 2.1 碲镉汞中的微缺陷尺寸对外延层深孔密度的影响

如上所述,许多因素(包括尺寸和形态、衬底中的缺陷)都有可能影响外延层。这一点至关重要,因为它关系到前面描述的两个目标,即设定需要实现的目标并建立分类标准。现在量化衬底中存在的微缺陷的尺寸分布对外延层中存在的缺陷密度的影响。其量化过程如

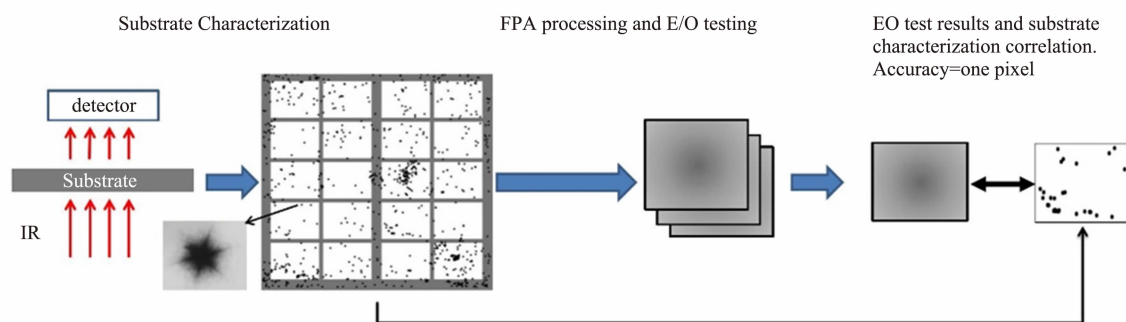


图 3 衬底微缺陷和电光(EO)测试的工作流程

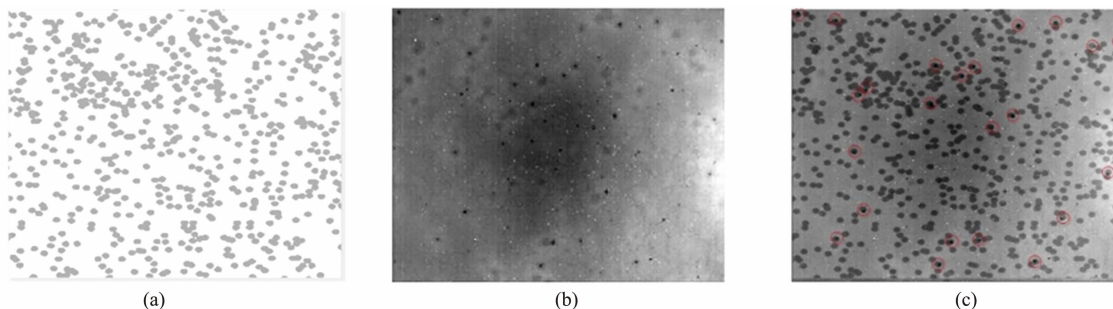


图 4 (a)对于衬底的整个厚度,在透射模式下通过 IR 成像定位微缺陷;(b)探测器最终图像的响应性;(c)在完全相同的定位处叠加两幅图像。其中,红色圆圈表示 EO 簇与 CdZnTe 中微缺陷之间的匹配



图 5 用光学显微镜观察到碲镉汞外延层中的表面缺陷与碲锌镉衬底中的表面缺陷之间的相关性。在相同区域中观察薄膜层和衬底的表面形态。其中, 红色圆圈表示衬底中的表面缺陷与碲镉汞薄膜的表面缺陷之间的相关性

下: 对于每个碲锌镉衬底, 根据尺寸对微缺陷进行分类; 然后针对每个类别, 研究外延层中的缺陷, 重点是外延层中的空穴。这是针对超过一千个衬底完成的。结果(见图 6)表明<sup>[13]</sup>, 对于较大的碲锌镉微缺陷区域, 碲镉汞空穴的密度中值越高。尽管图中不可见, 但必须注意的是, 从一个区域类到另一个区域类, 存在空穴密度的扩展。这可以通过以下事实来解释: 对于给定区域, 微观缺陷的密度和形态都会扩散, 并引起它们对空穴密度的调节。

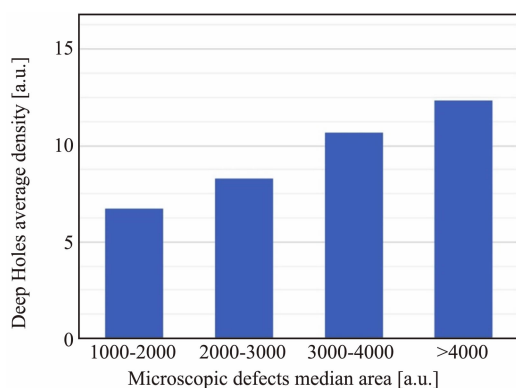


图 6 外延层中的空穴密度是微观缺陷中值区域的函数

## 2.2 微缺陷的中值面积和密度对团簇产生的影响

这是另一个示例, 展示出了衬底微缺陷的尺寸和密度对最终 FPA 的电光特性上观察

到的闪元的影响。该研究是在超过 2500 个 FPA 上进行的。考虑 FPA 的两种状态: FPA 受至少一个闪元的影响, 或者 FPA 不呈现任何闪元。根据用于构建 FPA 的基板部分中包含的碲锌镉衬底微缺陷的密度和中值面积对 FPA 进行分类。图 7 清楚地说明缺陷密度和面积对 FPA 闪元的出现起重要作用<sup>[13]</sup>。这些分析提供了微缺陷所需的目标, 以便生产 FPA 中的闪元。除了分类标准之外, 由于生长过程得到优化, 最终实现了这些目标。这些流程优化将在下一节中介绍。

## 3 优化方法及结果

### 3.1 衬底质量的提高

#### 3.1.1 晶格质量的提高

如图 8 所示, 优化后的衬底质量得到了明显改善<sup>[13]</sup>。Sofradir 内部衬底质量现在与最佳的第二大衬底供应商的衬底质量保持一致。这里使用双晶 X 射线摇摆曲线方法<sup>[5-8]</sup>筛选衬底质量。超过 90% 的 Sofradir 衬底来自优化工艺, 且半峰全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)小于 30 弧秒。

#### 3.1.2 微缺陷密度的减小

前面说明了存在于衬底中的微缺陷的不利影响。它们会导致外延层中的缺陷并最终降低

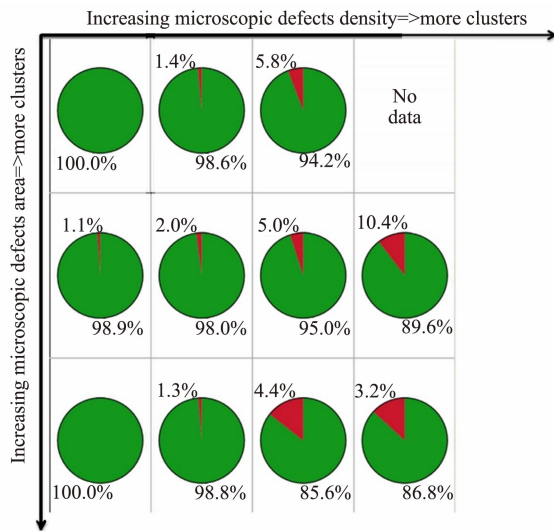


图 7 闪元的存在率是面积和微缺陷密度的函数

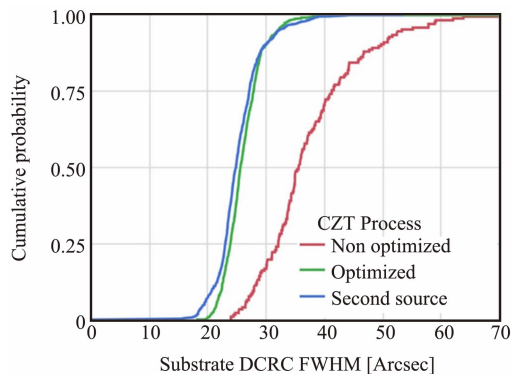


图 8 在用非优化工艺制造的碲锌镉衬底上测量的双晶 X 射线摇摆曲线 FWHM 的分布以及优化工艺与第二源衬底供应商的对比情况

FPA 图像质量。因此，需要努力减小基板中缺陷的尺寸和密度。这些努力已经取得了成功：不

仅尺寸和密度减小，而且扩散(密度和面积)也减少了。图 9 显示了这些结果中的一些<sup>[13]</sup>，重点是两个碲锌镉锭。其中一个是利用非优化工艺获得的，另一个则是利用优化工艺获得的。该图说明了每个锭的所有衬底的微缺陷密度分布情况。当采用优化工艺时，平均微缺陷密度明显减小，而且从一个基板到另一个基板的密度分布变得更窄。

### 3.2 外延层晶体质量的改善

前面提出的碲锌镉衬底结晶质量的改善可直接转化为碲镉汞外延层的改进。结果显示，所有外延层的平均双晶 X 射线摇摆曲线 FWHM 的原始分布将不相关，因为已知它取决于晶格匹配，所以也取决于碲锌镉衬底的锌浓度。该浓度用于适应目标碲镉汞组分。所有外延层的平均双晶 X 射线摇摆曲线 FWHM 值均显示为大量衬底上锌浓度的函数。如图 10 所示<sup>[13]</sup>，从非优化工艺改进到优化工艺，外延质量与由二级优等源衬底获得的一致。特别是当外延层与衬底匹配时，基于优化工艺的薄膜质量更好。

这些显著的改进可直接转化为螺纹位错密度明显减小。实际上，已知位错密度与双晶 X 射线摇摆曲线 FWHM 相关<sup>[5]</sup>。图 11 说明了穿透位错密度的急剧减小<sup>[13]</sup>。使用 Hähnert & Schenk 化学方法<sup>[9]</sup>进行了碲镉汞穿透位错的化学蚀刻。当 FWHM 值从高于 45 弧秒降低到低于 25 弧秒时，位错密度的减幅超过一个数量级

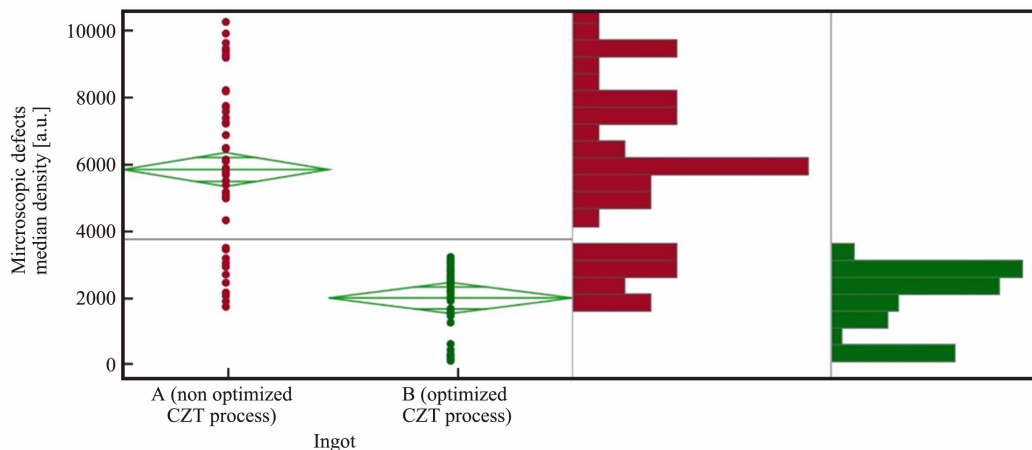


图 9 利用 Sofradir 非优化(左)和优化工艺(右)获得的碲锌镉锭的平均微缺陷密度分布

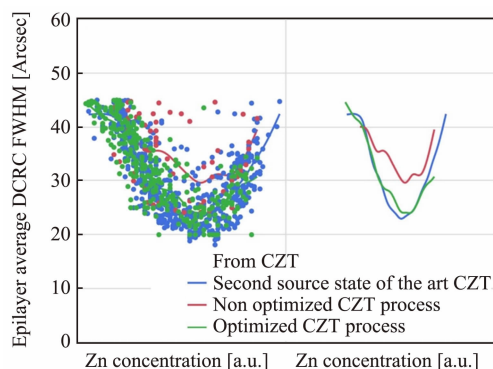


图 10 在超过一千个碲镉汞外延层上测量的平均双晶 X 射线摇摆曲线 FWHM 值是锌含量的函数

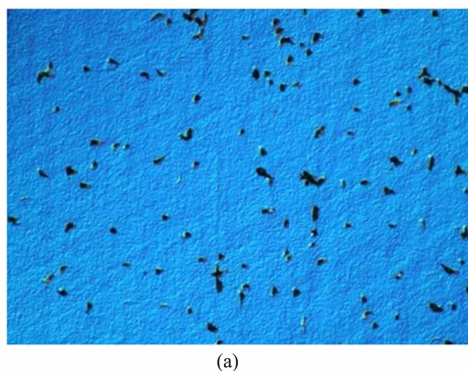
(从  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  到  $10^4 \text{ cm}^{-2}$ )。由于工艺优化以及相关的分选标准, 已观察到碲锌镉和碲镉汞材料的明显改进。这涵盖了焦平面阵列制造过程

的最初阶段。接下来的处理步骤也可能会引起材料损坏, 进而降低最终的焦平面阵列质量。因此, 应对所有焦平面阵列制造步骤的优化给予极大关注。文献[10]介绍了离子注入和退火步骤对碲镉汞晶格质量的影响。对于注入碲镉汞的杂质(如氮、磷和砷), 在注入层的位错线区域中发现了被阻挡的扩散元素, 文献[10]在最后一节中讨论了退火层的微观结构。虽然退火的一个目的是消除离子注入损伤, 但仍然可以看到残留缺陷。

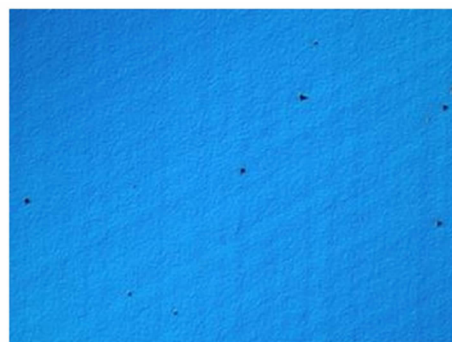
### 3.3 电光性能的提高

#### 3.3.1 有效像元率的增加

这些衬底和外延层的质量改进最终可转化为光电性能的提升。有效像元率是在几千个



(a)



(b)

图 11 碲镉汞外延层的蚀刻坑分布显示, 从(a)到(b), 穿透位错减少一个数量级(两幅图像的放大倍率相同)

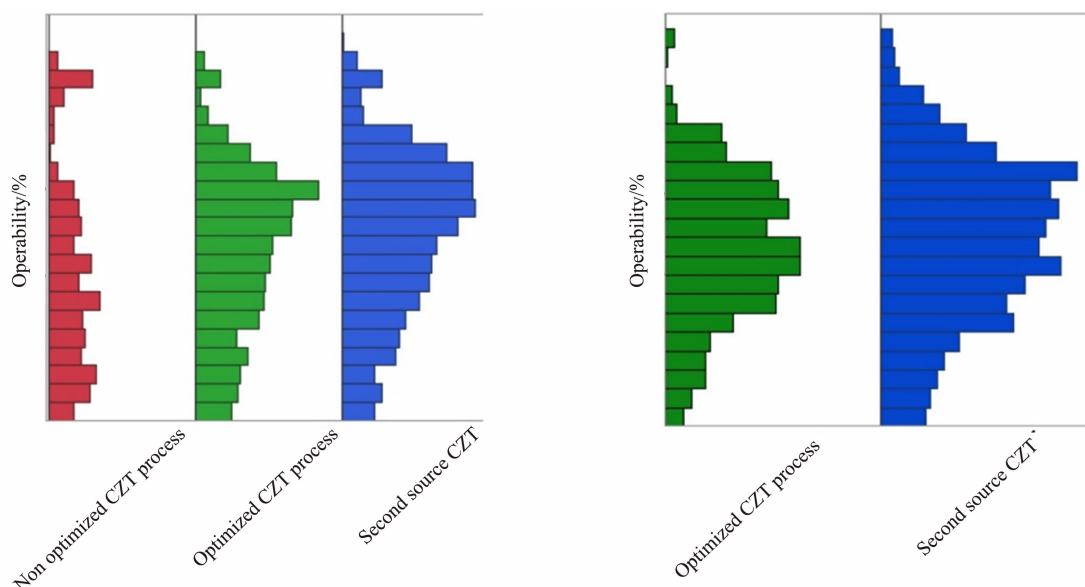


图 12 对于中波红外设备(左)和长波红外(右)设备, 由非优化碲锌镉工艺、优化碲锌镉工艺和第二源碲锌镉制成的 FPA 的可操作性

FPA 上提取的。这里,有效像元被定义为可兼容的一部分像元:(1)噪音水平低于中值噪音的 $\pm 50\%$ ;(2)直流水平在中值直流水平的 $\pm 30\%$ 以内;(3)响应度在中值响应度的 $\pm 20\%$ 以内。请注意,用于评价噪声水平的标准是一个非常苛刻的标准。但用于此分析时,从物理学的角度来看,它是有意义的<sup>[11]</sup>。

这里比较了由非优化工艺、电流优化碲锌镉工艺和二级优等源碲锌镉工艺制造的器件的有效像元率水平。图 12 中的左图清楚地表明,对于 Sofradir 公司生产的像元间距为  $15\ \mu\text{m}$  的 Scorpio 型中波红外焦平面阵列( $512 \times 640$ ),当从非优化工艺转变为优化工艺时,有效像元率变得更高。此外,它与用二级优等源碲锌镉装置获得的可操作性分布一致。对于 Sofradir 公司生产的像元间距为  $30\ \mu\text{m}$  的 Mars 型长波红外焦平面阵列( $320 \times 256$ ),还可以观察到来自自制优化碲锌镉的装置和来自二级优等碲锌镉的装置是一致的。

### 3.3.2 随机信号像元数的减少

虽然有效像元率是一个很好的图像质量指标,但还需要注意随机信号(Random Telegraph Signal, RTS)噪声像元。它们不仅降低了有效像元率,而且还会对时间噪声产生不利影响,引入非线性并产生可能造成检测误报的闪烁像元。图 13 给出了三种类型的碲锌镉衬底表现出这种噪声过量的像元的比率,包括现有的第二源工艺、在 Sofradir 制造的非优化和优化工艺<sup>[13]</sup>。与未优化的工艺相比,优化工艺显示出了  $1/7$  的低频噪声像元。现有技术和优化的处理衬底都表现出与低频噪声像元相同的性能。这里还分析了作为低频噪声主要特征的噪声幅度和频率。对于每个基板,已经发现了相同特征,表明噪声源处的缺陷对于这三个衬底来说是相同的。

### 3.3.3 可靠性

这种优化的碲锌镉生长工艺还可转化为在热存储稳健性和循环稳健性方面有所提高的可靠性结果。本文未介绍相关的可靠性结果。

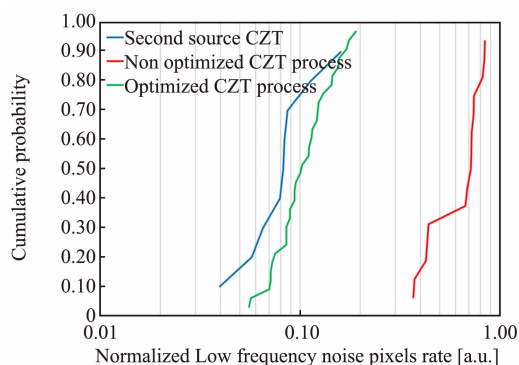


图 13 RTS 缺陷率由 RTS 缺陷分布曲线获得

## 4 结束语

在本文的第一部分中,研究了碲锌镉衬底和碲镉汞外延层的质量对 FPA 图像质量的影响,然后非常详细地讨论了在最终 FPA 中存在的衬底上的微缺陷对相关衬底和 FPA 图像的影响。分析了外延层作为碲锌镉衬底微缺陷所起的中间作用,并显示微缺陷可能会在外延层中产生空穴。然后量化这些缺陷的尺寸和密度对外延层中两个深孔的影响及其对闪元产生的影响。这些观察结果有助于确定我们应该关注并要改进的关键步骤,以实现目标性能。第二部分表明,除了相关的分选标准之外,在碲锌镉衬底和碲镉汞外延层上获得的工艺改进可直接转化为图像质量的提升。重点介绍了碲锌镉和碲镉汞材料,这是焦平面阵列制造步骤的开始。由于优化了接下来的所有焦平面阵列制造步骤,也获得了以上这些改进的电光结果。最后指出了碲镉汞探测器的性能由于材料改进及其表征而不断增强。

## 参考文献

- [1] Brellier D, Gout E, Gaude G, et al. Bulk Growth of CdZnTe: Quality Improvement and Size Increase [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 2901–2907.
- [2] Xu C, Sheng F F, Yang J R. Annealing of CdZnTe Materials to Reduce Inclusion Defects [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, **45**(1): 126–131.
- [3] Sheng F F, Zhou C H, Sun S W, et al. Influences

- of Te-rich and Cd-Rich Precipitates of CdZnTe Substrates on the Surface Defects of HgCdTe Liquid-phase Epitaxy Materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(5): 1397–1402.
- [4] Peliciari B. State of the art of LPE HgCdTe at LIR [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1988, **1**(4): 146–160.
- [5] Gay P, Hirsch P B, Kelly A. The Estimation of Dislocation Densities in Metals from X-ray Data [J]. *Acta Metallurgica*, **1**(3): 315–319.
- [6] Ayers J E. The Measurement of Threading Dislocation Densities in Semiconductor Crystals by X-ray Diffraction [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **35**(2): 71–77.
- [7] Tobin S P, Smith F T J, Norton P W, et al. The Relationship between Lattice Matching and Cross-hatch in Liquid Phase Epitaxy HgCdTe on CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, **24**(9): 1189–1199.
- [8] Skauli T, Colin T, Sjolie R, et al. Misfit Relaxation Behavior in CdHgTe Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy on CdZnTe Substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, **29**(6): 687–690.
- [9] Hähnert I, Schenk M. DNew Defect Etchants for CdTe and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **101**(4): 251–255.
- [10] Lobre C, Jouneau P H, Mollard L, et al. Characterization of the Microstructure of HgCdTe with p-Type Doping [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(8): 908–914.
- [11] Cathignol A, Vauquelin G, Brunner A, et al. RMS Noise Modeling and Detection for High-reliability HgCdTe Infrared Focal Plane Arrays Development [C]. *SPIE*, 2015, **9451**: 945126.
- [12] Rubaldo L, Guinedor P, Brunner A, et al. Achievement of High Image Quality MCT Sensors with Sofradir Vertical Industrial Model [C]. *SPIE*, 2018, **7463**: 746388.
- [13] Cathignol A, Brellierb D, Goutb E, et al. From CdZnTe Bulk Growth to HgCdTe Infrared Detectors; Mastering the Chain for High-performance and Reliable Imaging [C]. *SPIE*, 2018, **1117**: 111712.