

文章编号: 1001 - 9014 (2009) 05 - 0325 - 05

碲镉汞富碲垂直液相外延技术

杨建荣, 张传杰, 方维政, 魏彦锋, 刘从峰, 孙士文,
陈晓静, 徐庆庆, 顾仁杰, 陈新强

(中科院上海技术物理研究所 中国科学院红外成像材料与器件重点实验室, 上海 200083)

摘要:研究了碲镉汞富碲垂直液相外延技术. 在研究该关键技术的过程中, 提出了一种方法以检查外延前 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ 母液的均匀性. 并且, 通过减小生长腔体中的自由空间, 对气体的对流和汞回流进行了抑制, 及通过改进工艺过程中的温度控制方式来应对因对流和汞回流而造成的生长温度不确定性. 在解决上述关键技术后, 实现了碲镉汞垂直液相外延工艺的稳定性, 所外延的中波碲镉汞材料的组分可重复性做到了 ± 0.005 , 厚度控制能力达到了 $\pm 5\mu\text{m}$, $40 \times 30\text{mm}^2$ 外延材料的横向组分均匀性 (相对均方差) 小于 1.3×10^{-3} , 同生长批次材料片与片之间的组分和厚度差异分别小于 0.001 和 $1\mu\text{m}$. 在 10mm 线度上, 表面起伏小于 $1\mu\text{m}$. 经热处理后, 中波汞空位 p 型材料在 77K 下具有较高的空穴迁移率. 另外, 和水平推舟技术相比, 垂直碲镉汞液相外延在提供大批量和大面积相同性能材料方面具有明显的优势, 这对于二代碲镉汞红外焦平面批生产技术和拼接型超大规模红外焦平面技术的发展都具有重要的意义.

关键词: 半导体技术; 碲镉汞外延材料; 液相外延; 垂直浸渍外延

中图分类号: O782+.1 **文献标识码:** A

Te-RICH DIPPING TECHNIQUE OF HgCdTe LIQUID PHASE EPITAXY

YANG Jian-Rong, ZHANG Chuan-Jie, FANG Wei-Zheng, WEI Yan-Feng, LIU Cong-Feng,
SUN Shi-Wen, CHEN Xiao-Jing, XU Qing-Qing, GU Ren-Jie, CHEN Xin-Qiang

(Key Laboratory of infrared image materials and devices, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Te-rich dipping technique of HgCdTe liquid phase epitaxy (LPE) was studied. An experimental method was proposed to check the homogenization of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ melt just before the dipping. The gas convection and Hg circumfluence in the growth chamber were suppressed by reducing the free space of growth chamber. The process control of the growth temperature was improved to suit for the poor temperature reproducibility induced by the gas convection and Hg circumfluence. In this way, the composition reproducibility of MW HgCdTe grown by LPE reaches ± 0.005 . The thickness uncertainty is controlled to be within $\pm 5\mu\text{m}$ and the transverse composition uniformity (standard square deviation/average) for $40 \times 30\text{mm}^2$ wafer is less than 1.3×10^{-3} . The differences of the composition and thickness are less than 0.001 and $1\mu\text{m}$, respectively, for the different wafers grown at the same time. The surface fluctuation of the sample is less than $1\mu\text{m}$ for over 10 mm dimension. It was also observed that, after thermal treatment, our p-type MW HgCdTe epilayers with Hg-vacancy doping have higher hole mobility at 77K compared with the materials grown by other techniques. Besides, compared with horizontal slide LPE, the dipping technique has obvious advantage in the manufacture of large size HgCdTe film and multi-wafers with the same property. Hence, the technique is helpful to develop the batch manufacturing technology of the second generation HgCdTe infrared focal plane array, and it is also significant to develop the splicing of super-large-scale infrared focal plane arrays.

Key words: semiconductor technique; HgCdTe epitaxial materials; liquid phase epitaxy; dipping technique

引言

近年来大规模红外焦平面器件技术取得了很大进展, 国际上碲镉汞红外焦平面器件的规模已突破

1K ×1K^[1],国内相关技术的进展也非常迅速^[2,3],器件技术的发展对碲镉汞外延材料的面积和数量均提出了更高的要求.液相外延是制造长波碲镉汞红外焦平面器件的主流技术,目前,法国 Sofradir公司采用水平推舟工艺作为 640 ×480、320 ×240以及 512

×4等系列的二代碲镉汞红外焦平面器件的生产技术^[4],我国的企业和研究机构也全都采用水平推舟工艺.但是,水平推舟工艺存在很大的局限性,一是外延材料表面存在比较严重的波纹,为消除波纹对器件均匀性的影响,需增加材料的后续处理工艺^[5];二是该工艺的产能较低,结果导致设备和人力成本较高,并难以保证不同批次的外延材料具有完全一致的性能,因此很难满足拼接型超大规模红外焦平面器件对材料的需求.相比之下,垂直浸渍工艺在这方面具有更好的适应性.长期以来,美国的 DRS公司和德国的 AM公司一直坚持采用垂直液相外延技术^[6,7].垂直外延技术的主要问题是工艺的可控制性较差,由于垂直生长系统无法避免气体对流和汞蒸汽的回流效应,生长过程中汞压和温度的稳定性很难保证,结果导致碲镉汞外延材料的组分和厚度难以得到很好的控制,也正是存在这些困难,使得碲镉汞垂直液相外延技术的发展仅局限于少数国家.

进入 2000年后,对第二代碲镉汞红外焦平面器件的需求急剧增加,同时,随着第三代碲镉汞红外焦平面技术的发展,雪崩单光子红外焦平面器件和甚长波红外焦平面器件的研发对大面积且高性能碲镉汞基碲镉汞液相外延材料的需求也越来越迫切,垂直外延技术将再度受到重视.本文通过对影响垂直液相外延工艺稳定性的因素进行了系统的研究,找到了能够有效抑制这些不稳定因素的方法,从而较好地实现了碲镉汞垂直液相外延工艺的可重复,并验证了垂直液相外延工艺所拥有的优点.

1 实验

碲镉汞垂直液相外延采用了富碲的 $(\text{Hg}_{0.937}\text{Cd}_{0.063})_{0.139}\text{Te}_{0.861}$ 母液,对应的碲镉汞外延材料为组分为 0.3左右的中波碲镉汞外延材料.所使用的母液重量在 1800g左右,衬底为 (111)B晶向的碲镉汞材料.外延前,衬底表面用 1% Br甲醇进行抛光,再经 Br甲醇腐蚀、清洗和氮气吹干后待用.为防止衬底与样品架之间发生粘粘,样品架采用了石英材料,四方形的样品架四面各可安装 40 ×30mm²衬底 1片.外延开始温度在 465 左右,降温速率控制

在 0.18 /min左右,生长时间在 40mins左右,外延层厚度控制的目标值为 10 ~ 15μm,为此,每次生长的初始温度和结束温度需根据上一次碲镉汞外延层的厚度进行一定的调整.外延时样品保持旋转状态,转速为 5r/min

生长结束后样品直接放入热处理系统进行汞空位浓度调整处理^[8],汞空位浓度被控制在 $(5 \sim 10) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.热处理后,对碲镉汞外延材料性能进行了测量和评价,材料的组分、厚度和均匀性的测量采用红外吸收光谱技术,外延材料的表面平整度采用台阶仪进行测量.电学参数通过霍尔效应进行测量,测量方法为范德堡法.材料的位错及表面缺陷通过金相显微镜直接观察,位错腐蚀剂为 Chen 腐蚀剂^[9].

2 结果与讨论

2.1 碲镉汞富碲垂直液相外延的关键技术

碲镉汞垂直外延的关键技术之一是如何克服母液在生长结束后的降温过程中出现的成分不均匀问题.由于化合物 $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ 具有很大的组分凝效应,生长结束后,富碲的碲镉汞母液在降温过程中会析出高熔点的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 化合物,母液再次使用时,如果这些高熔点的二元 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 化合物不能被溶解,将严重影响母液中液态的组分和熔点,进而导致生长的失败.为了确保母液再次使用时能彻底地均匀化,在实验中对母液是否均匀化进行了观察.为此,将经过外延过程的母液放在一个底部镂空的架子上,将其按外延工艺条件均匀化后降温至外延开始温度,这时将架子提起,如架子中存在熔点较高的固体化合物,则表明均匀化温度不够高或时间不够长,母液均匀化要求外延前母液中必须不存在固体凝物.

关键技术之二是如何控制外延的生长温度.系统中存在着汞回流,汞回流的产生原因是因为生长区温度较高,汞蒸汽压较大,造成汞蒸汽将向上部低温区运动,当汞蒸汽温度降低到某一温度后,汞蒸汽将凝结为液体汞珠,并沿着管壁向下流动,同时又逐步蒸发成汞蒸汽,形成所谓的汞回流.管壁汞珠的分布和加热的过程均会影响生长过程中的汞回流状态,进而导致系统温度的不稳定.另外,管壁汞珠的存在也会影响母液受热辐射加热的强度,进而导致母液温度和控温点温度之间温度差的不一致.由此可见,系统中汞珠分布的差异是导致垂直外延系统温度不稳定的主要原因,但要在整个生长过程、取样

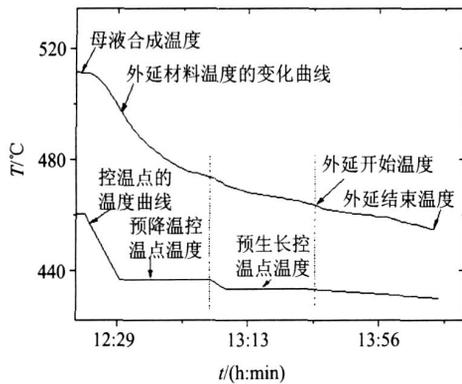


图 1 两步降温法温度控制曲线和外延材料温度变化曲线

Fig 1 Time variation curves of epitaxy temperature and control temperature obtained by using two-step cooling method

和装样过程中始终保持汞珠分布的可重复性是无法做到的. 实验结果表明, 对流和汞珠分布所造成的短期内的温度不确定性一般在 $3 \sim 5$. 为克服这种不确定因素, 采用了分步降温的工艺方法 (见图 1), 即在降温过程中引入了预平衡状态, 该平衡状态比实际生长温度要高出 $7 \sim 10$, 然后, 通过调整二次降温的幅度, 以实现外延生长过程段温度变化曲线的可重复性.

关键技术之三是母液成分可重复性的控制. 坩埚中碲镉汞母液的成分会因表面汞分压偏离平衡蒸汽压而受到影响 (Te 和 Cd 的分压因远小于汞分压可不考虑). 由于系统中存在着汞分压的不稳定性, 每次外延都会对母液的成分产生一定的影响. 为了抑制生长区的气体对流和汞的回流, 我们在坩埚上方增加了石英套筒, 尽量减小气体的空间, 在稳定的工艺条件下, 母液的汞损失量可控制在 $\pm 1\%$ 以内, 根据计算^[10], $(\text{Hg}_{0.9365} \text{Cd}_{0.0635})_{0.1385} \text{Te}_{0.8615}$ 母液总重量 1% 的汞损失会导致母液熔点 0.5 左右的变化, 并导致外延材料的组分变化 0.002 . 除汞损失外, 碲镉汞外延本身对原材料的消耗或碲镉汞衬底在外延初期若发生回熔也会对母液的成分产生影响, 但两

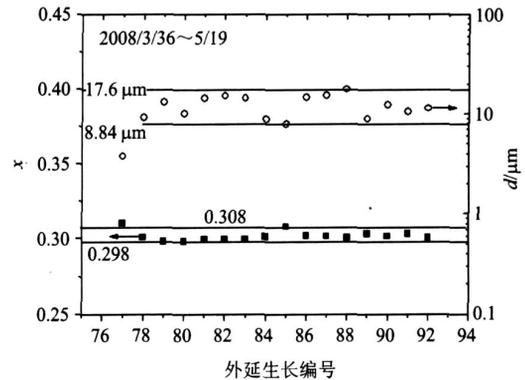


图 2 连续 16 轮垂直液相外延所得碲镉汞材料组分和厚度的变化情况

Fig 2 Composition and thickness reproducibility of HgCdTe films grown continuously by Te -rich dipping technique

者对外延材料组分的影响是相互抵消的, 即通过控制衬底进入母液的温度, 可对碲镉汞外延材料的组分进行调整. 在对上述因素进行有效的控制后, 碲镉汞外延材料的组分波动可控制在 ± 0.005 以内 (见图 2), 汞外延层厚度的不确定性可控制在 $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内, 基本实现了碲镉汞外延材料的稳定生长, 并达到了实用化的水平.

2.2 碲镉汞外延材料的基本性能

图 3 是一次生长获得的四片 $40 \times 30 \text{mm}^2$ 碲镉汞外延材料的外形照片, 在垂直放置的样品底部边缘一般都会残留一滴母液, 外延材料的表面光洁平整, 除存在微观的生长特征波纹外, 表面不存在水平推舟工艺中经常出现的宏观波纹.

组分是碲镉汞材料最基本的性能参数, 红外光谱拟合技术是评价碲镉汞材料组分和厚度的最常用的技术. 为了深入了解垂直液相外延碲镉汞材料的组分特性, 在评价技术中考虑了材料中存在的组分纵向梯度, 拟合评价的方法详见文献 [11]. 典型的外延材料的红外吸收光谱及其拟合结果见图 4. 结果显示, 该碲镉汞外延材料的表面组分为 0.30 , 外延层的纵向组分梯度为 27cm^{-1} (随着厚度的增加组分逐渐减小).

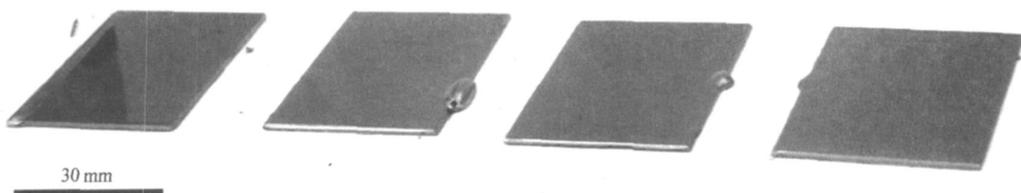


图 3 富碲垂直液相外延一次获得四片 $40 \times 30 \text{mm}^2$ 外延材料的照片

Fig 3 Four $40 \times 30 \text{mm}^2$ HgCdTe wafers obtained by Te -rich dipping technique once

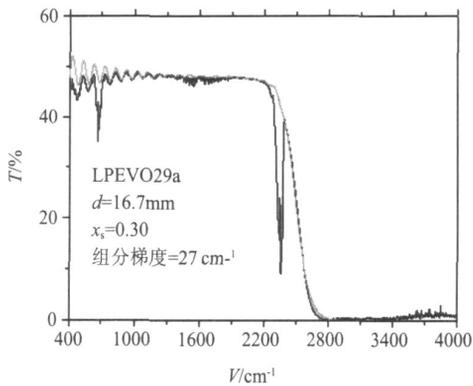


图 4 碲镉汞垂直液相外延材料的红外透射光谱及其理论拟合曲线

Fig 4 Infrared transmission spectrum of HgCdTe film and theoretical simulation curves

对 $40 \times 30 \text{mm}^2$ 碲镉汞样品组分面分布均匀性的测量结果显示,材料组分面分布的相对均方差均小于 1.3×10^{-3} ,对于外延层厚度小于 $30 \mu\text{m}$ 的材料,厚度的相对均方差在 0.07 以内.采用台阶仪对外延材料表面起伏的测量结果显示,在 10mm 线度上,表面的高低起伏也小于 $1 \mu\text{m}$.上述数据均表明碲镉汞垂直液相外延材料具有相当好的厚度均匀性和表面平整性.对于垂直液相外延技术而言,同生长批次不同外延片之间的组分和厚度的差异情况是另一个令人关注的材料性能.图 5 给出了 7 次生长所得材料的测试结果,图中空心点与实心点分别代表一同生长的 A、B 两片材料的组分和厚度的差值.结果显示,大部分材料的组分差异小于 0.001,即在测量误差之内,厚度的差异也小于 $1 \mu\text{m}$.从实际应用的角度来讲,一同生长的材料具有几乎完全相同的组分和厚度,这表明垂直液相外延非常适合于为大规模拼接型红外焦平面器件提供大面积性能相同的碲镉汞外延材料.

电学参数也是衡量碲镉汞外延材料基本性能的重要参数,在我们的工艺中,垂直碲镉汞液相外延材料生长结束后直接转入热处理系统进行汞空位浓度的调整,以获得受主浓度在 $(2 \sim 20) \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 左右的 p 型碲镉汞外延材料.图 6 给出了部分样品热处理后在 77K 温度下的空穴载流子浓度、空穴迁移率及其相互关系,在相同载流子浓度的条件下,材料的空穴迁移率略高于体材料所报道的迁移率^[12],和我们自己用水平液相外延的碲镉汞材料相比,迁移率也要高出 $50 \sim 100 \text{cm}^2/\text{Vs}$,这表明垂直液相外延碲镉汞材料中的散射中心密度较低.但对材料位错密度的测试并未发现其位错密度有明显降低的现象,

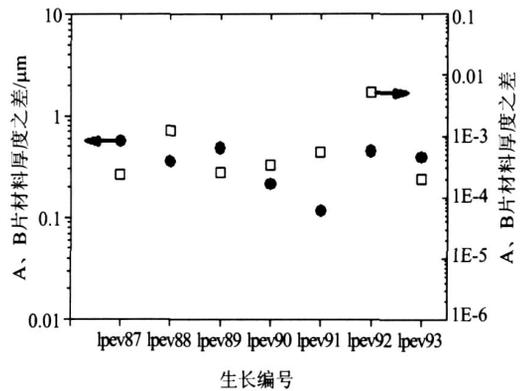


图 5 两片同时生长的碲镉汞外延材料在组分和厚度上的差异

Fig 5 Differences of the composition and thickness of two HgCdTe wafers grown at the same time

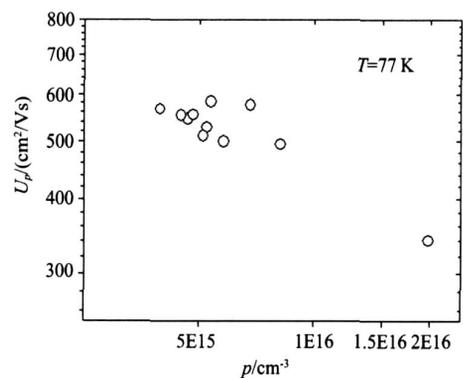


图 6 P型碲镉汞垂直液相外延材料 77K 温度下的载流子浓度与空穴迁移率之间的相互关系

Fig 6 The relationship between carrier concentrations and mobilities of P-type HgCdTe films at 77K grown by Te-rich dipping technique

材料的位错密度也是落在 $(5 \sim 20) \times 10^4 \text{cm}^{-2}$ 之间,因此,导致材料空穴迁移率较高的原因目前尚不清楚.

3 结论

针对碲镉汞垂直液相外延存在的母液分凝、温度不可重复性以及衬底回熔、外延和汞损失对母液成分的影响等问题,提出了一种检测母液是否均匀化的实验观察手段,从工艺上保证了母液再次使用时的均匀性.所采用的压缩自由空间和二步降温技术有效地克服了因对流和汞回流引入的温度不确定性对外延温度过程控制所造成的影响.研究还发现,通过适当提高 CdZnTe 衬底插入母液时的温度,可利用衬底的回熔来补偿碲镉汞外延对母液所造成的 Cd 损耗.在解决上述关键技术的基础上,实现了 40

$\times 30\text{mm}^2 \times 4$ 碲镉汞垂直液相外延工艺的可重复性,外延材料的组分控制能力做到了 ± 0.005 , $40 \times 30\text{mm}^2$ 材料组成分布的相对均方差在 1.3×10^{-3} 以内,片与片之间组分和厚度的差异分别小于 0.001 和 $1\mu\text{m}$,经热处理后所获得汞空位 p 型碲镉汞材料具有较高的空穴迁移率。碲镉汞垂直液相外延技术在组分控制能力、厚度均匀性和表面平整性方面均优于水平推舟技术,其大批量生产能力及提供大面积性能完全相同材料的能力也明显优于水平推舟技术。

REFERENCES

- [1] Bratt P R, Johnson S M, Rhiger D R, *et al* Historical perspectives on HgCdTe material and device development at Raytheon Vision Systems[J]. *SPIE*, 2009, **7298**: 72982U1-35.
- [2] LI Yan-jin, HE Li, YANG Jian-Rong, *et al* Study on thermal mismatch stress of HgCdTe infrared focal plane array [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (李言谨,何力,杨建荣,等.碲镉汞红外焦平面器件热失配应力研究.红外与毫米波学报), 2008, **27**(6): 409—412.
- [3] YAO Ying, ZHUANG Ji-Sheng, ZOU Ji-Xin, *et al* HgCdTe LW IR 576 $\times 6$ FPA prepared by loophole technique [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (姚英,庄继胜,邹继鑫,等.环孔工艺的碲镉汞长波红外 576 $\times 6$ 焦平面探测器组件.红外与毫米波学报), 2008, **27**(6): 417—420.
- [4] BERCIER Emmanuel, BERCIER, DESSUS Jean Luc, *et al* State of the art of mass production: challenges for low-cost and application benefits of high performances small-pitch IR detectors [J]. *SPIE*, 2008, 6940: 694001. 1-694001. 12.
- [5] Lee M Y, Kim Y H, Kim G H, *et al* A new surface-flattening method using single-point diamond turning (SPDT) and its effects on LPE HgCdTe photodiodes [J]. *Semicond Sci Technol*, 2006, **21**: 40—43.
- [6] Chandra D, Weirauch D F, Schaake H F, *et al* Growth of very low arsenic-doped HgCdTe [J]. *J. Electron Mater*, 2005, **34**(6): 963—967.
- [7] Figgemeier H, Bruder M, Mahlein K, *et al* Impact of Critical Processes on HgCdTe Diode Performance and Yield [J]. *J. Electron Mater*, 2003, **32**(7): 588—591.
- [8] YANG Jian-Rong Annealing technology of HgCdTe epilayers in open chamber (杨建荣.开管式碲镉汞外延材料热处理方法) [P]. 中国发明专利, 2001, 01131924. 0.
- [9] Chen J S Etchant for revealing dislocation in IFVI compounds [P]. *US Patent*, 1990, 4. 897. 152.
- [10] Wemke A Wemke Thermodynamic investigations on the liquid phase epitaxy of Hg_{1-x}Cd_xTe layers [J]. *J. Cryst Growth*, 1992, **121**: 571—578.
- [11] Gu Ren-jie, Zhang Chuan-jie, Yang Jian-rong, *et al* Evaluation of the Composition Profile of HgCdTe LPE Films by IR Transmission Spectrum [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (顾仁杰,张传杰,杨建荣,等. HgCdTe 液相外延材料组分分布的红外透射光谱评价技术.半导体学报), 2008, **29**(3): 534—538.
- [12] Vidyantanth H R. Lattice defects in semiconducting Hg_{1-x}Cd_xTe alloys [J]. *J. Electron Chem. Soc*, 1981, **128**: 2625—2629.
- (上接 324 页)
- cy defect in PbTiO₃: Newman superposition model analysis and density functional calculations [J]. *Phys Rev B*, 2005, **71**(13), 134109.
- [5] Warren W L, Dimos D, Pike G E, *et al* Alignment of defect dipoles in polycrystalline ferroelectrics [J]. *Appl Phys Lett*, 1995(12), 67, 1689—1691.
- [6] Scharfschwerdt R, Mazur A, Schimer O F T, *et al* Oxygen vacancies in BaTiO₃. [J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(21), 15284—15290.
- [7] Laguta V V, Slipenyuk A M, Bykov I P, *et al* Electron spin resonance investigation of oxygen-vacancy-related defects in BaTiO₃ thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(2), 22903.
- [8] Robertson J, Warren W L, Tuttle B A. Band states and shallow hole traps in Pb (Zr, Ti) O₃ ferroelectrics [J]. *J. Appl Phys*, 1995, **77**(8), 3975—3980.
- [9] Nagaraj B, Aggarwal S, Song T K, *et al* Leakage current mechanisms in lead-based thin-film ferroelectric capacitors [J]. *Phys Rev B*, 1999, **59**(24), 16022—16027.
- [10] Hu G J, Chen J, An D L, *et al* Fabrication of ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayers by sol-gel process [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(16), 162905.
- [11] Hu G J, Hong X K, Chen J, *et al* Peculiar ferroelectric and dielectric properties of quasiperiodic PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ multilayers [J]. *New J. Phys*, 2006, **8**(12), 316.
- [12] Lee S J, Kwang Y K, Seok K H. Low-frequency dielectric relaxation of BaTiO₃ thin-film capacitors [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(12), 1784—1786.
- [13] Steinsvik S, Bugge R, Gjønnes J. The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy [J]. *J. Phys Chem. Solids*, 1997, **58**(6), 969—976.
- [14] Pöykkö S, Chadi D J. First principle study of Pb vacancies in PbTiO₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(4), 499—501.
- [15] Coelho R. *Physics of Dielectrics* [M]. Elsevier New York, 1978.
- [16] Narayanan M, Kwon D-K, Ma B, *et al* Deposition of sol-gel derived lead lanthanum zirconate titanate thin films on copper substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(25), 25290—252905.
- [17] Pontes F M, Leite E R, Longo E, *et al* Effects of post-annealing atmosphere on the dielectric properties of (Ba, Sr) TiO₃ capacitors [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(17), 2433—2435.