

化学机械抛光产生的碲镉汞材料亚表面损伤层的研究

乔 辉^{1,2}, 陈心恬^{1,3}, 赵水平¹, 兰添翼¹, 王妮丽¹, 朱龙源¹, 李向阳¹

- (1. 中国科学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;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 山东大学 信息科学与工程学院, 山东 济南 250100)

摘 要: 针对化学机械抛光工艺对碲镉汞材料所产生的亚表面损伤层进行了研究。利用椭圆偏振光谱方法对经过腐蚀剥层的碲镉汞材料表面进行了光学表征, 认为化学机械抛光工艺造成的亚表面损伤层的深度大概为抛光工艺中所使用研磨颗粒直径的 15~20 倍。通过少子寿命表征和光导器件性能的对比如测试, 认为将该亚表面损伤层完全去除后, 材料的少子寿命和器件的光电性能会得到明显的提高。

关键词: 化学机械抛光; 亚表面损伤; 椭圆偏振; 少子寿命; 碲镉汞

中图分类号: TN21 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.1204001

Study of the sub-surface damage of HgCdTe induced by chemical-mechanical polishing method

Qiao Hui^{1,2}, Chen Xintian^{1,3}, Zhao Shuiping¹, Lan Tianyi¹, Wang Nili¹, Zhu Longyuan¹, Li Xiangyang¹

- (1. Key Laboratory of Infrared Imaging Materials and Detectors, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. School of Information Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Study of the sub-surface damage induced by chemical-mechanical polishing method has been carried out for HgCdTe material. The optical characterization was performed for the surface after repeated step removal by wet etching using spectroscopic ellipsometry. It was found that the depth of sub-surface damage layer was about 15–20 times of the diameter of the abrasive particles. Through the comparison of the minority carrier lifetime and performance of the ultimate photoconductive detectors, it was considered that an obvious improvement could be achieved by a complete removal of this sub-surface damage layer.

Key words: chemical-mechanical polishing; sub-surface damage; spectroscopic ellipsometry; minority carrier lifetime; HgCdTe

收稿日期: 2016-04-17; 修订日期: 2016-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(11304335)

作者简介: 乔辉(1979-), 男, 副研究员, 主要从事碲镉汞红外器件物理与工艺方面的研究。Email: qiaohui@mail.sitp.ac.cn

0 引言

化学机械抛光是当今半导体器件制备中一项重要的工艺内容^[1]。化学机械抛光引入的材料亚表面损伤层厚度一直是研究人员所关注的问题^[2],因为它直接影响到抛光工艺的稳定性并最终器件的成品率。HgCdTe 光导探测器由于工艺简单成本较低,在红外探测器领域仍然有着重要的研究和应用^[3-5]。通常来说,碲镉汞光导器件的厚度为 8~10 μm,因此其性能与表面及亚表面损伤密切相关。随着系统应用对 HgCdTe 探测器性能要求越来越高,通过工艺改进获得高响应率和探测率的 HgCdTe 探测器一直是器件制备追求的目标。而化学机械抛光作为体材料碲镉汞光导器件制备中一项不可或缺的工艺内容,关于其对材料造成的表面损伤深度已有多人对其进行了研究^[6-7],并提出了通过电子衍射、X 射线双晶衍射和电化学腐蚀等方法对抛光工艺引入的碲镉汞材料损伤进行评价。根据文中所使用抛光机生产商所提供的数据,认为抛光对材料造成的亚表面损伤层厚度大概为所使用磨粒尺寸的 3~5 倍。文中将通过椭圆偏振光谱方法对化学机械抛光工艺造成的碲镉汞材料亚表面损伤层深度进行评价,并通过少子寿命测试和器件性能测试,研究了该损伤层对碲镉汞材料和器件电学性能的影响。

1 实验

实验中所用的 N 型 HgCdTe 材料通过移动加热器法生长。材料中 Cd 组分为 0.27,材料在 80 K 下的载流子迁移率和浓度分别为 $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ 和 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。材料经过处理后使用环氧胶贴到宝石片上。材料厚度约为 500 μm。然后利用化学机械抛光对材料进行表面抛光处理,包括粗抛和精抛。粗抛过程使用的 Al₂O₃ 研磨颗粒尺寸约为 3 μm,精抛过程中抛光液中 Al₂O₃ 研磨的颗粒尺寸则为 0.8 μm。材料首先进行粗抛处理,抛光后对材料进行溴-乙醇腐蚀剥层,腐蚀液浓度为 1%,腐蚀温度为冰点,每次的腐蚀时间为 30 s。每次腐蚀后马上进行椭圆偏振光谱测试,椭圆测试时的入射光波长范围为 300~700 nm,偏振光的入射角度为 70°。之后对材料进行了精抛处理,抛光后重复进行同样条件的溴腐蚀剥层及椭圆

光谱测试。精抛后的腐蚀过程中对材料的少子寿命面分布进行了抽样测试;少子寿命测试采用微波反射光电导衰退方法。最后通过将一片材料切开分别进行 5 μm 腐蚀以及 15 μm 腐蚀,经过常规的光导器件工艺分别制备成光导器件,进行了 500 K 黑体同样测试条件下光电性能的对比。

2 结果与讨论

通过对比腐蚀前后材料的椭圆光谱,可以发现:材料的光学性质在短波方向受表面状态影响更为明显,如图 1 所示,这是因为波长越短的人射光在碲镉汞中的穿透深度越浅,因此,受表面影响的程度也越大,也更能够反映出表面状态的变化。因此,笔者选择将 350 nm 波长处测试得到的折射率,作为对不同腐蚀深度后材料表面的光学评价标准(以 N_s 表示)。

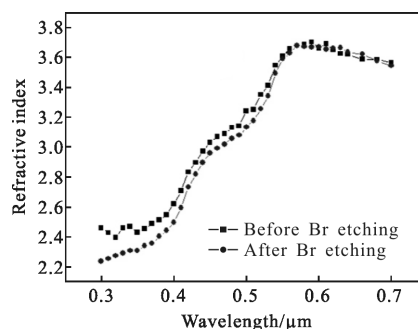


图 1 溴-乙醇腐蚀前后对碲镉汞表面椭圆测试结果的对比
Fig.1 Comparison of spectroscopic ellipsometry results before and after bromine-ethanol etching

图 2 和图 3 分别给出了经过粗抛和精抛处理后再对材料进行溴-乙醇腐蚀剥层过程中,材料的 N_s 随着腐蚀深度的变化,可以看出:开始腐蚀时 N_s 均随

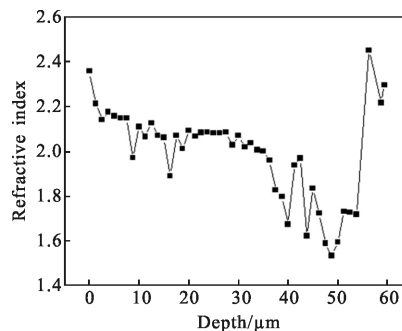


图 2 粗抛后 350 nm 处材料表面的折射率随着腐蚀深度的变化
Fig.2 Variation of refractive index of the rough polished surface layer after different etching depths measured at 350 nm

着腐蚀深度的增加而降低。当降到一定程度时,材料的折射率发生一个突然的增加,然后在一定波动的基础上基本保持稳定。

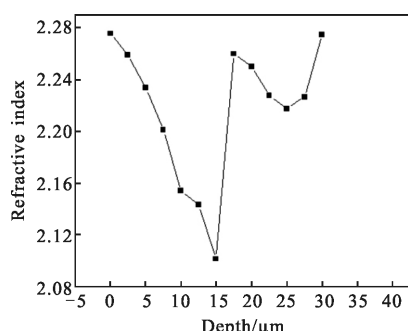


图 3 精抛后 350 nm 处材料表面的折射率随着腐蚀深度的变化
Fig.3 Variation of refractive index of the fine polished surface layer after different etching depths measured at 350 nm

晶体的腐蚀速率与晶体中原子的排列密切相关。化学机械抛光过程中研磨颗粒会在材料表面形成一定的晶格损伤,这些被损伤的晶格的腐蚀速率将会明显加快,导致碲镉汞表面各处的腐蚀速率不均匀,因此会形成类似图 4 的粗糙表面。该表面可以视为碲镉汞与空气孔洞形成的混合物,因此,可以采用有效介质模型(EMA)对椭圆偏振测试结果进行拟

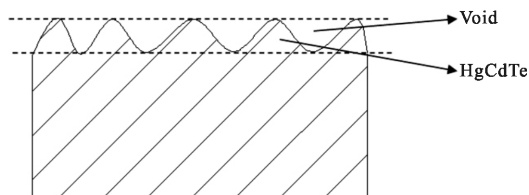


图 4 化学机械抛光后进行腐蚀形成的粗糙表面

Fig.4 Rough surface due to wet etching after chemical-mechanical polishing

合处理,从而得到这一混合表面层厚度^[8]。图 5 为采用 Bruggeman 有效介质模型拟合得到的精抛后经过不同深度腐蚀后的表面层厚度,可以看出:开始腐蚀时由于存在亚表面损伤层,表面各处的腐蚀速率不均匀性较大,从而导致材料的表面层厚度急剧增加,随着腐蚀次数的增加,表面各处的腐蚀速率逐渐稳定下来,表面层厚度也渐渐降低,最后在去除大概 15 μm 后,样品表面层厚度基本恢复到腐蚀前的状态,这一趋势与材料折射率发生转折的深度相一致,说明可以根据材料的折射率的变化来确定抛光形成的亚表面损伤层深度。根据这一方法得到精抛工艺

造成的材料亚表面损伤层深度大概为 15 μm,粗抛工艺造成的损伤层深度大概为 50 μm,如图 2 所示,均为所使用抛光液中磨粒尺寸的 15~20 倍。

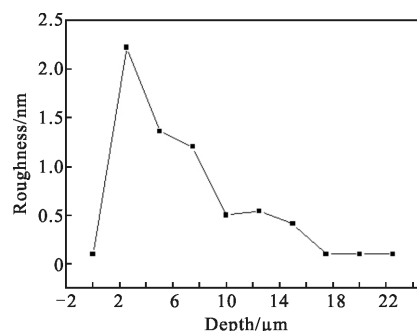
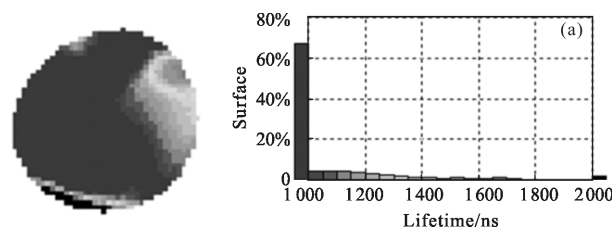


图 5 对精抛后的碲镉汞进行连续腐蚀得到的表面层厚度变化
Fig.5 Variation of surface thickness for the fine polished surface after continuous etching

图 6 为精抛后的材料经过去除不同厚度的损伤层后其少子寿命的面分布变化图(其中(a)为刚精抛好的材料,(b)为腐蚀去除 5 μm 后,(c)为腐蚀去除 10 μm 后,(d)为腐蚀去除 15 μm 后)。图 7 为给出样品的平均寿命随腐蚀深度的变化。可以看出,材料刚经过精抛后,虽然此时表面看起来如同镜面,但由于大量亚表面损伤的存在,这些损伤区域作为载流子产生复合中心,会明显影响材料的少子寿命^[9],从图 6(a)可以看出:其接近 70% 的表面的少子寿命低于 1 000 ns,平均寿命只有 875 ns。通过腐蚀分别去除 5 μm 和 10 μm 的损伤层后,材料的少子寿命面分布明显得到了改善,分别有接近 25% 和 40% 的表面的少子寿命达到 2 000 ns,而平均寿命也达到了 1 755 ns 和 1 868 ns。当腐蚀去除 15 μm 后,超过 50% 的材料表面的少子寿命达到了 2 000 ns,而其平均少子寿命也达到了 2 185 ns,此后继续腐蚀材料的少子寿命基本不变。这一趋势与通过椭圆偏方法测试得到的结论基本一致,即精抛工艺对碲镉汞材料形成的亚表面损伤层的深度大概为 15 μm。



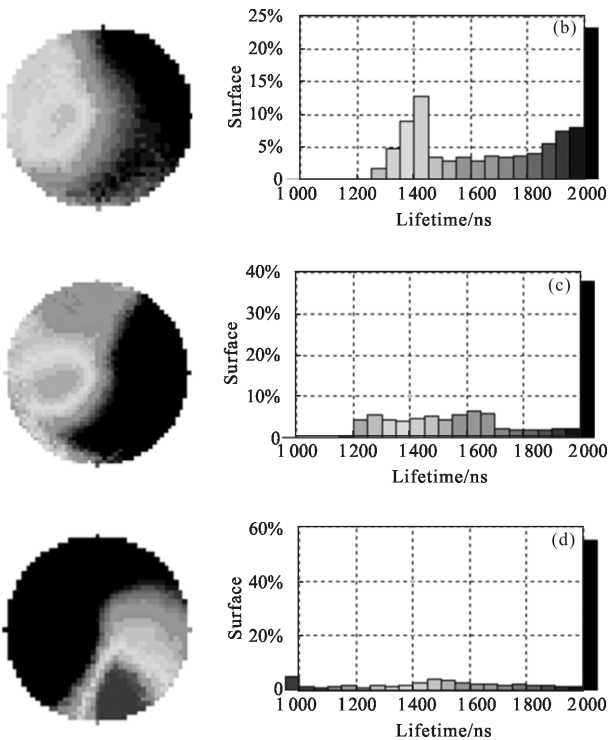


图 6 精抛后碲镉汞材料经过不同腐蚀深度后少数寿命分布的变化

Fig.6 Variation of minority carrier lifetime mapping for the fine polished material after different etching depths

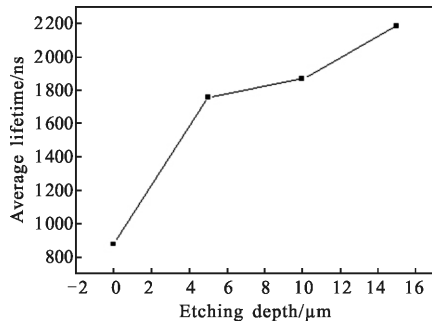


图 7 样品平均寿命随腐蚀深度的变化

Fig.7 Variation of average lifetime of the sample with etching depth

通过将一片碲镉汞材料划成 2 半制备成光导器件进行了进一步的对比实验。其中一半材料在表面处理时只腐蚀去除了 5 μm, 而另一半材料则腐蚀去除了 15 μm。图 8 和图 9 分别给出两部分器件的信号响应和噪声对比情况。可以看出: 总体上腐蚀去除 15 μm 的器件的信号比去除 5 μm 的器件好, 相比之下噪声的变化更为明显。

根据光导器件的信号响应表达式^[10]:

$$R_v = \frac{\eta \lambda}{hc} \cdot \frac{V_0}{lwt} \cdot \frac{\tau}{n} \quad (1)$$

式中: η 为器件的量子效率; λ 为入射波长; h 为 Planck 常数; c 为光速; V_0 为所加偏压; l, w, t 分别为器件的长度、宽度和厚度; τ 为器件少数寿命; n 为载流子浓度。可以看出: 器件的响应信号与其少数寿命直接相关。根据图 7 可以看出: 腐蚀 15 μm 后碲镉汞材料的平均少数寿命比腐蚀 5 μm 时高出 25% 左右, 将图 8 中所有的器件进行统计, 可以得到腐蚀 15 μm 的器件的信号比腐蚀 5 μm 的器件高大概 27%, 与少数寿命的改善程度基本一致。

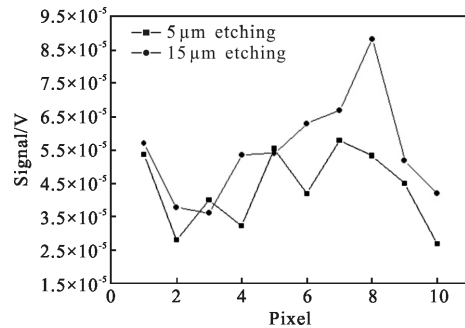


图 8 精抛后分别腐蚀 5 μm 和 15 μm 制备得到光导器件的信号比较

Fig.8 Comparison of response signal for the PC detectors with etching depth of 5 μm and 15 μm respectively

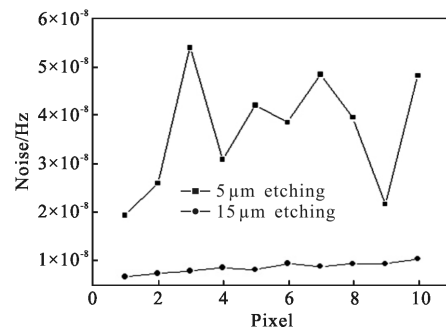


图 9 精抛后分别腐蚀 5 μm 和 15 μm 制备得到光导器件的噪声比较

Fig.9 Comparison of noise for the PC detectors with etching depth of 5 μm and 15 μm respectively

相比之下, 腐蚀去除 15 μm 的器件的噪声明显低于另一部分器件, 两者平均相差 5 倍左右, 因此可以看出: 由于抛光对碲镉汞材料造成的亚表面损伤, 会导致器件的噪声增大, 当将这一损伤层去除后, 器件的噪声性能会得到明显的改善。

光导器件的噪声主要有热噪声、产生复合噪声

和低频 $1/f$ 噪声。其中热噪声主要与器件的电阻和温度有关,在此可以忽略。产生复合噪声 V_{gr} 与器件中热或光激发的自由载流子密度的涨落有关,可以表示为:

$$V_{gr} = \frac{2V_0}{\sqrt{Iwt}} \cdot B \cdot \tau^{-1/2} \cdot \Delta f^{1/2} \quad (2)$$

式中:参数 B 与材料的载流子浓度和迁移率有关, Δf 为电子学带宽,可见由于器件少子寿命的提高会降低其产生复合噪声。低频 $1/f$ 噪声则与器件的表面效应密切相关,通常认为与表面载流子的涨落有关^[10],当器件的表面存在大量的缺陷时,器件表面钝化层内的载流子与体内载流子会发生不断的交换而引起载流子数目的涨落,从而会导致器件低频噪声的出现。图 10 给出两种器件的噪声频谱,明显可以看出:精抛后腐蚀去除 $15 \mu\text{m}$ 的器件具有更低的低频噪声,因此,可以认为器件噪声降低的主要原因是由于腐蚀去除亚表面损伤层而改善了器件的低频噪声。

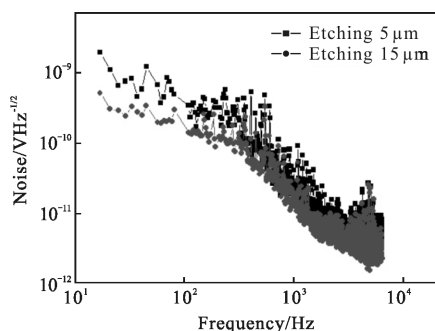


图 10 精抛后分别腐蚀 $5 \mu\text{m}$ 和 $15 \mu\text{m}$ 的光导器件的噪声频谱

Fig.10 Noise spectra of the PC detectors with etching depth of $5 \mu\text{m}$ and $15 \mu\text{m}$ respectively

3 结 论

利用椭圆偏振光谱方法针对化学机械抛光后的碲镉汞材料测试得到了材料表面层的折射率随着腐蚀深度的变化,认为由于亚表面损伤层导致表面的腐蚀速率不均匀,从而形成高低不平的粗糙表面,使得材料的折射率随着腐蚀深度逐渐降低,并且通过使用有效介质模型对测试结果进行拟合,得到表面层厚度与腐蚀深度之间存在类似的关系。结果表明:化学机械抛光对碲镉汞形成的亚表面损伤层深度约为抛光颗粒尺寸的 $15\sim 20$ 倍。通过少子寿命对比和光导器件性能的对比,表明将这一损伤层完全去除

后,材料的少子寿命得到改善,器件的响应信号也得到了相应的提高,同时噪声明显下降,噪声频谱测试表明:这是由于器件的低频噪声得到了明显的降低。

参 考 文 献 :

- [1] Michael Quirk, Julian Serda. Semiconductor Manufacturing Technology [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2004: 477.
- [2] Luo Jianfeng, Dornfeld David A. Material removal mechanism in chemical mechanical polishing: theory and modeling [J]. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 2001, 14(2): 112-133.
- [3] Qiao Hui, Zhou Wenhong, Ye Zhenhua, et al. Hydrogenation on HgCdTe photoconductive detectors[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(2): 261-264. (in Chinese)
乔辉, 周文洪, 叶振华, 等. 光导型碲镉汞探测器的氢化研究[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(2): 261-264.
- [4] Liu Dafu, Wu Ligang, Xu Guosen, et al. Reliability of long-length PC HgCdTe IR detectors [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(3): 289-293. (in Chinese)
刘大福, 吴礼刚, 徐国森, 等. 长沙光导 HgCdTe 红外探测器的可靠性[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(3): 289-293.
- [5] Wang Ping, Zhu Longyuan, Li Xiangyang, et al. Chemical structure of HgCdTe anodic oxide [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(2): 208-211. (in Chinese)
王平, 朱龙源, 李向阳, 等. 碲镉汞阳极氧化层的化学结构分析[J]. 红外与激光工程, 2006, 35(2): 208-211.
- [6] Zhou Fang, Tian Ying, Yao Ying. The method study on electrochemical etch of HgCdTe surface [J]. *Infrared Technology*, 2001, 23(4): 18-21. (in Chinese)
周芳, 田莹, 姚英. HgCdTe 表面电化学腐蚀方法研究[J]. 红外技术, 2001, 23(4): 18-21.
- [7] Yan Li, Jie Wanqi, Hang Gao, et al. A new high-efficiency and low-damage polishing process of HgCdTe wafer [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2012, 27: 229-232.
- [8] Salvador Bosch, Josep Ferre-Borrull, Norbert Leinfellner, et al. Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations [J]. *Surface Science*, 2000, 453: 9-17.
- [9] Lopes V C, Syllaios A J, Chen M C. Minority carrier lifetime in mercury cadmium telluride [J]. *Semicond Sci Technol*, 1993, 8: 824-841
- [10] 汤定元, 糜正瑜, 等. 光电器件概论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.