

B⁺ 注入 HgCdTe 快速热退火的研究

刘家璐 张廷庆 冯建华 周冠山

(西安电子科技大学微电子研究所, 西安 710071)

应明炯

(电子工业部第 11 研究所, 北京 100015)

(1997 年 5 月 4 日收到)

借助二次离子质谱和俄歇电子能谱对 B⁺ 注入 HgCdTe 有无 ZnS 膜包封在快速热退火条件下表层的 Hg 损失进行了深入的分析. 快速热退火温度为 300, 350 和 400 °C, 退火时间为 10 s. ZnS 膜厚度为 160 nm. 结果表明, 300 °C, 10 s 快速热退火后, 有 ZnS 膜包封的 HgCdTe 表层没有 Hg 损失. 对 B⁺ 注入 HgCdTe N⁺-P 结快速热退火工艺流程进行了优化. 结果表明, 快速热退火放在光刻金属电极之后进行, 可以改善结的特性.

PACC: 6170T; 6180B; 6180J; 6170W

1 引 言

碲镉汞(Hg_{1-x}Cd_xTe)是一种三元窄禁带化合物半导体, 它的禁带宽度随组分 x 的增加而增加. 它是当前研制 1—3 μm , 3—5 μm 和 8—14 μm 三个波段红外焦平面阵列的重要材料. 作为光伏型红外探测器的核心 PN 结, 普遍采用 B⁺ 注入形成. 为了消除注入损伤, 改善 N⁺-P 结特性, B⁺ 注入后还需进行退火. 由于 HgCdTe 受热时组分 Hg 极易挥发, 其结果会使晶体组分 x 值以及自身受主浓度变化, 从而造成材料和器件特性变坏, 因此对于 HgCdTe 材料, 退火方式和退火条件的选择极为重要. 为了防止 Hg 挥发, 以往采用时间较长的常规热退火时, 需要把 HgCdTe 晶片放在充 N₂ 或充 Hg 的密封石英容器中进行, 工艺非常复杂, 往往得不偿失, 为此有时就不退火. 离子注入快速热退火(RTA)技术具有退火时间短、注入损伤消除好且简单易控等优点, 近年来已从硅器件推广应用到 GaAs, InP 和 InSb 等 III-IV 族化合物半导体器件的研制中. B⁺ 注入 HgCdTe 快速热退火成结的研究, 早在 80 年代后期就有报道^[1]. 本文借助二次离子质谱(SIMS)和俄歇电子能谱(AES)着重对 B⁺ 注入 HgCdTe 快速热退火特性表层 Hg 损失进行了深入的分析, 得到了最佳快速热退火条件, 在此基础上, 优化了快速热退火成结工艺, 制备出了性能优良的 HgCdTe N⁺-P 结.

2 实 验

HgCdTe 样品分为两类: 一类用于 B⁺ 注入 HgCdTe 快速热退火表层 Hg 损失的分析,

另一类用于 B^+ 注入 $HgCdTe$ N^+-P 结快速热退火工艺流程的优化. 这两类样品均采用碲溶剂法生长的 p 型 $HgCdTe$ 单晶片, 组分 x 值为 $0.200-0.212$, 载流子浓度 $p = (4-6) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率 $\mu_p > 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. B^+ 注入能量为 100 keV , 注入剂量为 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 注入束流为 $3 \mu\text{A}$.

用于快速热退火表层 Hg 损失分析的样品, 首先进行 B^+ 注入, 然后在 KST-2A 型卤钨灯快速热退火设备中进行快速热退火. 氮气保护, 退火温度分别为 $300, 350$ 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间均为 10 s . 为了与常规热退火进行比较, 还制备了常规热退火样品, 先将需常规热退火的样品放入小石英管中, 充氮密封, 然后再置于管式炉中退火. 退火温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间为 30 min . 为了比较 ZnS 膜包封对 Hg 损失的影响, 还制备了有 ZnS 膜包封的 B^+ 注入 $HgCdTe$ 样品. ZnS 采用溅射方法淀积, 膜厚为 160 nm . 退火时保护气体为氮气.

用于优化 B^+ 注入 $HgCdTe$ N^+-P 结快速热退火工艺流程的样品制备工艺如图 1 所示.

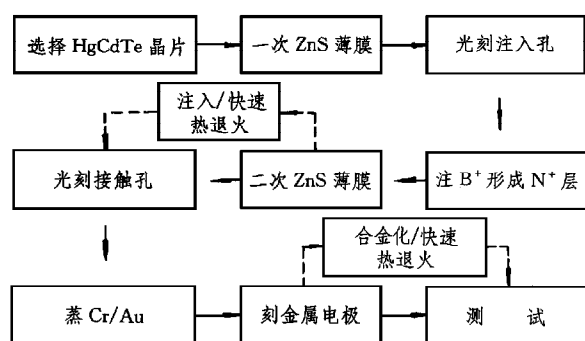


图 1 B^+ 注入 $HgCdTe$ N^+-P 结快速热退火工艺流程简图

可以看到, 快速热退火可以直接放在 B^+ 注入后进行, 但是最好放在第二次生长 ZnS 膜后进行, 这样 ZnS 膜能阻挡退火过程中 Hg 的挥发, 简称注入/快速热退火; 也可放在光刻金属电极后进行, 快速热退火可起到合金化的作用, 简称合金化/快速热退火. 为了比较, 还测量了未经快速热退火的 B^+ 注入 $HgCdTe$ N^+-P 结的特性.

采用 RIBER IMS 四极型 SIMS 仪测试了各种退火样品 B 原

子在 $HgCdTe$ 中的分布剖面. 采用 PHI-600 型 AES 仪及 SIMS 分析了各种退火样品表层 Hg 的损失. 采用 HP-4140B 型半导体测试仪在低温 77 K 下测量了 B^+ 注入 $HgCdTe$ N^+-P 结各类样品的 $I-V$ 特性.

3 结果与讨论

图 2 示出 SIMS 测量的 B^+ 注入 $HgCdTe$ 未退火、常规热退火及各种快速热退火条件下 B 原子的浓度分布剖面. 为了比较, 图 2 中还给出用 TRIM89(transport of ions in matter)程序模拟计算了 99999 个 B^+ 注入 $HgCdTe$ 的理论曲线. 可以看到, B^+ 注入 $HgCdTe$ 未退火的 B 原子浓度分布与理论曲线一致. 经 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min 常规热退火以及 $300, 350$ 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 各 10 s 快速热退火后, B 原子几乎没有再分布. 这证实了 B 原子在 $HgCdTe$ 中是慢扩散杂质, 与文献[2]的报道一致.

图 3 示出 AES 测得的未退火、常规热退火和快速热退火 $HgCdTe$ 样品表层 Hg 损失与 AES 溅射时间的关系. 图中纵坐标是归一化后样品中 Hg 的相对含量. 可以看到, 各条曲线有一个共同的特点, 即各种退火样品表层 Hg 含量比体内低, 即使是未退火的样品也

如此, 这表明, HgCdTe 样品在存放期间, 或在机械化学抛光等表面处理过程中, 样品表面有部分 Hg 原子逸出, 这也证实了 HgCdTe 材料中的 Hg—Te 键较弱, Hg 极易从表层逸出^[3].

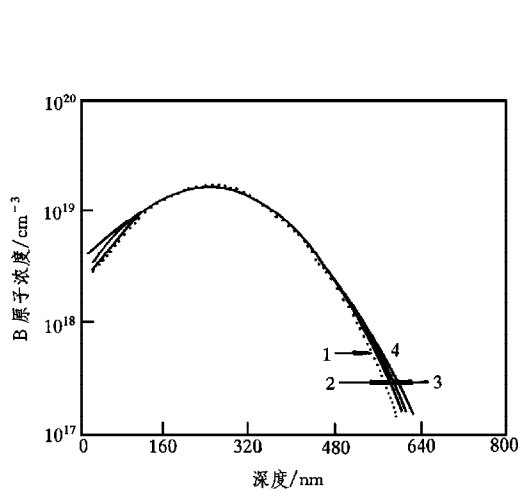


图2 B^+ 注入 HgCdTe 未退火、常规热退火和快速热退火 B 原子的浓度分布 曲线 1 为 TRIM 模拟结果; 曲线 2 为未退火; 曲线 3 为快速热退火; 曲线 4 为常规热退火

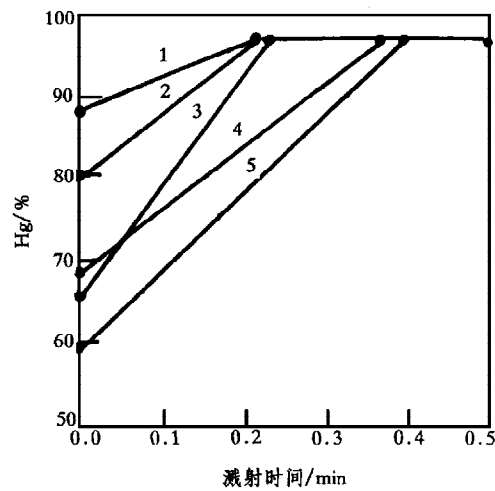


图3 Hg 相对含量与溅射时间的关系 曲线 1 为未退火; 曲线 2 为快速热退火, 300℃, 10s; 曲线 3 为常规热退火, 200℃, 30min; 曲线 4 为快速热退火 350℃, 10s; 曲线 5 为快速热退火, 400℃, 10s

从图 3 可看到, 未退火样品和常规热退火样品, 表层 Hg 的相对含量由 89% 下降到 66%; 快速热退火温度由 300℃ 上升到 400℃, 表层 Hg 的相对含量由 80% 下降到 59%。这表明, HgCdTe 样品在退火过程中, 表层 Hg 的损失与退火方式和退火温度有着强烈的依赖关系; 300℃, 10 s 快速热退火样品表层 Hg 的损失小于常规热退火样品。

从图 3 还可看到, 快速热退火样品表层 Hg 损失的深度随退火温度的升高而加深。300℃, 10 s 快速热退火样品表层 Hg 损失的深度约相当于 0.23 min AES Ar 离子的溅射时间, 而 400℃, 10 s 退火样品表层 Hg 损失的深度则相当于 0.4 min AES Ar 离子的溅射时间。常规热退火样品虽然退火温度比快速热退火温度低, 但退火时间很长, 表层 Hg 损失深度仍比 300℃, 10 s 快速热退火样品略深。

由上述 AES 分析可见, HgCdTe 样品当快速热退火为 300℃, 10 s 时, 无论是表层 Hg 损失的量, 还是表层 Hg 损失的深度, 均优于 200℃, 30 min 的常规热退火。

为了减少 HgCdTe 样品在退火过程中表层 Hg 损失, 除了要选用合适的退火方式和退火条件外, 往往还需在 HgCdTe 表面采取一定的保护措施, 如在 HgCdTe 样品表面溅射一层 ZnS 薄膜, 作为 HgCdTe 样品退火的保护膜。

图 4 示出有 ZnS 保护膜的 HgCdTe 样品未退火的 Hg 的 SIMS 分布剖面。ZnS 膜厚为 160 nm。可以看到, 从 ZnS/HgCdTe 界面到 ZnS 一侧, Hg 的浓度急剧下降, 这表明 ZnS 保护膜对 HgCdTe 样品表面有很好的保护作用。图 5 示出有 ZnS 保护膜的 HgCdTe 样品经

300 ℃, 10 s 快速热退火后 Hg 的 SIMS 分布剖面. 对照图 4, 可以认为, 经 300 ℃, 10 s 退火后, 在 HgCdTe 样品表层没有出现 Hg 的损失, 160 nm 的 ZnS 膜能够阻挡 HgCdTe 样品表

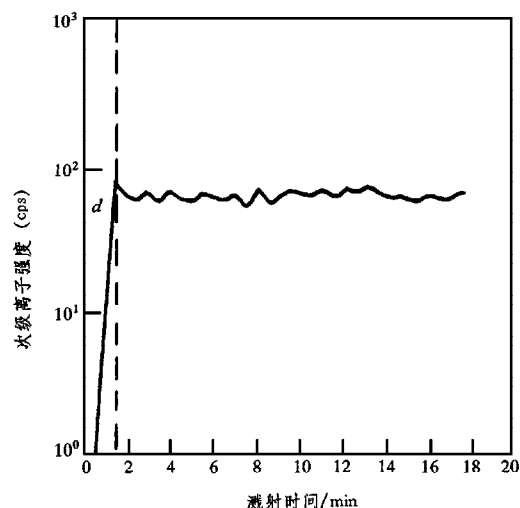


图 4 有 ZnS 保护膜未退火 HgCdTe 样品 Hg 的 SIMS 分布 膜厚 $d=160$ nm

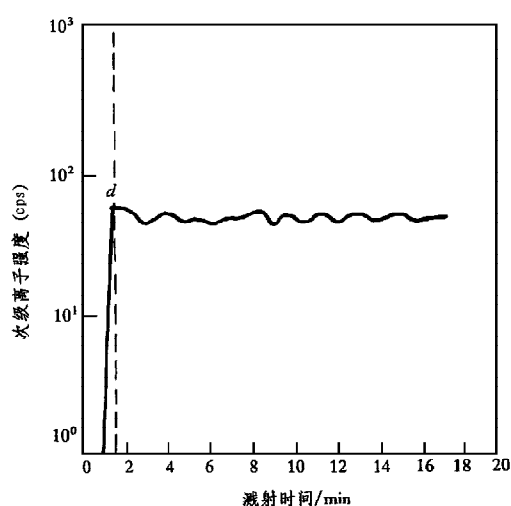


图 5 有 ZnS 保护膜 300 ℃, 10 s 快速热退火 HgCdTe 样品 Hg 的 SIMS 分布 膜厚同图 4

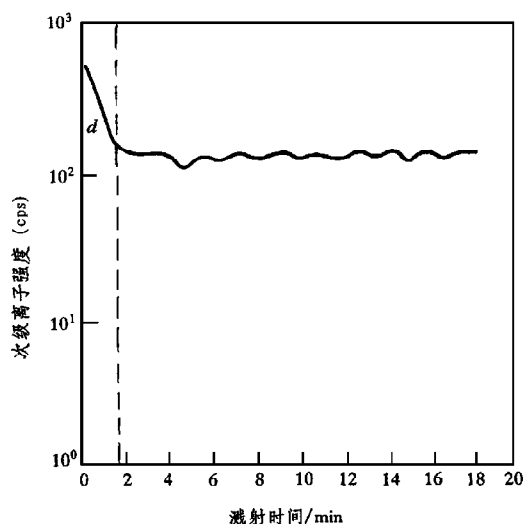


图 6 有 ZnS 保护膜 400 ℃, 10 s 快速热退火 HgCdTe 样品 Hg 的 SIMS 分布 膜厚同图 4

层 Hg 的挥发. 图 6 示出有 ZnS 保护膜的 HgCdTe 样品经 400 ℃, 10 s 快速热退火后 Hg 的 SIMS 分布. 可以看到, 在 ZnS 膜中有 Hg 的堆积, 即 Hg 已从 HgCdTe 一侧通过 ZnS/HgCdTe 界面迁移到 ZnS 膜中. 这表明, 快速热退火温度上升到 400 ℃, 160 nm 的 ZnS 膜已不能阻挡 Hg 的逸出.

由上述 SIMS 分析可见, 当 HgCdTe 样品 ZnS 保护膜厚为 160 nm 时, 快速热退火温度以 300 ℃ 为最佳.

通过 AES 和 SIMS 分析, 在确定了快速热退火条件后, 为了优化 B^+ 注入 HgCdTe N^+-P 结快速热退火工艺流程, 又进行了注入/快速热退火和合金化/快速热退火实验, 约测试了近 1000 个管芯的 $I-V$ 特性. 测试表明, 快速热退火放在第二次生

长 ZnS 膜后进行, 虽然 HgCdTe N^+-P 结反向特性有了明显改善, 提高了零偏电阻 R_0 , 但正向特性不够理想, 如图 7 所示. 正向特性不理想的主要原因是串联电阻较大所致, 而引起串联电阻增大的可能原因是快速热退火过程中 ZnS 在高温下与 HgCdTe 相互作用, 在

其界面处形成难以腐蚀的络合物,影响了 Cr/Au 与 HgCdTe 之间的接触,从而造成了器件的串联电阻增大,并最终影响器件的正向特性.若把快速热退火放在光刻金属电极后进行,既有 ZnS 膜覆盖,又可起到合金化的作用,其 I-V 特性如图 8 所示.从图 8 可看到,经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 退火后, N^+-P 结的正反向特性均有了明显的改善, R_0 也有了较大的提高.这表明 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 快速热退火放在光刻金属电极后进行,不但消除了注入损伤,提高了载流子寿命,改善了 N^+-P 结的反向特性,而且还起到了合金化的作用,减少了 Cr/Au 电极与 HgCdTe 之间的接触电阻,也改善了 N^+-P 结的正向特性.

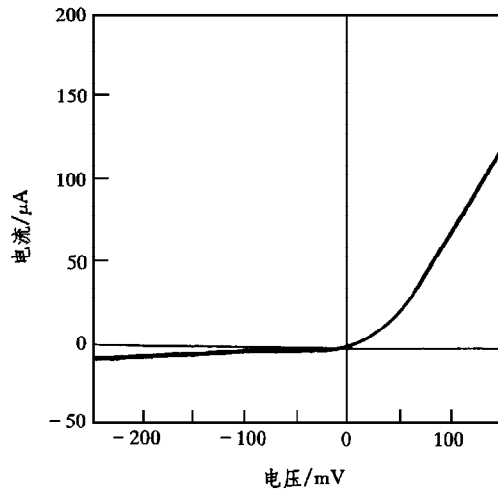


图7 B^+ 注入 HgCdTe N^+-P 结注入/快速热退火($300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s) I-V 特性

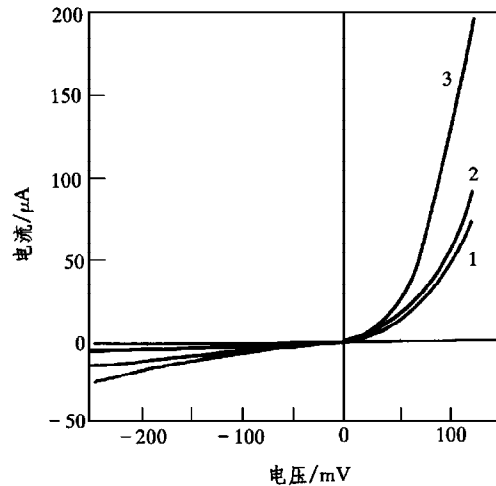


图8 B^+ 注入 HgCdTe N^+-P 结合合金化/快速热退火 I-V 特性 曲线 1 为未退火;曲线 2 为快速热退火, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s ;曲线 3 为快速热退火, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s

4 结 论

借助 AES 和 SIMS 对 B^+ 注入 HgCdTe 快速热退火、常规热退火以及有无 ZnS 膜封装条件下表层 Hg 的损失进行了深入的分析.在表层无 ZnS 膜封装时, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 快速热退火,表层已开始出现 Hg 的逸出,随着退火温度的增加,表层热分解越严重, Hg 损失亦越严重.在表层有 160 nm 的 ZnS 膜封装时, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 快速热退火 HgCdTe 表层基本不出现 Hg 的损失.仅从 Hg 损失方面看, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 快速热退火优于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min 常规热退火.

B^+ 注入 HgCdTe 快速热退火成结时,快速热退火应放在光刻金属电极后进行,原因之一是退火时 N^+-P 结表层有 ZnS 封装,可阻止 Hg 损失;原因之二是实现了快速合金化,即离子注入快速热退火与金属电极合金化两个热过程一次完成,使 N^+-P 结正向和反向 I-V 特性均有所改善.在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 s 快速热退火条件下,已制备出性能优良的 N^+-P 结.

- [1] J. Syz, J.D. Beck, T.W. Orent *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1989), 396.
[2] K.L. Conway, W.G. Opyd, J.F. Gibbons *et al.*, *Nucl. Instr. Methods*, **209/210**(1983), 651.
[3] K.C. Dimiduk, W.G. Opyd, J.F. Gibbons *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**(1983), 1661.

STUDY OF B⁺-IMPLANTED HgCdTe UNDER RAPID THERMAL ANNEALING

LIU JIA-LU ZHANG TING-QING FENG JIAN-HUA ZHOU GUAN-SHAN

(*Microelectronics Institute, Xidian University, Xi'an 710071*)

YING MING-JIONG

(*The 11 th Institute, Ministry of Electronics Industry, Beijing 100015*)

(Received 4 May 1997)

ABSTRACT

Hg loss of B⁺-implanted HgCdTe with and without a ZnS film under rapid thermal annealing (RTA) has been analysed by secondary ion mass spectroscopy and Auger electron spectroscopy in detail. The temperatures for RTA are 300, 350 and 400 °C, and the duration is 10s. The thickness of ZnS film is 160nm. Results obtained show that the surface layer of HgCdTe with a ZnS film does not show Hg loss after RTA (300 °C, 10 s). The procedure of RTA for B⁺-implanted HgCdTe forming N⁺-P junction has been optimized. It was shown that RTA carried out after the lithography of the metal electrode can improve the junction characteristics.

PACC: 6170T; 6180B; 6180J; 6170W