



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器制备研究

作者姓名: 许 佳 佳

指导教师: 陈建新 研究员

中国科学院上海技术物理研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 微电子学与固体电子学

培养单位: 中国科学院上海技术物理研究所

2020 年 6 月

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

**Studies on fabrication of InAs/GaSb type II superlattice long
wavelength infrared photodetectors**

By

Xu Jiajia

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Philosophy

In Microelectronics and Solid electronics

Shanghai Institute of Technical Physics

Chinese Academy of Sciences

June, 2020

摘要

当探测目标的温度在近室温或更低温度时,其辐射能量的光谱分布主要处于红外长波段,此时需考虑长波红外探测技术,且长波范围 8-14 μm 是重要的大气窗口,因此研制长波红外焦平面探测器具有重要意义。但长波探测材料带隙狭窄,制备长波红外焦平面面临的一项技术难点在于长波探测器暗电流高。InAs/GaSb II 类超晶格是一种周期性量子结构材料,具有能带灵活可调、俄歇复合寿命长、有效质量大、暗电流易抑制等特点。特别是在长波波段,II 类超晶格材料均匀性好,是制备高性能长波红外焦平面的优选材料之一。本文主要围绕 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器工艺制备技术和光电性能研究展开,核心目标是降低超晶格长波红外探测器暗电流,制备出截止波长 12 μm 的高性能大面阵长波红外焦平面探测器。主要研究内容和创新点如下:

首先系统研究了氮化硅和氧化硅薄膜的生长工艺和薄膜性质。生长得到的薄膜用于InAs/GaSb II类超晶格红外探测器刻蚀时的掩蔽保护和焦平面器件台面的钝化。采用电感耦合等离子化学气相沉积 (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition, ICPCVD) 技术生长氮化硅薄膜,薄膜性能与硅烷流量、射频功率等工艺参数相关。其中硅烷流量影响薄膜的折射率和化学键构成,RF射频功率显著影响铟化物材料上的氮化硅薄膜应力。实验最终获得了快速沉积氮化硅薄膜的优化工艺,并应用于长波超晶格器件刻蚀前的掩蔽薄膜生长,具体工艺参数为:SiH₄流量45.0 sccm,N₂流量38.0 sccm,ICP功率2000 W,腔体压力8.0 mtorr,温度75 °C,RF功率0 W。同时获得了慢速生长氮化硅薄膜的优化工艺,薄膜的表面粗糙度低,适用于长波超晶格焦平面器件的台面钝化:SiH₄流量15.5 sccm,N₂流量12.5 sccm,ICP功率300 W,腔体压力8.5 mtorr,温度75 °C,RF功率0 W。实验同时简要研究了在铟化物材料上ICPCVD生长氧化硅薄膜,最终用于长波超晶格焦平面器件台面钝化的氧化硅薄膜生长工艺为:硅烷流量40 sccm,N₂O流量100 sccm,设备腔体工艺Pressure为8.0 mtorr,ICP功率2000 W,RF功率10 W,温度75 °C。

其次研究了 50%截止波长为 12.5 μm 的超晶格器件的台面蚀刻, 验证了表面漏电流与超晶格台面表面的 Sb 相关。湿法腐蚀的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外器件, -0.05 V 偏压下, 60 K 温度时暗电流密度为 $3.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, R_0A 为 $37.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着温度降低, 表面漏电流成为暗电流的主要部分, 表面漏电流形成的机理可能是在台面表面发生了 Sb_2O_3 和 GaSb 的歧化反应, 生成的半金属 Sb 在表面形成了漏电通道。干法刻蚀采用 Cl_2/N_2 组合的电感耦合等离子技术, 在优化的刻蚀条件下, 可获得优良的超晶格台面质量。其中温度是影响刻蚀结果的重要因素, 随着温度升高, 刻蚀速率上升, 刻蚀选择比增加, 台面的倾角趋于直角, 器件暗电流也随着刻蚀温度提高而下降。在本论文的实验条件下, 最优化的刻蚀温度是 170 $^\circ\text{C}$, 此时探测器的暗电流密度在 60 K 温度时为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, R_0A 为 $89.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 170 $^\circ\text{C}$ 刻蚀时, 超晶格台面表面的 GaSb 键消失, 同时器件的暗电流降低, 说明台面表面漏电流与与超晶格表面 GaSb 也相关。

最后开展了 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外大面阵焦平面器件研制。在焦平面制备过程中发现氮化硅薄膜钝化的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面器件比氧化硅钝化的器件在小反向偏压下的暗电流低, 根据文献推测氮原子可能在台面界面处与构成超晶格的原子形成了宽禁带氮化物, 利于抑制窄带隙长波红外器件在表面的漏电。实验最终利用论文优化的薄膜生长、刻蚀和氮化硅钝化等工艺制备了 640×512 的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面器件, 焦平面像元中心距 30 μm 。焦平面器件在 60 K 温度下, 偏压 -0.05 V 时, 像元暗电流为 $9.7 \times 10^{-11} \text{ A}$ (暗电流密度为 $1.3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), R_0A 达到 $838.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。探测器芯片与读出电路倒焊互连成焦平面器件, 在温度 60 K 时, 焦平面的盲元率降低到了 0.95%, 响应率非均匀性 2.8%, 峰值探测率 $6.61 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 噪声等效温差 17.2 mK, 是目前国内报道的截止波长 12 μm 超晶格长波 640×512 红外焦平面的最好水平。

关键词: InAs/GaSb, II 类超晶格, 长波, 器件工艺, 红外焦平面

Abstract

When the temperature of the detection target approaches room temperature, and its peak radiation wavelength is in the long-wave range. And 8-14 μm is an important atmospheric window. Therefore, developing of long-wave infrared focal plane detector is of great significance. However, the long-wave device has a narrow band gap, and one of the technical difficulties in preparing long-wave infrared focal plane lies in the high dark current of the long-wave detector. InAs/GaSb type II superlattice is a periodic quantum structure material, which has the characteristics of flexible band adjustment, long Auger composite life, and large effective mass. Especially for long-wave band, the type II superlattice has good uniformity and is one of the preferred materials for preparing high-performance long-wave infrared focal planes. The main research content of this dissertation is to focus on the preparation technology and photoelectric performance of the InAs/GaSb II superlattice long-wave infrared detector. The core goal is to reduce the dark current of the superlattice long-wave infrared detector and prepare a high-performance long-wave superlattice infrared focal plane detector. The main research contents and innovations are as follows:

Firstly, film deposition technology related to the preparation of superlattice devices was systematically studied. The silicon nitride film was grown by using the Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition (ICPCVD) technology. The performance of the film is related to the process parameters such as silane flow rate, ICP power and RF power. Among them, the RF power has an important influence on the stress of the silicon nitride deposited on the GaSb material. The RF power can make the compressive stress of the film reach 1000 MPa, which results the film to crack easily. The experiment finally obtained the optimized process of rapid deposition of silicon nitride, and applied to the mask growth of long-wave superlattice devices: SiH_4 flow 45.0 sccm, N_2 flow 38.0 sccm, ICP power 2000 W, chamber

pressure 8.0 mtorr, temperature 75 °C, RF power 0 W. At the same time, an optimized process of low-rate silicon nitride film deposition was obtained and applied to the mesa passivation of long-wave superlattice devices: SiH₄ flow 15.5 sccm, N₂ flow 12.5 sccm, ICP power 300 W, chamber pressure 8.5 mtorr, temperature 75 °C, RF power 0 W. The experiment also studied the deposition of silicon oxide film on GaSb material by ICPCVD. Unlike silicon nitride, the performance of silicon oxide is not related to various process parameters.

Secondly, the etching processes of the superlattice device with a 50% cutoff wavelength 12.5 μm were studied, and the relationship between the surface dark current and the Sb on sidewall surface was first proposed and verified. When device is wet etched by citric acid, the dark current density of the device is 3.8×10^{-3} A/cm², and R₀A is 37.2 Ω·cm² at 60 K. As the temperature decreases, the surface dark current will be the main part of the total current. The mechanism of surface dark current formation is that a disproportionation reaction between Sb₂O₃ and GaSb occurs on the sidewall surface of the mesa, and resulting a leakage channel of semimetal Sb on the surface. Dry etching using a Cl₂/N₂ inductively coupled plasma technology can obtain excellent electrical performance under the optimized etching conditions. Temperature is an important factor influencing the results of etching, as the temperature increases, the etching rate and etching selection ratio increase, the mesa tends to be right angle, and the dark current of the device also decreases. Within the scope of the experimental study, 170 °C is the optimal etching temperature. At 60 K, the dark current density of the long-wave device etched at 170 °C is 1.9×10^{-4} A/cm², R₀A is 89.1 Ω·cm². Above 150 °C, the state of Sb from GaSb has changed very significantly, GaSb gradually disappears on the sidewall surface, and the dark current of the device decreases, indicating that GaSb on the mesa surface is related to the surface dark current.

Finally, a 640 × 512 long-wave InAs/GaSb type II superlattice infrared focal plane array was developed by the above basic processes. When the focal plane pixel is at 77

K and the voltage is -0.05 V, the dark current is 2.7×10^{-9} A, and R_0A is $19.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$. At 60 K, the dark current of the pixel is reduced to 9.7×10^{-11} A, and R_0A reaches $838.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicating that the electrical performance of the pixel in the infrared focal plane with the silicon nitride passivation has been further improved. The focal plane array detector was flip-chip with the ROIC, and then loaded in a cryostat. The NETD of the focal plane array is 180 mK at 77 K, and the non-uniformity of the responsivity is 22%. At 60 K, the circuit injection efficiency will be higher than 90%. The bad pixel percent of the long-wave superlattice infrared focal plane array is 0.95%, the non-uniformity of the responsivity is lower to 2.8%, D^* is $6.61 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, NETD is as low as 17.2 mK.

Keywords: InAs/GaSb, Type II superlattice, Long wavelength, Device processing, Infrared focal plane array

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 红外辐射[1][2][3].....	1
1.2 红外探测器[7][8][9].....	4
1.2.1 红外探测器的发展.....	4
1.2.2 红外探测器按探测波长分类.....	6
1.2.3 红外探测器按材料技术类型分类.....	7
1.3 铟化物超晶格红外探测器.....	8
1.3.1 基本概念和性质.....	8
1.3.2 II 类超晶格红外探测器在国内外的的发展.....	10
1.3.3 II 类超晶格长波红外探测器的技术特点和难点.....	13
1.4 本论文的研究目的和内容构成.....	13
第 2 章 超晶格材料生长和器件工艺及表征方法.....	17
2.1 材料生长和表征.....	17
2.1.1 分子束外延.....	17
2.1.2 外延材料表征.....	19
2.2 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件工艺.....	21
2.2.1 介质薄膜生长.....	21
2.2.1.1 薄膜生长技术发展.....	21
2.2.1.2 ICPCVD 法生长薄膜.....	22
2.2.2 器件台面蚀刻.....	23
2.2.2.1 湿化学腐蚀.....	24
2.2.2.2 反应离子刻蚀.....	25
2.2.3 器件台面钝化.....	28
2.2.3.1 硫钝化和 ALD 钝化.....	28
2.2.3.2 介质薄膜钝化.....	29
2.3 测试和表征技术.....	30
2.3.1 测试和表征设备及原理.....	30

2.3.2 红外焦平面测试系统.....	33
2.4 计算分析.....	34
2.4.1 暗电流计算分析.....	34
2.4.2 红外焦平面测试分析.....	35
2.5 本章小结.....	36
第 3 章 ICPCVD 生长介质薄膜研究.....	37
3.1 ICPCVD 生长氮化硅介质薄膜.....	37
3.1.1 硅和砷化镓衬底上氮化硅薄膜生长.....	38
3.1.1.1 硅烷流量对氮化硅薄膜的影响.....	38
3.1.1.2 RF 功率对氮化硅薄膜的影响.....	42
3.1.1.3 ICP 功率对氮化硅薄膜的影响.....	44
3.1.2 铟化镓衬底上氮化硅薄膜生长.....	45
3.1.2.1 硅烷流量对氮化硅薄膜的影响.....	46
3.1.2.2 RF 功率对氮化硅薄膜的影响.....	51
3.1.2.3 ICP 功率对氮化硅薄膜的影响.....	53
3.2 ICPCVD 生长氧化硅介质薄膜.....	55
3.3 本章小结.....	58
第 4 章 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面蚀刻.....	61
4.1 长波 InAs/GaSb II 类超晶格材料生长.....	61
4.1.1 外延材料结构.....	61
4.1.2 外延材料生长.....	62
4.1.3 外延材料表征.....	63
4.2 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面腐蚀.....	64
4.2.1 湿法腐蚀过程对台面的影响.....	64
4.2.2 湿法腐蚀对器件电学性能的影响.....	67
4.3 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面刻蚀.....	70
4.3.1 ICP 气体流量对刻蚀结果的影响.....	71
4.3.2 ICP 温度对刻蚀结果的影响.....	72
4.3.3 ICP 功率对刻蚀结果的影响.....	74
4.3.4 ICP 刻蚀对器件电学性能的影响.....	75
4.4 本章小结.....	79
第 5 章 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面制备和性能测试.....	81
5.1 长波超晶格红外焦平面器件制备.....	81

5.1.1 焦平面器件制备工艺.....	81
5.1.2 焦平面器件光电性能测试.....	83
5.2 长波超晶格红外焦平面测试.....	86
5.3 本章小结.....	90
第 6 章 总结与展望.....	93
6.1 总结.....	93
6.2 展望.....	95
参考文献.....	97
致 谢.....	103
作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果.....	105

第1章 绪论

红外辐射在 19 世纪初被发现，这个发现像是为人类增加了另一双观看世界的眼睛，其衍生出来的红外技术在两个多世纪以来一直在造福于人类社会。未来世界，红外技术更将不会缺席。回顾近半个世纪，红外技术的发展非常迅速，一方面其应用已扩宽至各行各业，包括航天遥感、科学研究、工农业生产、医疗卫生、机器视觉、智能出行以及家居物联等；另一方面，红外技术本身也在不断地自我创新，各种新型红外材料和器件从实验室走向了应用。在高端应用领域，红外技术在第一代和第二代的发展过程中获得了深厚的技术沉淀。以大规模、高分辨、多波段、高集成、轻型化和低成本为特征的第三代焦平面也获得了长足发展。在此阶段，碲镉汞红外焦平面地位虽不可撼动，但基于 III-V 族半导体材料的量子阱和 II 类超晶格红外探测技术发展也非常快，InAs/GaSb II 类超晶格 (Type II Superlattice, Type II SLs) 在长波红外探测领域更是被多方看好。本文的主要研究内容即围绕 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器相关的制备技术和光电性能研究展开，并获得了高性能的 640×512 超晶格长波红外焦平面探测器。本章首先介绍红外辐射和红外探测技术相关研究背景，并通过对 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器国内外发展现状的介绍，引出本论文的研究目的和论文的主要工作。

1.1 红外辐射[1][2][3]

为什么人们沐浴在阳光下，就会感觉到温暖？我们知道答案是红外辐射效应。早在1800年，来自英国的天文学家Mr. William Herschel用棱镜将太阳光分成七个单色光时，发现在红色光外的黑暗区域，温度反而更高，反复实验证明，在红外光一侧，存在一种肉眼不可见的“热线”，后来称为红外线，也就是红外辐射，英文名“infrared”，其拉丁文前缀“infra”的意思即是“下方”的意思，指可见色谱红端以下的区域。至此，人类对电磁波波段的认知又增加了一非常宽的范围，它存在于可见光和微波波段之间，介于 $0.75 - 1000 \mu\text{m}$ 的波长范围，与 γ 射线、X

射线、紫外线、可见光、微波、以及无线电波等共同构成电磁波带，如图1.1所示。

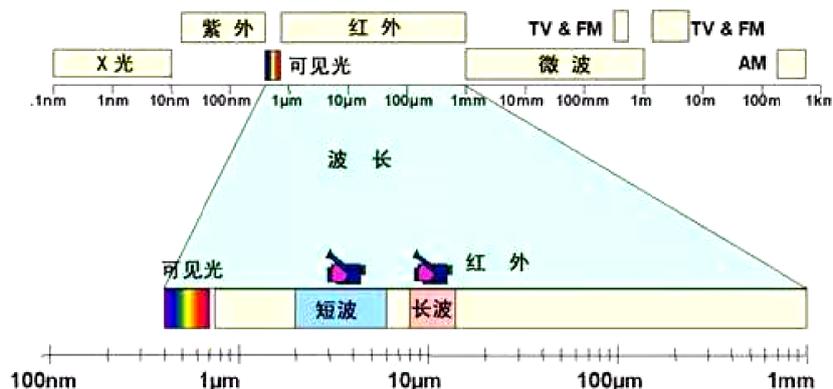


图 1.1 电磁波辐射和红外辐射波段[4]

Figure 1.1 Electromagnetic wave spectrum and infrared band

红外辐射遵守相关热辐射定律[2]，包括阐述热平衡状态下物体热辐射与热吸收之间关系的基尔霍夫定律和用以描述黑体全辐射出射度与黑体温度关系的斯特藩-玻尔兹曼定律，普朗克辐射定律描述了任意温度下黑体辐射出射度与波长之间的关系。黑体光谱能量密度与波长关系的表达式为：

$$W_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1} \quad \dots (1-1)$$

式中， W_{λ} 为能量密度， h 为普朗克常数， T 为黑体绝对温度， k_B 为玻尔兹曼常数， c 为光速， λ 为波长。其中黑体作为朗伯体遵循的辐射出射度和亮度的关系为：

$$M_{\lambda} = \pi L_{\lambda} \quad \dots (1-2)$$

而黑体辐射亮度与能量密度的关系为：

$$L_{\lambda} = cW_{\lambda}/(4\pi) \quad \dots (1-3)$$

可得出黑体辐射出射度与波长关系的普朗克定律，其中 M_{λ} 为黑体辐射出射度：

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/(\lambda k_B T)} - 1} \quad \dots (1-4)$$

在不同温度下，黑体辐射出射度对波长的关系如图 1.2 所示，从图中可知，室温 300 K 下物体红外辐射的峰值波长大约在 10 μm 。

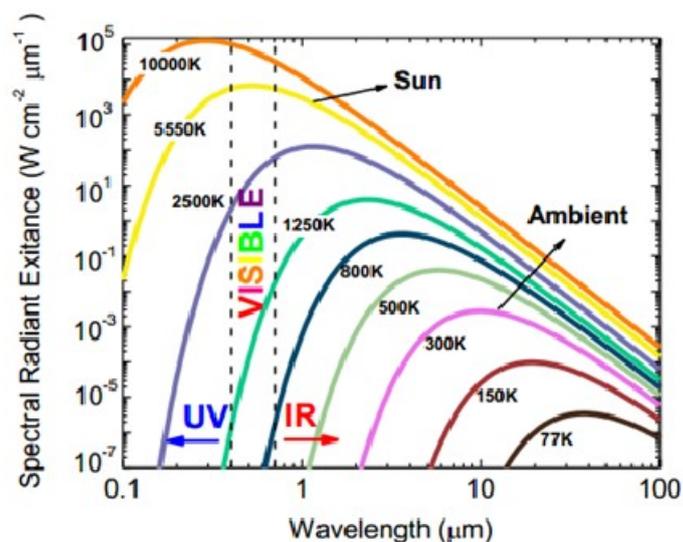


图 1.2 黑体辐射出射度与温度和波长关系[5]

Figure 1.2 Exitance as a function of the temperature and wavelength of the object

包裹地球的大气主要由气体（ N_2 、 O_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 CO 、 O_3 ……）、悬浮的各种尺度微粒尘埃、水滴等组成气溶胶，并对在大气层中传输的某些特定波段的电磁波产生反射、散射和吸收作用，使得电磁波辐射出现衰减。而各电磁波衰减的程度不尽相同，透射率也不同，把受到大气衰减作用轻，电磁波透过率高的波段叫做大气窗口。在红外波段具有非常显著的窗口效应，大气窗口是遥感作业时选择波段的重要依据。

图1.3 显示了红外波段不同波长的电磁辐射在大气中传输的透射率。1.4-2.5 μm 的波段常被用来探测植被含水量以及用于地质制图等，透过率约为80%。3.0-5.0 μm 总体透过率约为60%-70%。长波红外窗口是8.0-14.0 μm ，又称热红外窗口，主要来自物体自身的热辐射，特别适合在夜间成像，该窗口辐射透过率约80%。1.4-2.5 μm 的短波红外，3.0- 5.0 μm 的中波红外和8.0-14.0 μm 的长波红外窗口，是红外探测最重要的三个大气窗口，在红外探测和遥感中应用广泛。

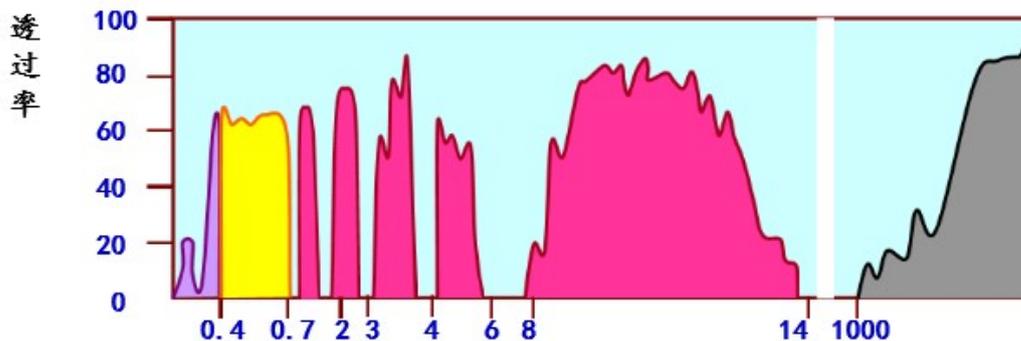


图 1.3 电磁波辐射大气窗口[6]

Figure 1.3 Atmospheric window of radiation

1.2 红外探测器[7][8][9]

1.2.1 红外探测器的发展

如果人类的眼睛可以感知红外光,那么这个世界会呈现出可见光条件无法发现的各种特征,眼睛可轻易看清一片漆黑中的人和物,体温较高的人可瞬间被眼睛识别,物体结构中的薄弱位置也会被眼睛发现。可实际上,人类的眼睛只能感知可见光,需要借助红外辐射能量的转化器才能看清红外光,这就是红外探测器,它用于将红外辐射中的能量转换为可测量的形式。现代红外探测器利用的主要是红外热效应和光电效应。

F.W.赫歇耳在发现红外辐射时已经使用了最原始的热敏型红外探测器,即水银温度计。1829年,诺比利(L. Nobili)利用当时新发现的温差电效应,又称Seebeck效应,制成了一种以半金属Bi和Sb为温差电偶的热敏型探测器,称作温差电型红外探测器,也称真空温差电偶,并将众多热电偶串连在一起,发明了第一个热电堆。1880年,朗利(Samuel Pierpont Langley)利用金属的电阻随温度变化的特性制成另一种热敏型红外探测器,称为测辐射热计,这是最早的Bolometer测辐射热计,在此基础上发展得到的微辐射热计MicroBolometer是最早进入商用领域的红外探测器。上世纪40年代,高莱发明了一种利用气体热膨胀制成的气动型红外探测器,又称高莱管,同期,采用半导体材料制作的测辐射热计和温差电型红外探测器使探测器的性能得到进一步改进。60年代中期,出现了热释电探测器,如氧化钒(VO_x),它具有高的电阻温度系数,被广泛应用于非制冷型的红外探测及成像领域,此外热释电探测材料还有铌酸锶钡和钽酸锂等

[10][11][12]。

光子型红外探测器是利用半导体的光电效应制成的红外探测器，20 世纪中期，红外探测材料得以大量开发，如硫化铅（PbS）、硒化铅（PbSe）、碲化铅（PbTe）和锑化铟（InSb）红外探测器。50 年代末，多元化合物红外探测材料使得频带间隙调节成为可能，其中 II-VI 族碲镉汞（Mercury Cadmium Telluride, HgCdTe, MCT）红外探测器因带隙可调，以禁带直接跃迁方式响应红外辐射使其对红外光高度敏感，红外吸收效率很高，在其被发明至今，一直是红外探测器制造的首选。近三十年，半导体材料科学的发展以及半导体微细加工技术的进步，推动了红外探测技术的快速发展，全新的量子调控概念被应用到新型的探测器材料中，如量子阱红外探测器（Quantum Well Infrared Photodetector, QWIP）和 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器[13]。

光子型红外探测器分为光导型红外探测器和光伏型红外探测器两种，光导效应被史密斯（Willoughby Smith）发现。光伏效应由贝克勒尔（Edmund Becquerel）发现。光导型探测器的机理和光敏电阻的工作原理类似，都利用了材料的光电导效应，探测器吸收能量足够大的入射光子，载流子从束缚态被激发，使得自由载流子浓度增加，材料的电导率改变。光伏型探测器利用了 P 型和 N 型半导体组成 PN 结的光生伏特效应。能量大于禁带宽度的红外光子在 PN 结吸收区内被吸收产生电子空穴对，内建电场使电子漂移至 N 区，空穴漂移至 P 区，形成光电压，输出短路则形成反向的光电流。光伏探测器易与互补金属氧化物半导体（Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS）集成读出电路相匹配，所以目前红外焦平面（Infrared Focal Plane Arrays, IRFPA）探测器一般为光伏探测器。

红外探测器的发展经历了三代更迭，第一代主要是以单元、多元器件进行光机串/并扫描成像；第二代是线列或中小规模面阵焦平面；第三代红外焦平面，以大面阵、高分辨、高灵敏、多波段为特征，正处于蓬勃发展期，图 1.4 是一种第三代红外焦平面器件的实物图。

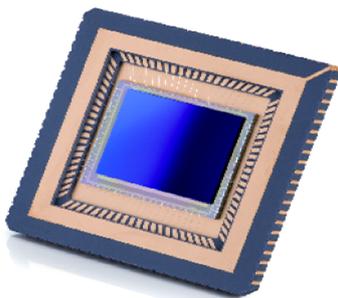


图 1.4 红外探测焦平面器件的实物图

Figure 1.4 An infrared focal plane array detector

1.2.2 红外探测器按探测波长分类

在实际应用中，红外探测器按探测波长一般可分为短波红外探测器、中波红外探测器和长波红外探测器（Long Wavelength Infrared, LWIR）。三种波长的红外探测正好覆盖了短中长三个大气窗口。

短波红外探测器工作波长在 $1.0\text{-}3.0\ \mu\text{m}$ 范围，在满月和晴朗星空条件下，夜天光的大部分光谱辐射亮度集中在短波红外波段，其中包括高温物体主动辐射和自然环境反射。短波红外探测包括主动探测和被动探测两种。主动成像采用人工短波红外光源照明，接收目标反射并成像。被动成像方式是接收物体辐射信息并成像。短波红外探测器可在较高温度工作，制冷成本较低。中波红外探测器的探测波段在 $3.0\text{-}5.0\ \mu\text{m}$ 范围。较高温度的目标在这个区域有很强的辐射，如尾焰目标，舰载探测，如果温度高于 $300\ \text{K}$ ，一般用到中波红外探测系统。在光学衍射限制和同一分辨角的情况下，中波红外相机的光学口径要小，这对降低红外热成像系统的体积和重量有着显而易见的贡献，符合未来热像仪轻重量和小尺寸的发展趋势。中波红外探测器，其带隙宽度较长波探测器宽，暗电流也较长波探测器低。由于探测波段的重要性，中波红外探测器受到各研究所和应用机构的重视，也因此中波红外探测器的性能获得持续提升。

长波红外探测器探测波长在 $8.0\text{-}14\ \mu\text{m}$ ，对于目标温度较低，大气传输路径长，大气环境特殊的情况，长波探测更具优势。当目标温度在 $300\ \text{K}$ 时，其黑体辐射峰值波长在 $10\ \mu\text{m}$ ，并且随着温度降低，其峰值辐射波长更长。因此，对于室温或更低温度探测，可以获得更大的信号能量。基于红外成像探测的海上舰船盯瞄是海上防御的重要手段和亮点，在海上，无论是夏季高温高湿的气相条件还

是冬季干冷的气候条件,长波段红外的透过率均明显要高于中波段红外的透过率,因此从提高探测距离和信噪比的角度出发,选择长波红外要比中波有利。此外长波红外探测器抗海上亮带和鱼鳞波等自然干扰能力比较强,在抗人为干扰方面,如烟幕、诱饵等,长波红外探测器也要强于中波红外探测器[14]。在陆地应用方面,一直是希望采用长波红外探测器来更好地透过烟雾、灰尘和迷雾,获得更好的视野,地面上热的物体如爆炸、太阳反射等可能引起探测器饱和,长波探测器更适合在这样的环境下使用。总之,长波红外探测器能提供针对复杂环境和不良能见度条件下优越的目标识别能力[15]。但长波红外焦平面探测器价格一直较为昂贵,最主要的原因是长波材料带隙狭窄,制备长波红外探测器工艺难度较大。

1.2.3 红外探测器按材料技术类型分类

本论文仅就 MCT、QWIP 和 InAs/GaSb II 类超晶格三种红外探测技术进行说明,这三种材料技术都可实现长波红外探测。碲镉汞材料属于直接带隙半导体材料,可通过调节三种原子组份调节探测波长,覆盖 1-30 μm 几乎整个红外波段,其吸收系数和量子效率通常高于 80%。碲镉汞材料中电子有效质量小,载流子迁移率高,对红外辐射响应速率快,在第三代凝视型红外焦平面中很受重视,但碲镉汞红外探测器造价较为昂贵。量子阱红外探测器材料是一种周期性异质结构材料,得益于分子束外延技术的发展, GaAs/AlGaAs 量子阱材料得到广泛和深入的研究。量子阱是通过结构设计和周期厚度变化来实现对探测波长的调节,材料生长缺陷密度低,探测器制备工艺稳定,目前某些长波量子阱焦平面探测器已经商用化。但量子阱的光谱呈窄谱吸收,光跃迁属带内子带跃迁,只对平行于生长面的光响应,吸收系数和量子效率均较低。InAs/GaSb II 类超晶格是一种周期性的低维量子结构材料,具有能带灵活可调的特点,可以覆盖 3-30 μm 中波至远红外波段。该红外探测技术建立在较为成熟的 III-V 族化合物半导体技术之上,可以实现高性能的红外焦平面制备,特别是在长波和甚长波波段,具有优越的材料和器件均匀性,成为很有希望的红外探测技术,是当前红外焦平面技术研究的一大热点。

1.3 碲化物超晶格红外探测器

1.3.1 基本概念和性质

1977 年 G. A. Sai-Halasz, R. Tsu 和 L. Esaki 提出 InAs 和 GaSb 两种半导体材料可形成第二种超晶格[16]。InAs 和 GaSb 的晶格常数分别为 6.0584 Å 和 6.0959 Å，相似的晶格常数为生长高质量 II 类超晶格提供了基础，如图 1.5 所示。

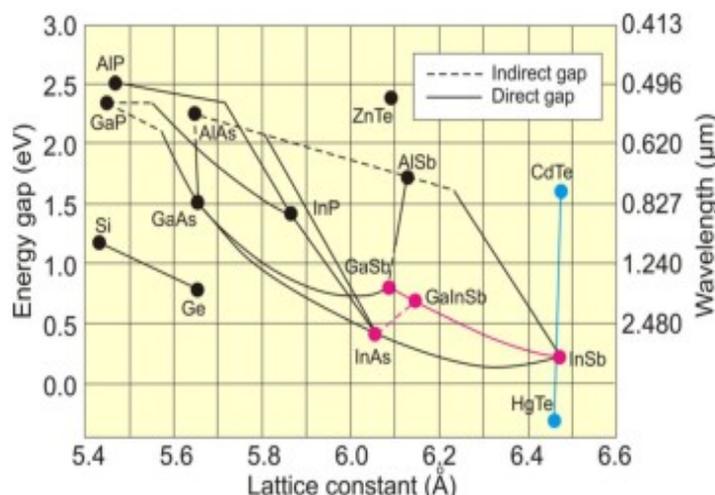


图 1.5 化合物半导体晶格常数与禁带宽度、响应波长之间的关系[17]

Figure 1.5 Composition and wavelength diagram of semiconductor material systems

室温下，InAs 的禁带宽度约为 0.35 eV，GaSb 的禁带宽度约 0.73 eV，价带不连续性大于 0.5 eV，因此 InAs 和 GaSb 组合具有十分特别的能带排列，InAs 的导带底位于 GaSb 的价带顶之下，构成“破带隙”II 类超晶格。当周期生长纳米厚度的 InAs 和 GaSb 时，即形成 InAs/GaSb II 类超晶格材料，其电子和空穴在空间上分离，电子限制在 InAs 层中，空穴在 GaSb 层中，如图 1.6 所示。其有效禁带宽度为电子微带至重空穴微带的能量差，当外部有能量足够的光入射时，微带间的电子会发生跃迁，实现对光的吸收。调节 InAs 和 GaSb 的厚度，可有效调节 InAs/GaSb 超晶格的禁带宽度，使得红外探测波长在 3-30 μm 之间连续调节，如图 1.7。

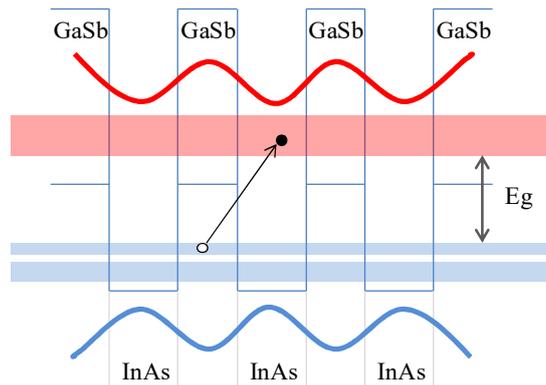


图 1.6 InAs/GaSb II 类超晶格能带图

Figure 1.6 Band diagram of InAs/GaSb type-II superlattice

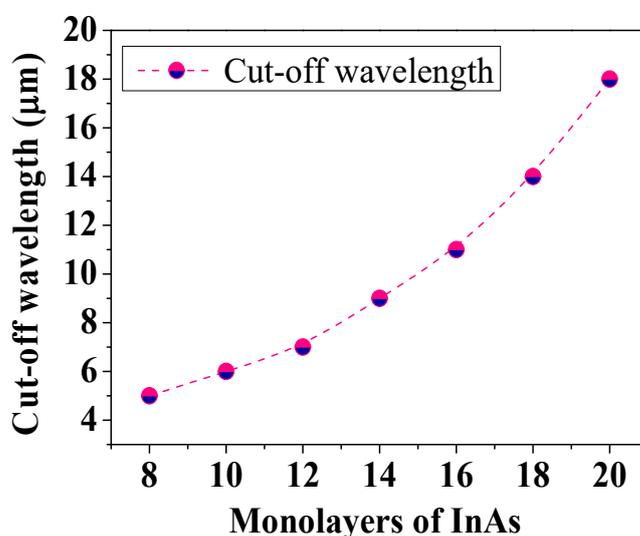


图 1.7 理论计算的超晶格探测波长与 InAs 层厚度的关系

Figure 1.7 The relationship between detection wavelength and InAs layer thickness

InAs/GaSb II 类超晶格可以通过能带结构设计，抑制俄歇复合，其电子有效质量，特别是长波红外超晶格材料的电子有效质量相比碲镉汞较大，有利于抑制隧穿电流，同时该技术基于较为成熟的 III-V 化合物材料，可以获得良好的材料和器件均匀性。根据理论计算，超晶格红外探测器在长波（8-12 μm ）波段的性能可以比拟碲镉汞红外探测器[18]。近年来，InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面探测器的关键性能获得了迅速提高，正逐渐接近 HgCdTe 红外探测器的相关性能，显示了优良的应用前景。目前采用分子束外延技术可实现大尺寸超晶格材料的均匀外延生长，有利于研制大规模长波红外焦平面探测器。

1.3.2 II 类超晶格红外探测器在国内外的的发展

第一个真正意义上的 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器在 1994 年被报道 [19]。随后 II 类超晶格红外探测器快速发展，一些欧美国家的大学、研究所和企业都相继展示了各自的进展，包括美国西北大学量子器件中心、美国喷气动力实验室、美国海军实验室、美国 Raytheon 公司、QmagiQ 公司、德国 Fraunhofer 研究所、瑞典 IRnova 公司、以色列 SCD 公司等。

美国西北大学量子器件中心在 2003 年报道了第一个超晶格红外焦平面 [20]，随后报道了第一个探测波长 $12\ \mu\text{m}$ 的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面，面阵规模为 320×256 ，量子效率高于 50%，噪声等效温差（Noise-Equivalent Temperature Difference, NETD）23 mK [21]。德国的 Fraunhofer 研究所在 2005 年和 2007 年分别报道了 256×256 和 288×384 规模的 InAs/GaSb II 类超晶格中波 $5\ \mu\text{m}$ 红外焦平面，量子效率超过 30% [22]，同时他们还报道了 288×384 规格的双色 II 类超晶格红外焦平面。到了 2010 年左右，西北大学、德国 Fraunhofer 研究所相继报道了 1024×1024 百万像素规模的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面，器件的 50% 截止波长 $11\ \mu\text{m}$ ，81 K 下量子效率接近 80%，平均噪声等效温差（NETD）为 23.6 mK，图 1.8 是西北大学报到的 1024×1024 长波红外焦平面在 81 K 和 68 K 温度下拍摄的人像 [23]。

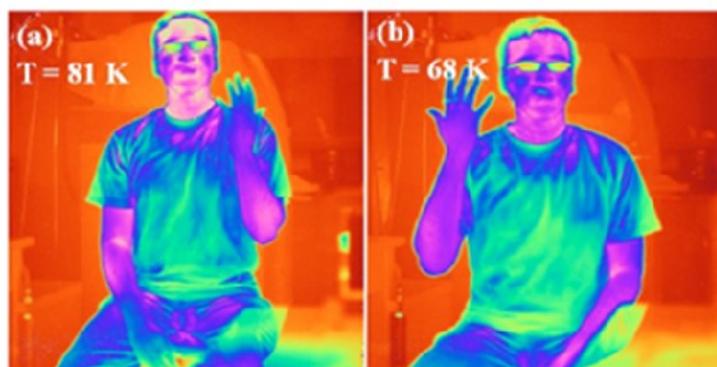


图 1.8 1024×1024 红外焦平面成像图 [23]

Figure 1.8 Image of the 1024×1024 LWIR FPAs based on type-II superlattice

美国 QmagiQ 公司在 2012 年报道了 1024×1024 规模的超晶格长波红外焦平面，像元尺寸 $18\ \mu\text{m}$ ，截止波长 $9.5\ \mu\text{m}$ ，液氮温度下，量子效率 50%，NETD 30 mK。此外，以色列 SCD 公司在 2015 年报道了 XBp 结构的 640×512 InAs/GaSb

II 类超晶格红外焦平面阵列，像元尺寸 $15\ \mu\text{m}$ ，截止波长 $9.5\ \mu\text{m}$ ，单光程量子效率约 50%，NEDT 低至 13 mK，有效像元大于 99%，响应不均匀性小于 2.5%，在液氮温度下实现了背景限探测性能，并进行了成像验证，如图 1.9 所示。

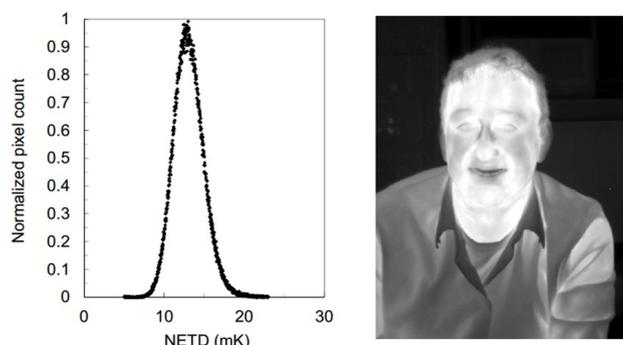


图 1.9 SCD 公司的长波红外焦平面的 NETD 分布图和热像图[24]

Figure 1.9 NEDT diagram and thermal image of the LWIR FPA from SCD

近年由美国政府主导的“VISTA”（The Vital Infrared Sensor Technology Acceleration Program）计划进一步推动了 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器的发展，其中波红外焦平面的规模已经达到 $4\text{K} \times 4\text{K}$ ，中长波双色的规模也达到了 $2\text{K} \times 2\text{K}$ ，图 1.10 是“VISTA”计划研究中的部分器件展示。图 1.11 是中波的 $10\ \mu\text{m}$ 中心距 $2\text{K} \times 2\text{K}$ 红外焦平面在 120 K 和 150 K 温度下的成像[25]。II 类超晶格的长波面阵也在此计划的推动下，NEDT 可低至 9 mK，详细性能见表 1.1。

1280 × 720, 12 μm (720p) HOTMWIR or Dual-Band MLWIR	2K × 2K, 10 μm (16 Mpix) HOTMWIR	4K × 4K, 10 μm (16 Mpix) HOTMWIR
SB-476 1280 × 720, 12 μm (720p) FPA	SB-466 2K × 2K, 10 μm (4 Mpix) FPA	SB-466 4K × 4K, 10 μm (16 Mpix) FPA

图 1.10 “VISTA”计划研究中的部分器件展示

Figure 1.10 Device display in the “VISTA” plan



图 1.11 10 μm 中心距 $2\text{K} \times 2\text{K}$ 红外焦平面在 120 K 和 150 K 温度下的成像[25]

Figure 1.11 Acquired $2\text{K} \times 2\text{K}/10\mu\text{m}$ FPA imagery at 120 K and 150 K

表 1.1 LWIR FPA 性能展示

Table 1.1 The performance of LWIR FPA

承研单位	截止波长	中心距	规模	测试温度	暗电流密度	NETD	有效像元率
QmagiQ	11.2 μm	12 μm	1280 \times 1024	80 K	$3 \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2$	9 mK	99.9%

国内 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面探测器研究起步较晚,但进展速度较快。中科院半导体研究所开展了 II 类超晶格红外材料生长及光电性能的研究,并制备了相关红外器件。西北工业大学、洛阳光电技术发展中心也在早期开展了短中波的 II 类超晶格红外探测器研究。中科院上海技术物理研究所从 2009 年开始开展 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器技术研究,即在 2012 年报道了 128×128 超晶格红外焦平面[26],其中中波器件在 77 K 温度下 50%截止波长为 5.0 μm ,盲元率为 1.2%,NETD 为 33 mK。中科院上海技术物理研究所在此基础上进一步研制了 320×256 、 640×512 中波红外焦平面器件,并于 2014 年突破了长波红外超晶格探测器的各项关键技术,在国内首次报道了 320×256 、 640×512 的长波红外焦平面[27],其中 320×256 长波红外焦平面,100%截止波长 10.5 μm ,盲元率 2.6%,响应不均匀性 6.2%。国内同行随后也相继报道了各规格双色、长波和甚长波等红外焦平面[28] [29],在 2018 年国际分子束外延会议上,上海技物所报道了国内第一个百万像素的 $1\text{K} \times 1\text{K}$ II 类超晶格 10 μm 长波红外焦平面探测

器。近年来,各工业部门和研究所等相继开展了超晶格红外焦平面研究和产品开发。

1.3.3 II 类超晶格长波红外探测器的技术特点和难点

探测波段在长波段的红外焦平面系统有重要的应用需求,其中均匀性对于提高整个红外系统的温度分辨率,提高将探测目标从背景中区分出来的能力十分重要。 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测技术是通过改变超晶格的周期厚度来调节截止波长,而分子束外延技术可以在单原子层的精度上控制材料生长,保证晶圆材料周期厚度的精确控制,材料生长和器件工艺的均匀性均较易实现,因此深入研究和开发 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面具有重要的意义。

制备长波红外焦平面器件另一技术难点在于长波探测器暗电流较高。高的暗电流不仅带来大的噪声,降低器件的灵敏度,也会影响到焦平面的均匀性和盲元率。红外探测器的暗电流随着器件工作波长的延长而呈几何级增加,因此,开发和制备 $12\ \mu\text{m}$ 波长的探测器,降低器件的暗电流是核心和关键。对于长波超晶格探测器,在芯片工艺方面,需要优化超晶格台面的刻蚀、薄膜生长和钝化工艺,及其它相关制备工艺,降低长波超晶格器件的暗电流,提升超晶格长波红外探测器的整体性能。

II类超晶格红外焦平面器件采用台面结工艺,长波超晶格探测器器件工艺比中短波探测器工艺特殊和复杂,长波带隙狭窄,在复杂的器件工艺过程中台面侧壁将形成多变而丰富的化学态,在器件表面处细微的能带弯曲就会形成表面电流。但目前对 InAs/GaSb II类超晶格器件工艺过程研究尚浅,尤其对器件工艺过程与表面暗电流之间的关系还没有统一认识,也没有建立原子化学态与暗电流之间的联系。因此从这一角度开展研究有助于深入理解 InAs/GaSb II类超晶格器件工艺,这也是本论文的出发点和主要研究内容。

1.4 本论文的研究目的和内容构成

介质薄膜生长是大多数芯片工艺中不可或缺的部分,对 II 类超晶格也不例外, InAs/GaSb II 类超晶格属 III-V 族化合物,与其器件工艺过程相关的薄膜生长技术有别于其它红外材料,本论文将在第 3 章针对与 InAs/GaSb II 类超晶格器

件工艺相关的介质薄膜生长技术进行论述，包括氮化硅薄膜和氧化硅薄膜。介质薄膜的基本性质将通过在硅和砷化镓上生长进行表征，因铋化镓材料参数接近超晶格，因此薄膜形貌和应力等性质将通过在铋化镓上生长进行表征。超晶格红外探测器器件采用台面结，光敏元台面的形成采用蚀刻的方式，包括湿化学腐蚀和干法刻蚀，蚀刻过程是生成台面的直接过程，和台面质量密切相关，台面的侧壁状态和反应物残留与侧壁漏电相关联。另外超晶格长波外延层由多种结构和上百周期的材料组成，工艺需要能够实现多种材料蚀刻的一致性，给蚀刻工艺的适应性提出了更高的要求，因此关于蚀刻本论文将在第 4 章专门论述。论文中单项工艺的研究成果最终用于制备 II 类超晶格长波红外焦平面，焦平面规格是 640×512 ，与红外焦平面相关的工艺过程在论文第 5 章进行论述，重点对钝化结果进行了分析，与之相关的长波红外焦平面测试结果也将在同一章节进行论述。

围绕以上的研究计划，本论文的结构安排如下：

第 1 章是绪论部分，本章系统介绍了红外辐射的基本概念和红外探测器的发展，然后对铋化物 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器的原理和国内外的的发展进行了介绍，通过长波红外探测器的需求和发展中存在的问题引出本论文的研究出发点和结构安排。

第 2 章是超晶格材料生长和器件工艺及表征方法，及与之相关的技术发展等。内容包括实验方案、实验过程、器件制备工艺、仪器设备和原理、器件性能表征、计算方法等。

第 3 章是电感耦合等离子化学气相沉积薄膜研究，系统论述了 ICPCVD 法生长氮化硅薄膜，包括薄膜的生长工艺研究和薄膜的性质研究，同时研究了氧化硅薄膜的生长和性质。

第 4 章是长波 InAs/GaSb II 类超晶格探测器台面蚀刻研究，结合实验说明了长波 InAs/GaSb II 类超晶格探测器台面的湿法腐蚀和干法刻蚀结果，并对实验结果进行了深入的比较和分析。

第 5 章是 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面芯片制备和测试，并对氮化硅薄膜和氧化硅薄膜分别钝化的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面进行了比较，对钝化结果进行了分析。其它红外焦平面相关工艺也同步进行了说明，对制备得到的长波红外焦平面进行了不同温度条件下的测试。

第 6 章是总结和展望，对本论文的研究结果逐一进行了总结，并对本论文的研究意义及未来需要深入研究的部分进行展望。

第2章 超晶格材料生长和器件工艺及表征方法

InAs/GaSb II类超晶格长波材料采用分子束外延技术在GaSb衬底上生长得到,探测器采用双势垒(Barriers)的异质结器件结构。生长得到的材料通过原子力显微镜和高精度X-射线双晶衍射等进行表征。InAs/GaSb II类超晶格长波探测器器件制备的相关内容将在本章择重详细说明,包括相关的介质薄膜生长技术、台面蚀刻工艺、台面侧边钝化工艺等,还包括器件制备过程中涉及到的仪器设备等。制备好的红外探测器器件就其微观形貌和暗电流性能等进行评价,相关实验方法、测试设备原理和计算公式等在本章将逐一说明。此外红外焦平面特性参数的物理意义及其计算方法也在本章进行了归纳。

2.1 材料生长和表征

2.1.1 分子束外延

超晶格这种量子结构材料的生长方法必须具备原子级操控能力,InAs/GaSb II类超晶格也不可例外。满足应用需求的超晶格外延材料厚度一般是几个微米,这种厚度的材料必须外延生长在与超晶格晶格常数接近的衬底上。目前可用于半导体材料外延的技术包括液相外延(Liquid Phase Epitaxy, LPE)、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)和金属有机化合物化学气相沉淀(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)等。

MBE技术可以生长原子级控制的超薄多层结构材料和器件,包括高电子迁移率晶体管、调制掺杂异质结、异质结晶体管和超晶格等等,还可以生长零维或一维的量子点量子线等材料。当处于超高真空腔体中,具有一定热能的分子或原子束以一定的束流比例喷射到衬底表面,在衬底表面吸附、迁移,结合进入超晶格而外延生成单晶薄膜,由于分子在“飞行”过程中几乎和环境不发生碰撞,以分子束的形式射向衬底,故而得名“分子束外延”。加热炉前的挡板用来改变外延材料的组份和掺杂类型。分子束外延的生长速率具有极佳的可控性,可实现单原子层外延。分子束外延的过程是非平衡生长过程,衬底温度一般低于平衡温度,

减少互扩散和自掺杂。在外延过程中配合反射高能电子衍射（Reflection High-energy Electron Diffraction, RHEED）和四极质谱仪等设备，可实现生长过程的原位实时观察和监测。分子束外延腔室主要包括预处理室、过渡室和一个生长室。预处理室用于衬底的进样和预除气；过渡室用于样品的暂存和传递；生长室主要是样品的高温脱氧、缓冲层生长和材料外延，图 2.1 是生长室的示意图。

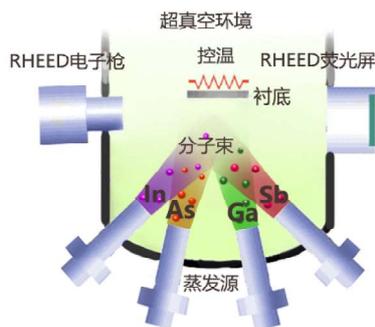


图 2.1 MBE 生长室示意图

Figure 2.1 Schematic diagram of a MBE growth chamber

生长室一般配有样品架、束源炉、多级真空系统和实时监控装置等。样品架用于放置未加热的衬底材料，具有旋转功能，以保证外延材料组分和厚度均匀。在样品架中心装有加热装置和非接触式热电偶，可实现对衬底的加热和温度监控。实验材料的生长采用固态源分子束外延技术，束源炉是用来喷射原子或分子束的装置，炉内装有外延超晶格所需的各种高纯源材料，长波 II 类超晶格材料的 III 族源铟（In）和砷（As）、以及掺杂源硅（Si）和铍（Be）等，采用束源炉获得强度可控制的分子或原子束流。V 族源砷（As）和锑（Sb）采用带阀的裂解炉得到双分子的 As_2 和 Sb_2 。超高真空是分子束外延能否得到高纯度外延材料的关键，多级真空系统包括分子泵、离子泵、低温泵和升华泵，并利用液氮冷阱包覆生长室吸附杂质气体分子，进一步降低和维持腔体高真空，极限真空能够低至 10^{-11} Torr。MBE 配备多种在线监测设备，在生长时即可监测实时晶体质量，RHEED 用来观察反射电子的衍射图形，衍射图样包含了超晶格表面结构的丰富信息，衍射条纹反映了表面的再构型态，根据衍射图形的强度震荡曲线可得到超晶格外延速率。红外辐射测温仪用来精确反馈和控制外延超晶格表面的实际温度。

在实际生长时，整个过程包括装片、除气、测束流、脱氧、控温、稳定生长

过程和降温传片等，具体是将用于超晶格外延的 GaSb 衬底装置于钼块中，外延面朝下，衬底在预处理室红外烘烤除气若干小时，除去钼块吸附的水汽，处理后的 GaSb 衬底被传至过渡室，并进一步用机械手传至生长室中。接下来将衬底温度升高，当衬底表面的氧化物开始解析时即能观察到 RHEED 衍射图像，继续升高衬底温度至观察到线状条纹，稳定温度若干分钟后 RHEED 将会获得清晰尖锐的图像，表明衬底表面的多种氧化物和杂质已基本除尽。开始正式外延时将衬底温度降至超晶格外延生长温度，开始按照结构设计逐层生长，材料生长结束后，将衬底温度梯度降低，恢复室温后从传递室中出片。生长完成的器件材料经表征合格后最终用于器件制造。

2.1.2 外延材料表征

晶格外延材料的质量通过高精度 X-射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 和原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 表征。XRD 用来测定超晶格的失配和周期厚度等，并可进一步精确计算实际外延厚度，为器件芯片工艺提供基础材料数据。AFM 可从原子层尺度观察外延材料表面。

高精度 X-射线衍射仪 (XRD): 晶体是由原子等在三维空间内周期排列而成，具有点阵结构。XRD 是利用晶体对 X-射线形成的衍射，对物质进行内部原子空间排布的分析手段。将具有一定波长的 X-射线 (一般采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线，主要成分的波长为 1.54 \AA) 照射在晶体上，因晶胞参数具有与 X-射线波长同样的数量级，X-射线在晶体内遇到规则排列的原子而发生散射，基于波的叠加干涉现象，波在整数方向叠加变强，称为衍射，对应的方向为衍射方向，半整数方向，相消减弱，通过对图谱的解析可获得晶体重要的排列信息。XRD 是目前测定晶体结构和晶体质量最重要和广泛的方法，量子结构的超晶格材料常采用双晶衍射的方法进行 XRD 表征[30]，当 X-射线以一定角度入射到样品会发生晶体衍射，衍射条件满足布拉格定律。通过分析外延层零级衍射峰和衬底峰的角间距可以计算外延层与衬底晶格失配，周期厚度可通过衍射卫星峰的角间距计算得到。衍射峰的半峰宽 (Full width at half maximum, FWHM) 反映了晶格质量。用于晶体分析的 XRD 仪器，硬件主要由 X 射线光源、样品放置台面、衍射信号检测 and 数据处理等几部分构成。本课题的研究采用布鲁克达芬奇 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对

超晶格薄膜材料晶体特性进行分析,仪器实物照片和双晶衍射原理如图 2.2 所示。

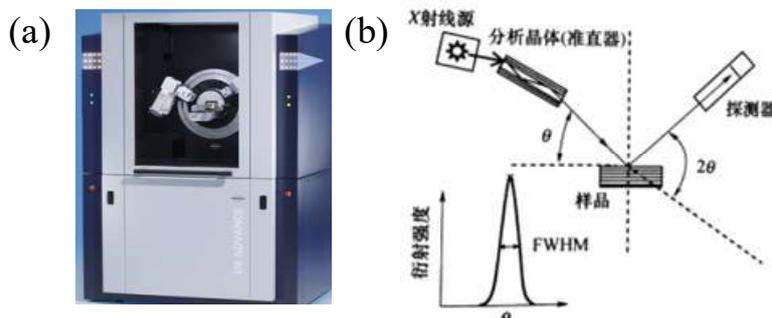


图 2.2 X 射线衍射仪 (a) 和双晶衍射原理图 (b) [31]

Figure 2.2 The picture of XRD instrument(a) and schematic of dual-crystal diffraction(b)

原子力显微镜 (AFM): AFM 是认识微观世界的重要手段, 将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定, 另一端有一微小探针, 针尖尖端原子与样品表面原子间存在极其微弱的范德华排斥力, 在扫描时控制恒定的作用力, 微悬臂在垂直于样品的表面做起伏运动, 利用光学检测可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化, 从而可得到样品表面的微观形貌。实验中用到的 AFM 仪器为 Park System 公司的 NX20 原子力显微镜, 图 2.3 是 AFM 的原理示意图。

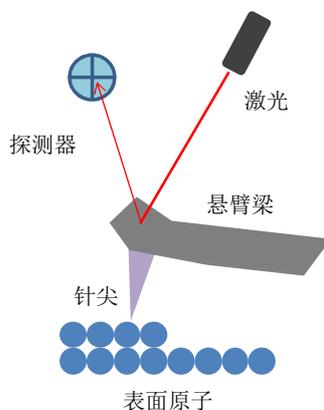


图 2.3 AFM 测试原理

Figure 2.3 Schematic of AFM

以上是 InAs/GaSb II 类超晶格长波材料生长和相关表征的内容。外延材料转至器件工艺阶段, 用来制备长波红外探测器, 包括单元器件和长波红外焦平面, 器件制备实验过程中涉及的方法学、仪器、计算公式等将在以下内容中详细介绍。

2.2 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件工艺

器件工艺包括单元器件工艺和焦平面器件工艺,单元器件的制备和测试可以获得和分析超晶格材料的基本性能,如光谱和黑体响应、暗电流特性等。在本实验中,单元器件的单元尺寸设计为 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 、 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ …… $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$,变化的单元面积可用来推算表面电阻率。具体制备单元器件的流程按照超晶格台面形成的方式而分为两种,一种是湿法腐蚀形成台面,另一种是通过等离子体刻蚀形成台面,示意如图 2.4 所示。对湿法腐蚀的单元器件样品,首先对材料进行清洗,再通过光刻形成单元图形,光刻形成的图形经溶液腐蚀形成台面,后经有机溶剂溶解去掉光刻胶,即得到台面,在台面上生长金属接触钛铂金电极(TiPtAu)后,引线引出可测试单元器件的电学和光学数据。如果采用等离子刻蚀形成台面,那么清洗干净的材料需要先生长掩蔽薄膜再进行光刻,一般选用氮化硅薄膜作为掩蔽掩膜,光刻形成单元图形再在等离子体下进行刻蚀形成台面,形成的台面再经电极引出,即可得到相应的测试信号。焦平面器件工艺将在第 5 章进行简述。

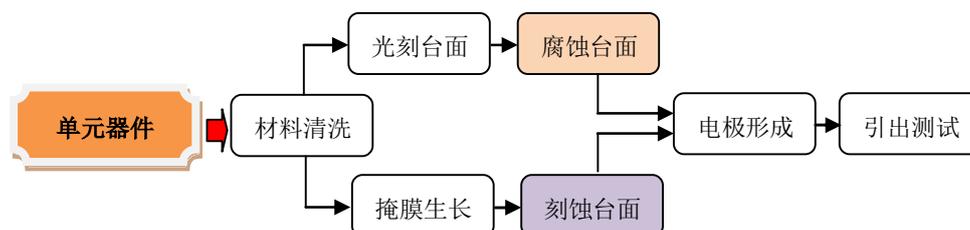


图 2.4 单元器件工艺流程图

Figure 2.4 Process flow diagram of unit device

2.2.1 介质薄膜生长

在 InAs/GaSb II 类超晶格器件工艺中常用的介质薄膜有氮化硅和氧化硅,这两种薄膜通常被用作刻蚀时的掩蔽薄膜和台面保护的钝化薄膜。氮化硅和氧化硅薄膜的生长方法有表面直接反应法、物理气相沉积法和化学气相沉积法。其中 ICPCVD 这种化学气相沉积方法因薄膜生长温度低,薄膜覆盖性好等优点受到光电子器件科研工作者及生产厂家的青睐。

2.2.1.1 薄膜生长技术发展

表面直接反应法主要在早期用作硅材料的表面钝化,在气氛条件下,将硅进行高温加热,使气体在硅表面发生化学反应,生成附着在表面的薄层钝化膜。直

接反应法的优点是，生成的薄膜致密且稳定，化学计量性好，氢含量少。但表面一旦生成薄膜，将阻止反应的继续发生，反应速率非常低，生成的薄膜一般只有 10 nm 左右。另外表面反应温度通常高于 1250 °C。

物理气相沉积法也被广泛应用于薄膜生长，包括高真空蒸发法和磁控溅射法等。热蒸发法制备薄膜要经过粉末反应及真空蒸发两道工序，通过加热使蒸发材料气化或升华而沉积到基片表面形成一层薄膜。但热蒸发法对于某些难以熔化的材料就比较困难。磁控溅射是荷能离子轰击靶材表面，使固体原子或者分子从靶材表面射出被基片接收，并通过加在阴极的磁场控制作用，提高原子的离化效率，从而实现薄膜的有效沉积和生长，其在光学薄膜和金属薄膜沉积中被广泛采用。

化学气相沉积法（CVD）由 J. M. Blocher 等人[32]出，其原理是利用气相的化合物在一定条件下相互反应，生成固态物质沉积在基片表面制备固体薄膜的工艺方法。采用化学气相沉积法生长薄膜，与表面反应法和物理气相沉积法相比，技术路线不同，优点也较明显，薄膜沉积温度有可观的降低空间，薄膜的致密性也可通过调节控制。另外化学气相沉积法可实现多方向的沉积，各向同性好，对于有深孔和复杂图形的基底较容易实现覆盖，化学气相沉积法已经成为制备薄膜最为广泛的方法之一。常压化学气相沉积是在大气压条件下，受热反应气体被氩气等惰性气体运送到加热的高温基片上，发生化合反应或热分解生成固体薄膜。低压化学气相沉积温度约在 700 °C 左右，对于 III-V 族化合物红外半导体材料来说，沉积温度依然太高。PECVD 是在更低的气压下，利用阴极产生的自由电子激发反应气体形成辉光放电，在基底表面发生化学反应沉积得到薄膜，PECVD 薄膜的沉积温度一般为 300 °C 左右。

2.2.1.2 ICPCVD 法生长薄膜

尽管 PECVD 技术已将薄膜的生长温度降低至 400 °C 以下，依然无法满足特殊领域对更低温度生长薄膜的追求。温度过高会影响某些对温度敏感器件的电学性能，如有机发光二极管、MCT 红外芯片等，高温工艺还容易在薄膜中形成热应力，器件在回至室温后将不可避免受到影响。近年来，基于 ICP 技术，发展了低气压、低温高密度等离子体化学气相沉积（ICPCVD）高质量薄膜技术[33]。利用其高均匀性和高密度的等离子体，可快速沉积得到均匀性好，致密性高的氮

化硅和氧化硅薄膜，沉积薄膜的温度可低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，甚至可在室温及低于冰点温度实现薄膜的生长。此外 ICPCVD 可实现器件中台阶图形的均匀覆盖。ICPCVD 工艺生长的介质薄膜在半导体器件中的应用已经有较多的研究和报道。在本论文的研究范围内，凡涉及到薄膜生长技术，将一律采用 ICPCVD 技术。

本实验所用的电感耦合等离子化学气相沉积设备是英国 Oxford 公司的 ICP180 system 100 机型，它由腔体、真空系统、射频系统、温度控制系统、气路系统、尾气处理系统和软件控制系统等部分组成。设备含两个分别控制的射频功率源，ICP 射频源和 RF 射频源，腔体上半部分是桶状陶瓷体，沿陶瓷桶围绕着感应耦合铜线圈，如图 2.5 所示， 13.56 MHz 的射频功率源加在这个线圈上，可产生 $0\text{--}3000\text{ W}$ 范围的 ICP 功率，通过 ICP 激发反应气体产生等离子体并同时控制等离子体浓度。下电极是一个独立的 13.56 MHz 射频源，通过它可以控制电极偏压，从而控制等离子体的沉积速率，因此薄膜质量与 RF 的关系密切。因等离子体可使样品的温度迅速上升，样品的冷却需依靠背面通入 He 气，利于电极和样品之间的热传导。采用循环加热系统，设备的工艺温度可在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间灵活控制，真正实现了低温气相化学沉积。

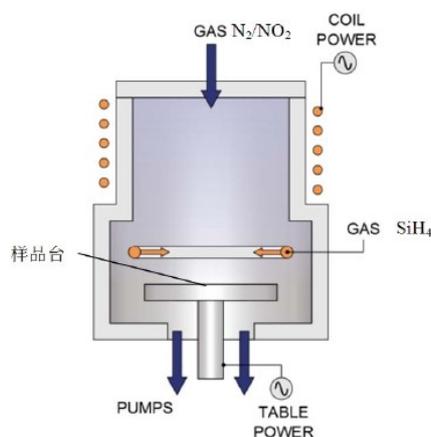


图 2.5 ICPCVD 腔体示意图[34]

Figure 2.5 Schematic diagram of ICPCVD chamber

2.2.2 器件台面蚀刻

蚀刻是半导体制造及微纳加工工艺中相当重要的步骤，自 1948 年发明晶体管到现在，在微电子学和半导体领域中，蚀刻技术的发展伴随着整个集成电路技术和化合物半导体技术的进步。在器件制造过程中需要各种类型的蚀刻工艺，涉

及到几乎所有相关材料，如介质薄膜、硅、金属、有机物、III-V 族化合物、甚至光刻胶等。蚀刻可分为湿法腐蚀和干法刻蚀两种，六十年代之前，在集成电路的制造中主要以湿法腐蚀为主，但随着器件制作进入微米、纳米时代，器件高度集成，湿法腐蚀的加工精度不能满足生产需求，同时干法刻蚀经历了一系列技术迭代，取得了很大进展。凝聚了物理刻蚀和化学刻蚀两种刻蚀机理的高密度等离子体物理化学刻蚀在现代半导体加工中已被广泛接受和采纳，其中的一种 ICP 刻蚀技术具有刻蚀速度快、选择比高、各向异性好、刻蚀损伤小、片内和片间均匀性好、刻蚀断面轮廓可控和刻蚀表面平整等优点，被广泛应用在硅材料、介质薄膜、III-V 族化合物半导体等材料的刻蚀上，取得了优势非常明显的刻蚀效果。

2.2.2.1 湿化学腐蚀

湿法腐蚀是化合物半导体器件制作中一种不可或缺的工艺技术，主要原理是腐蚀溶液与浸渍在腐蚀液中的材料进行化学反应生成可溶解的生成物，从而将需要腐蚀的区域去除。它一般在光刻胶的保护下，对材料进行腐蚀，清洗去除光刻胶后得到最终图形。III-V 族材料的湿化学腐蚀涉及到的过程包括半导体表面的氧化还原反应和反应产物的溶解，腐蚀液大都含有 H_2O_2 ，用于材料的快速氧化，酸性试剂用于溶解氧化后形成的氧化物，一般包括 H_3PO_4 ， HNO_3 ， H_2SO_4 ， HCl ，或者 $C_4H_6O_6$ 、 $C_6H_8O_7$ 等。在本论文的第四章，实验用双氧水/磷酸/柠檬酸溶液腐蚀 PBIBN 型长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件。化学腐蚀的另一个重要应用是选择性腐蚀，如铬酸加氢氟酸溶液可以腐蚀 GaSb，但不腐蚀 InAsSb，本论文第五章，在制备 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面，选择性腐蚀去除 GaSb 衬底时使用[35]。

湿法腐蚀的工艺简单、经济实惠、光刻掩膜制备技术成熟且通用、光刻胶在腐蚀液中的选择比一般很高，利于选择性腐蚀。腐蚀速率决定于腐蚀剂的活性和腐蚀产物的溶解扩散性。但湿法腐蚀具有自然的腐蚀各向同性，掩膜下的下切使它不适合做小于 2 微米的图形，湿法腐蚀过程中还会形成气泡，气泡附着的地方就会导致腐蚀终止。另外湿法腐蚀还有一些其它的问题，比如因暴露在化学和生成的气体中所带来的安全上的危害，还有化学排放需要废物处理造成的环境上的危害。

2.2.2.2 反应离子刻蚀

相对湿法腐蚀而言，干法刻蚀的优势较明显，虽然设备投入成本比湿法腐蚀高，但随后带来的便捷却是湿法腐蚀不能与之相提并论的。干法刻蚀具有各向异性，可以从根本上改善横向钻蚀等问题。干法刻蚀分为三种，物理刻蚀、化学刻蚀和物理化学刻蚀[36]，如图 2.6。物理刻蚀是利用被加速的惰性气体离子轰击材料表面而达到刻蚀效果，因惰性气体不与材料发生化学反应，因此刻蚀过程基本上是一种物理过程。物理刻蚀各向异性好，刻蚀图形边缘整齐，有较高的分辨率，在金属等的刻蚀中应用较为广泛。化学刻蚀是等离子体刻蚀，是运用气体辉光放电使反应气体离子化，与材料发生化学反应，从而达到刻蚀的目的。化学刻蚀是各向同性的，但选择比非常高。干法刻蚀技术发展的必然是融合物理刻蚀和化学刻蚀，发挥两种刻蚀的优点，于是发展了反应离子刻蚀（Reactive Ion Etching, RIE）、电子回旋共振刻蚀（Electron Cyclotron Resonance, ECR）和 ICP 刻蚀技术。这些刻蚀不仅有高的刻蚀速率，而且具有良好的方向性和选择比，能刻蚀非常精细的图形。

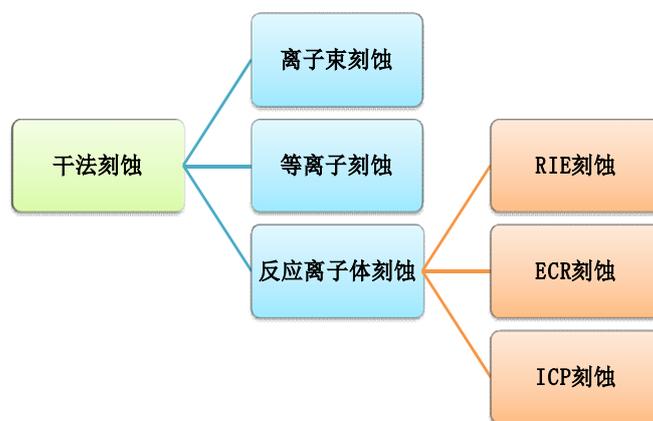


图 2.6 干法刻蚀分类

Figure 2.6 The classification of dry etching

RIE 的刻蚀过程是等离子体与放置样品的小电极之间存在电位差，而电子被电极的负电势排斥。游离在鞘膜边缘附近的离子在鞘膜上加速，并以接近垂直入射的方式撞击小电极，待刻蚀的样品受到带电离子轰击，以及受到活化气体原子和分子等高能粒子不断反应而达到刻蚀的目的。RIE 刻蚀相对于纯物理刻蚀技术的优势在于其可以针对不同的材料添加能够发生气相化学反应的气体，实现物理化学刻蚀。由于 RIE 刻蚀不能获得高密度等离子体，在此基础上发展了 ECR 刻

蚀。微波功率通过波导由 ECR 系统的顶部输入到谐振腔体，电子在谐振腔体内随微波的谐振而产生共振，并从共振中获得能量，同时在腔体外磁场的作用下回旋，快速发生碰撞后，在低气压下获得约 10^{12} cm^{-3} 量级的等离子体浓度，从而实现刻蚀。ECR 结构复杂，需要微波功率源、微波谐振与样品基板射频源等。在 2003 年，美国西北大学曾报道了采用 RIE 和 ECR 刻蚀系统， BCl_3/Ar 和 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 组合气体刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格台面。

ICP 刻蚀能获得良好的刻蚀效果，如选择比高、各向异性好、刻蚀损伤小和刻蚀断面轮廓光滑平整等[37]。本实验所用的电感耦合等离子刻蚀设备是英国 Oxford 公司的 ICP180 System 100。刻蚀气体混合后进入等离子腔室，13.56 MHz 的 ICP 射频电源通过电感耦合的方式使刻蚀气体辉光放电，产生高密度(10^{13} cm^{-3}) 等离子体。ICP 产生的等离子体在 RF 射频电源产生的自偏压作用下定向物理移动到器件表面发生物理化学反应。两套射频电源独立控制，所以等离子体密度和离子加速能量可以单独调控，为优化刻蚀工艺参数创造了条件。图 2.7 是 ICP 等离子体产生的示意图，通过调节气体流量、ICP 功率、RF 功率、腔体压力、温度和 He 流量等可以灵活调控刻蚀条件，实现刻蚀。图 2.8 是 ICP 刻蚀反应过程示意图，辉光放电产生活性离子，然后活性离子与样品发生化学反应，物理活性离子辅助打断化学键、加速反应物脱附、促进表面化学反应并去除表面的非挥发性残留。物理化学作用共同构成了刻蚀过程中的三个阶段。

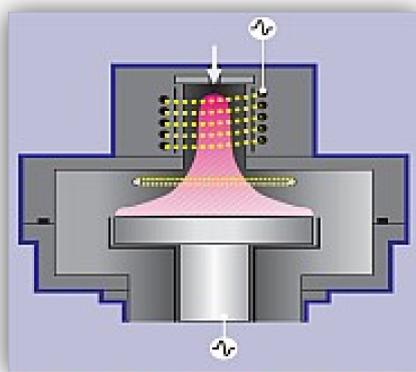


图 2.7 ICP 刻蚀机内部腔体构造示意图[33]

Figure 2.7 Schematic diagram of inner chamber of ICP instrument

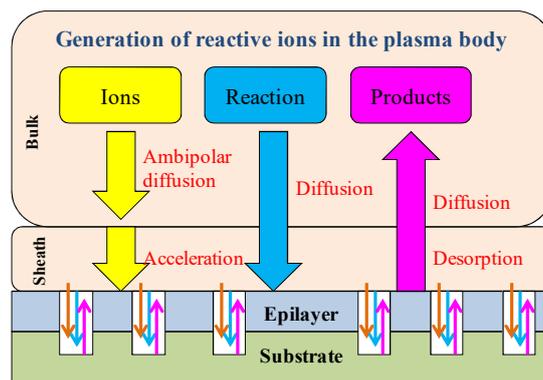


图 2.8 ICP 刻蚀反应过程

Figure 2.8 The process of ICP etching

ICP 刻蚀在 III-V 族化合物半导体中的应用非常广泛，刻蚀这类化合物基本上离不开氯的参与。如刻蚀 AlGaIn 和 AlN 等氮化物，多采用 $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ 为刻蚀气体[38]。刻蚀 InP 和 InGaAs 等含 In 化合物，因为反应生成物 InCl_3 具有较高的气化温度(600 °C)，常常加入 CH_4 和 H_2 等。对 GaAs/AlGaAs 的刻蚀，利用 $\text{BCl}_3/\text{SF}_6/\text{N}_2/\text{He}$ 混合气体，可以获得大于 200:1 的选择比[39]。2009 年，西北大学在 InAs/GaSb II 类超晶格材料上使用 ICP 刻蚀技术，并取得了优于 ECR 和 RIE 刻蚀的结果，如表 2.1[40]，说明 ICP 干法刻蚀不仅利于超晶格器件的加工，同时也对器件性能的提高有所帮助。ICP 刻蚀超晶格，气体选择较为多样， CH_4/H_2 、 BCl_3/Cl_2 和 $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 等都被应用于 InAs/GaSb II 类超晶格器件的刻蚀[41][41][42][43][44]。Sheffield 大学研究采用 Cl_2/Ar 气体组合刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料，取得了良好的效果[45]。因 Ar 原子量大，物理作用在某些情况下可以被 N_2 取代，但 Cl_2/N_2 很少在 InAs/GaSb II 类超晶格的刻蚀中被报道，在本研究中，我们将研究采用 Cl_2/N_2 刻蚀长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面。

表 2.1 不同刻蚀方法制备的长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件性能[40]

Table 2.1 The characteristics of SLs devices with different dry etching

Sample	$R_0A_{400\mu\text{m}}$ Ωcm^2	$RA_{\text{Max}, 400\mu\text{m}}$ Ωcm^2	$J_D_{400\mu\text{m}, -50\text{mV}}$ Acm^{-2}	$R_0A_{100\mu\text{m}}$ Ωcm^2	$J_D_{100\mu\text{m}, -50\text{mV}}$ Acm^{-2}	ρ_{Surface} Ωcm
ECR-wet	300	500 (-20mV)	1.4×10^{-4}	120	4.5×10^{-4}	5.3×10^4
ICP-wet	1,700	2,500 (-20mV)	2.8×10^{-5}	620	2.6×10^{-4}	1.5×10^5
ICP-only	1,000	10^4 (-40mV)	1.1×10^{-5}	540	4.5×10^{-5}	1.9×10^5

2.2.3 器件台面钝化

在半导体器件的制备过程中，钝化是保证器件正常稳定工作的关键，对于制备高性能高可靠性长波红外焦平面，表面钝化是不可缺少的工艺之一。用于钝化的薄膜大体上可分为两类，一类是与半导体材料直接接触，用于稳定半导体表面电学性质，控制表面电荷和降低表面复合速率，使器件稳定工作的钝化膜。第二类是具有隔离作用和为金属化提供保护，既是杂质离子的壁垒，又使器件具有良好力学性能的钝化膜。InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面的钝化薄膜需同时兼具这两种功能。超晶格外延材料采用 GaSb 作为衬底材料，周期性外延 InAs 和 GaSb 作为吸收层，由于 Sb 的存在，超晶格的表面态问题更突出，在器件工艺过程中，当超晶格的晶体周期性被破坏后，形成新的表面化学键和悬挂键，表面态密度将会增加，可能会对载流子起到非辐射复合中心作用，并产生平行于表面的导电通道而增加漏电，如图 2.9。通过钝化来降低高的表面态密度，提升超晶格红外器件性能，是长波红外焦平面的性研究中共同关心的问题。

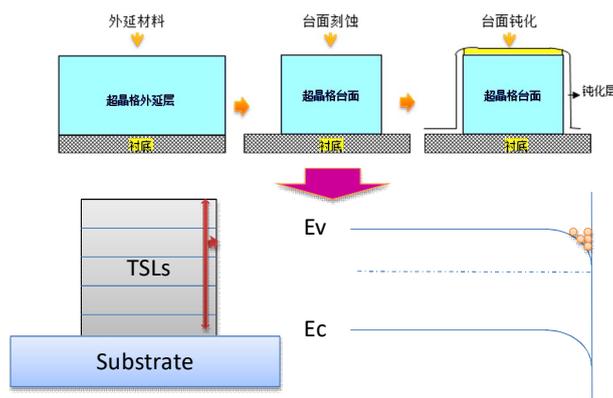


图 2.9 超晶格台面钝化工艺过程和表面能带示意图

Figure 2.9 Schematic diagram of mesa passivation and surface energy band

2.2.3.1 硫钝化和 ALD 钝化

同属于 III-V 族的 GaAs 器件的硫钝化技术经过多年发展，其钝化机理已经明确，采用硫钝化并由此发展的多种硫钝化工艺和技术已广泛应用于 GaAs 晶体管和激光器的制造，硫钝化在 GaAs 材料研究中所取得的进展为 GaSb 及其外延材料的研究提供了基础和参考。在 1994 年，法国的蒙彼利埃大学和印度的固体物理实验室都研究了硫化物钝化 GaSb 表面，结果表明 GaSb 表面态密度下降了两个数量级别[46][47]。从 2000 年开始，国内外等机构逐渐开展硫化物对

InAs/GaSb II 类超晶格的表面钝化研究, 2002 年, 上海冶金所报道了硫钝化的超晶格台面结器件, 零偏阻抗提升了多倍[48]。2011 年, 新墨西哥大学系统研究了 PIN 型和 PBIBN 型长波超晶格器件的钝化, 发现经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液钝化后, 超晶格峰值探测率 D^* 提高了两倍[49]。到 2016 年, 依然有大学和研究所坚持研究硫醇钝化超晶格器件[50][51]。但是在硫钝化过程中每个 S 原子将与表面两个 Ga 原子结合形成两个共价键, 在材料表面容易形成单质 S, 引起表面粗糙。此外硫钝化技术还存在钝化反应过程不易控制, 水溶液污染环境, 长期稳定性效果较差等问题。

ALD (Atomic layer deposition, 原子层沉积) 生长钝化层是 2000 年以后发展起来的钝化 GaSb 器件及超晶格红外器件的方法之一, 采用 ALD 沉积生长钝化层可在原子尺度精确控制膜厚。2011 年芝加哥伊利诺斯大学报道了用 ALD 生长 ZnS 钝化 GaSb 表面的研究[52]。2014 年土耳其能源研究所报道了 ALD 沉积 Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 和 ZnO 钝化 PIN 型 InAs/GaSb 中波器件的结果[53], 文献认为钝化后的器件性能均有提升。另外高分子类环氧树脂 SU-8 和电化学沉积方法钝化超晶格器件也在文献中曾被报道[54][55]。

2.2.3.2 介质薄膜钝化

在长波超晶格红外器件发展的早期, 已经开始使用介质薄膜作为钝化膜。Razeghi 小组于 2004 年和 2005 年报道了用 PECVD 生长氧化硅做钝化膜钝化 InAs/GaSb 长波 $12\ \mu\text{m}$ 和 $17\ \mu\text{m}$ 器件的结果[56][57], 生长钝化膜后性能均有提升。但致密的氧化硅介质膜与器件台面间的界面电荷依然存在, 使得他们不得不尝试采用金属-绝缘体-半导体(metal-insulator-semiconductor, MIS)结构, 加栅压来消除界面电荷[58]。

在九十年代, 为解决湿法硫钝化形成的 S-化学键在高温下易分解的问题, 发展了氮化硅再次钝化进行改性的思路, Sandroff 等人用湿法硫钝化 InGaAsP 激光器后, 再用氮化硅钝化, 能永久防止激光器在使用过程中因静电放电引起的失效[59]。对 GaAs 表面进行等离子氮钝化, 使氮离子与表面 GaAs 反应生成 GaN 层, 也可以起到良好的钝化作用[60]。氮钝化同样适用于 InP 材料, 2014 年, Kang 等人在 NH_3 的气氛下利用高温退火, 可将 InN 插入到 HfO_2/InP 层的界面, 起到钝化的效果[61]。房丹等人利用等离子体增强原子层沉积系统 (PEALD), 以逐

层刻蚀方式对 GaSb 进行氮钝化处理[62], 可有效削弱被认为会影响 GaSb 光电特性的氧化层 Sb-O 键, 提高 GaSb 的光致发光效率。

氮化硅钝化已被证实对 III-V 族 GaAs 器件和 GaSb 器件有效且稳定, 这是因为氮原子与 III-V 族原子相结合, 会对 In(3d)、Ga(3d)、Sb(3d)等原子能级及相应化学成键产生重要影响, 例如理论计算发现氮被引入 GaAs 和 Al_2O_3 的界面处, 会形成稳定的 Ga-N-Al 键, 可抑制非辐射复合中心和其他新的表面态产生[63]。氮化物的价带边缘比相应的砷化物, 锑化物和磷化物低 2-3 eV, 见图 2.10, 此外氮悬空键位于相关氮化物价带边缘的正下方, 在价带深处的悬空键有利于抑制带隙内发生的复合等不利于暗电流的情况。ICPCVD 钝化 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面在国内外文献报道较少, 仅国内在 2016 年曾有报道采用 ICPCVD 生长氧化硅钝化膜钝化超晶格长波器件[64]。本论文研究了 ICPCVD 生长氮化硅和氧化硅薄膜钝化 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面的结果, 并对结果进行了比较, 证实氮化硅钝化比氧化硅钝化更能获得更低的暗电流。

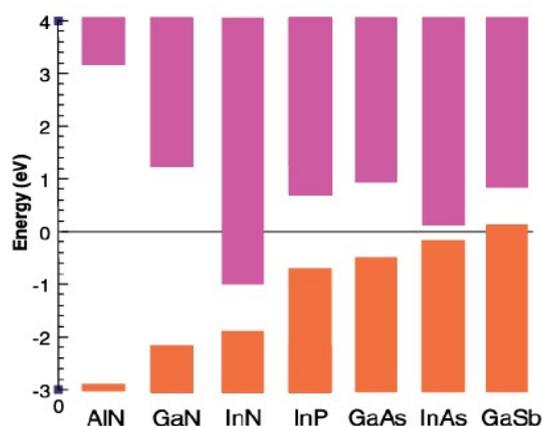


图 2.10 III-V 族化合物材料能带排列图[63]

Figure 2.10 Band alignment of relevant III-V semiconductors, compared to nitrides

2.3 测试和表征技术

2.3.1 测试和表征设备及原理

在 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外单元器件和红外焦平面制作过程中, 使用到的工艺设备数量较多, 本论文仅就工艺段涉及到的部分测试设备就型号和原理分别加以说明。

扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM): SEM 是用聚焦的电子束作用在样品表面,通过电子与样品表面作用激发的背散射电子和二次电子等对样品表面或断面观察分析的一种显微设备,在半导体领域应用广泛,可以对器件的尺寸和一些重要的物理参数进行分析,如器件的表面形貌,缺陷,污染、失效等。若搭配其它的辅助功能,如能谱、电子束感生电流等,还可以分析微观局部元素分布、确定 PN 结的位置、扩散长度、少子寿命、结深、耗尽层宽度等物理参数。在本实验中,SEM 主要用来观察器件工艺过程中的形貌和测量微观尺寸,所用的仪器为 FEI Nova450。

透射电镜 (Transmission Electron Microscope, TEM): TEM 是将电子枪发射出来的电子束,经真空通道中的聚光镜会聚成一束尖细、明亮而又均匀的电子束,投射在样品室中超薄的样品上,电子束透过样品后将携带大量样品信息产生立体散射角,散射角的大小与样品的厚度和密度相关,可形成明暗不同的影像,将影像放大、聚焦后在荧光屏或其它显示器上显示出来,即可获得分辨率非常高的透射显微图像。在本实验中,TEM 用来观察器件工艺过程中的沉积物或者缺陷孔洞等,仪器为 FEI 的 Tecnai 透射电镜。

光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS): XPS 是分析物质表面化学键性质的一项技术,随着对高性能材料增长的不断需求,了解材料表层或界面层的化学键构成,才能解决许多现代材料相关的问题。XPS 是用 X 射线作用在样品表面,使原子或分子的价电子或内层电子激发,被激发出来的电子称为光电子,通过测量光电子的能量,从而获得相关试样信息。样品间的区别是通过每种元素的特征结合能而得到鉴别,而相同的原子所处的化学环境不同,内壳层电子结合能将发生变化,根据化学位移则可以判断原子的化学键和化学态。本论文中使用的 XPS 仪器为 Thermo Scientific EscaLab 250Xi,主要用于表征超晶格中 Sb 原子的结合能。

傅里叶红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR): 每种材料其分子独有特定的红外吸收光谱,据此可以对分子结构进行分析和鉴定。分子不停地在其平衡位置作振动和转动运动,其频率恰好在红外频域内,将一束连续波长的红外线照射到材料上,某些特定波长会被吸收,形成红外吸收光谱,多原子

分子可组成多种吸收,通过红外吸收光谱可以测定材料内的化学键用于材料的基团结构分析、材料的定性及定量分析。另外,在红外半导体学科,红外光谱自然是半导体材料吸收光谱、吸收系数、禁带宽度和透射率等最直接的表征手段,因傅里叶红外光谱仪具有较高的分辨率,高波数精度、高灵敏度、宽的光谱范围和快的扫描速度,在实际应用被接受程度高,使用较广。

傅立叶光谱仪由红外光源、光阑、干涉仪、定镜、动镜、样品室、探测器和反射镜、He-Ne 激光器、控制电路板、电源和输出终端组成,如果需要将电信号转化为光谱信号,还需要相应的放大器和 A/D 转化器等。傅里叶光谱仪基本原理是对干涉后的红外光进行傅立叶变换或逆变换。核心的迈克尔逊干涉仪原理如图 2.11 所示,由红外光源发出的光被分束器分成两束,分别到达定镜和动镜,再反射回到分束器。从动镜中回到分束器的光与定镜返回的光有一定的光程差,两束光会形成干涉。干涉光到达样品之后就会携带样品的光谱信息,或被吸收、或被反射等,穿过样品的干涉光被探测器接收并扣除背景,得到样品光谱图。实验使用的傅里叶红外光谱仪是 Nicolet 公司生产的 8700 光谱仪,用于测量红外器件的响应光谱和薄膜的吸收光谱。

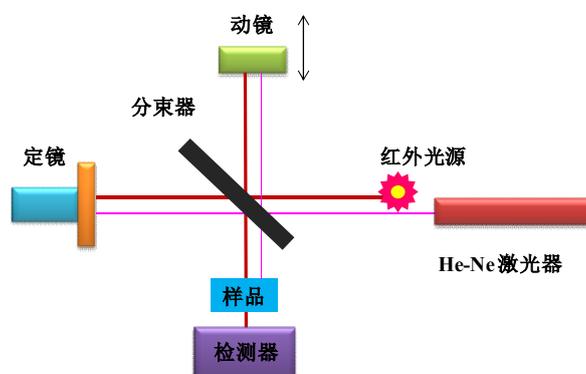


图 2.11 迈克尔逊干涉原理

Figure 2.11 The schematic of Michelson interferometer

台阶仪: 本论文中测量台阶高度使用两种测量方法,一种是 SEM,另一种是台阶仪,台阶仪直接测量台阶高低,使用简单,随手可以测量,在实验中使用较多,可间接用于速率和选择比等测量。所用仪器为 Veeco Dektak。

应力测试仪: 本论文中涉及到的应力测试均采用激光扫描无损害非接触式测量方式,可直接测量形貌图,得到应力大小。仪器型号为 FSM FRONTIER

SEMICONDUCTOR 128 FILM STRESS MEASUREMENT SYSTEM.

激光干涉仪：激光干涉仪是精密光学测量仪器，基于光学干涉原理，能够在亚纳米范围内测量形貌和光学波阵面，广泛用于半导体、光学制造、通讯、医疗等生产和科研领域。仪器为 ZYGO LAMDA GPI XP/D。

程控源表：源表用于测试电压-电流（I-V），用来表征红外探测器的电学特性，在本实验研究中被大量使用。光伏型探测器的 I-V 曲线具有明显的正反向特性。超晶格长波红外器件在低温下工作，封装于低温真空杜瓦，并用全冷屏使器件处于暗场，器件与程控源表连接测试不同电压下或不同温度下的电流值。实验中所用源表型号为 Keithley 4200 或 6430。

2.3.2 红外焦平面测试系统

焦平面测试系统是本实验中用到的一个较为大型和复杂的搭建型设备，主系统是 BIRD210 红外焦平面测试装置，外接示波器、黑体、光谱仪、脉冲发生器、电平控制、模数转换和数据采集模块等，如图 2.12 是实物图和示意图。在长波红外焦平面测试过程中，设置黑体温度从 293 K 到 308 K，将红外焦平面器件光敏元面积、响应波长和组件模块 f 数、积分时间等相关参数输入测试系统中。分别测量在两个黑体辐射温度下，确定帧数下所有像元的电平值等，通过计算得到焦平面的其它特性参数。

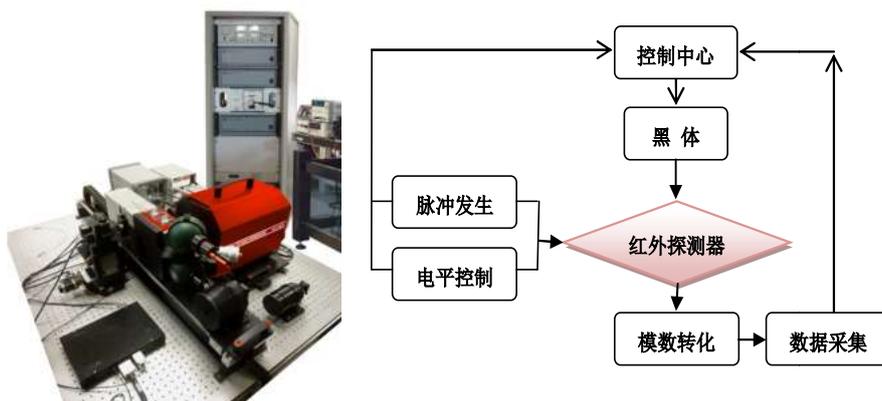


图 2.12 红外焦平面测试设备和测试示意图

Figure 2.12 Infrared focal plane test equipment and schematic diagram

2.4 计算分析

2.4.1 暗电流计算分析

按照实验设计制得的超晶格长波器件，主要评价指标是其暗电流的大小。暗电流是指在没有光照的情况下，器件在变化的电压下测到的电流值，通常采用封闭的低温冷屏对器件进行背景辐射屏蔽。InAs/GaSb II 类超晶格长波器件中暗电流产生机制主要有扩散 (Diffusion current, I_{diff})、产生复合 (Generation combination current, I_{gr})、缺陷辅助隧穿 (Trap assisted tunneling current, I_{tat})，带间隧穿电流 (Band to band tunneling current, I_{btb}) 和表面漏电 (Surface current, I_{surf})，各暗电流有对应的产生机理，通过拟合分析可以计算不同机制的暗电流，并能从深层次理解器件的材料质量和工艺水平，以便进一步优化，以下是各电流计算公式：

扩散电流：

$$I_{diff} = I_0 [\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1] \quad \dots (2-1)$$

$$I_0 = Aq \left(\frac{D_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{D_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad \dots (2-2)$$

产生复合电流：

$$I_{gr} = \frac{q n_i W A}{\tau_{gr}} \frac{2k_B T}{q(V_{bi} - V)} \sinh\left(\frac{qV}{2k_B T}\right) f(b) \quad \dots (2-3)$$

$$b = \exp\left(-\frac{qV}{2k_B T}\right) \cosh\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \quad \dots (2-4)$$

$$f(b) = \int_0^\infty \frac{du}{u^2 + 2bu + 1} \quad \dots (2-5)$$

缺陷辅助隧穿：

$$I_{tat} = \frac{Aq^2 m_e^* V M^2 N_t}{8\pi \hbar^3 (E_g - E_t)} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e^*} (E_g - E_t)^{3/2}}{3qE\hbar}\right) \quad \dots (2-6)$$

带间直接隧穿电流：

$$I_{btb} = \frac{A\sqrt{2m_e^*} q^3 E V}{4\pi^2 \hbar^2 \sqrt{E_g}} \exp\left(-\frac{4E_g^{1.5} \sqrt{2m_e^*}}{3qE\hbar}\right) \quad \dots (2-7)$$

总暗电流为：

$$I_{dark} = I_{diff} + I_{gr} + I_{btb} + I_{tat} + I_{surf} \quad \dots (2-8)$$

表 2.2 是以上公式中各参数所指的物理意义，为了简化暗电流模型，表面产生、表面复合和表面隧穿电流不一一区分，将表面电流认为是一常数，这虽不符

合实际，但当暗电流较低时，可近似处理。

表 2.2 各参数的含义

Table 2.2 The meaning of above parameters

参数	含义	参数	含义	参数	含义
A	台面面积	E_t	缺陷能级	L_e	电子扩散长度
T	温度	E_g	有效禁带宽度	L_h	空穴扩散长度
k_B	玻尔兹曼常数	τ_{gr}	产生复合寿命	D_e	电子扩散系数
q	电子电荷	V_{bi}	内建电势	D_h	空穴扩散系数
N_A	受主掺杂浓	W	耗尽区宽度	c	光速
N_D	施主掺杂浓	E	电场强度	M	缺陷势能
M_e^*	电子有效质量	N_t	缺陷密度	h	普朗克常数
V	偏置电压	n_i	本征载流子浓度	\hbar	约化普朗克常数

2.4.2 红外焦平面测试分析

红外焦平面的评价有其复杂性和特殊性，首先信号一般经由电路采集和读出，其耦合效率影响输出；其次焦平面不是响应按时间调制过的目标信息，而是采用扫描或凝视等模式，因此“积分时间”是焦平面一个重要的测试或工作条件；还有大面阵焦平面有成千上万个像元，必须采用统计方法，因此产生了非均匀性等问题。为了更好地表征焦平面的性质，除沿用单元器件的计算外还需加入焦平面特性参数评价，以下是几项常用参数，其中 M 和 N 为焦平面阵列行和列：

焦平面阵列平均响应率：焦平面阵列上所有有效像元响应率的平均值，

$$\bar{R}_v = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N R_v(i, j) \quad \dots (2-9)$$

焦平面阵列峰值探测率：单位辐照功率入射到单位光敏元，并用带宽为 1 Hz 的放大器电路测量所得的信噪比，

$$D^* = \frac{\sqrt{A_d \Delta f}}{NEP} (cm \cdot Hz^{\frac{1}{2}}/W) \quad \dots (2-10)$$

焦平面阵列响应率非均匀性：焦平面阵列上各个像元的响应率并不完全一致，响应率非均匀性用响应率的相对标准偏差来衡量，

$$U_R = \frac{1}{\bar{R}_v} \sqrt{\frac{1}{MN-1} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N [R_v(i,j) - \bar{R}_v]^2} \quad \dots (2-11)$$

有效像元率：红外焦平面阵列中能有效工作的像元比率，焦平面中的总像元扣除无效像元占总像元数的百分比，计算公式如下：

$$N_{ef} = (1 - \frac{d+h}{M \times N}) \times 100\% \quad \dots (2-12)$$

高于和低于平均响应 50% 的像元即为无效像元，也成盲元，盲元率为 $1-N_{ef}$ 。

噪声等效温差：当目标物体的两个不同温度红外辐射使红外探测器的输出电压差等于平均噪声电压，该红外辐射温差被称为噪声等效温差，是红外焦平面灵敏度最重要的参数，在文献和产品说明书中广泛使用，

$$NETD = \frac{T_1 - T_0}{(V_s / V_N)} \quad \dots (2-13)$$

$T_1 - T_0$ 为黑体温度变量差值， V_s 和 V_N 分别表示焦平面的信号电压差和噪声电压。

2.5 本章小结

本章主要围绕制备 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器和红外焦平面介绍了本论文的研究方法、实验测试表征和计算依据等。重点介绍了与工艺过程密切相关的薄膜生长、蚀刻和钝化技术，并对工艺过程中反复用到的测试设备做了较详细的介绍，最后对长波红外探测器的暗电流和长波红外焦平面测试结果解析方法进行了说明。

第3章 ICPCVD 生长介质薄膜研究

在电子器件和光电器件领域，介质薄膜生长技术是重要的器件工艺之一，并广泛应用于器件的刻蚀掩蔽和器件的钝化中。介质薄膜的生长技术经历了百年发展，从早期的表面反应方法发展到物理气相沉积和化学气相沉积，薄膜生长的温度越来越低，技术越来越先进。本章的重点是采用电感耦合等离子化学气相沉积（ICPCVD）法生长氮化硅介质薄膜，研究内容包括氮化硅介质薄膜的生长工艺和不同工艺条件下生长得到的薄膜性质，及工艺与薄膜性质之间的关系。从制备 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器器件出发，针对性地研究了在铟化镓上生长氮化硅介质薄膜的微观形貌和应力情况，得到可应用于 InAs/GaSb II 类超晶格红外器件刻蚀的掩蔽薄膜快速生长优化工艺和可应用于超晶格台面钝化的慢速薄膜生长优化工艺。本章同时简要研究了氧化硅介质薄膜的生长情况，用于与氮化硅薄膜钝化效果进行比较。

3.1 ICPCVD 生长氮化硅介质薄膜

氮化硅的化学式为 Si_3N_4 ，分子量为 140。一般而言，在生长温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时，生长得到的氮化硅薄膜呈无定型状态，高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，才可能呈现结晶状态。图 3.1 展示的是氮化硅的三种结构，其中蓝色圆球是氮原子，灰色圆球是硅原子。氮化硅薄膜的红外吸收光谱显示其在 $700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 有一很宽的吸收带，最大峰值在 $820\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ 处，这对应于氮-硅伸缩振动峰。氮化硅薄膜的折射率为 2.05。其颜色与厚度关系密切， 150 nm 厚度的氮化硅薄膜呈黄色， 300 nm 的氮化硅薄膜呈红色。氮化硅具有很高的硬度，其莫氏硬度在 9.0 左右。氮化硅的导热性能较好，利于散热。无定型氮化硅薄膜的禁带宽度约为 5 eV ，在导带底下边约 1.5 eV 处有一陷阱能级，由氮化硅本身性质决定。由于禁带较宽，电子难以从满带向导带激发，能穿过氮化硅薄膜的微弱电流常常来自于陷阱能级向导带的热激发。氮化硅薄膜的电阻率一般大于 $1 \times 10^{15}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ，是一种高介电的物质。氮化硅膜还是一种卓越的掩蔽薄膜，结构致密，可有效阻挡可动离子。此外氮化硅还是一种

抗辐射介质，适用于航天半导体器件。

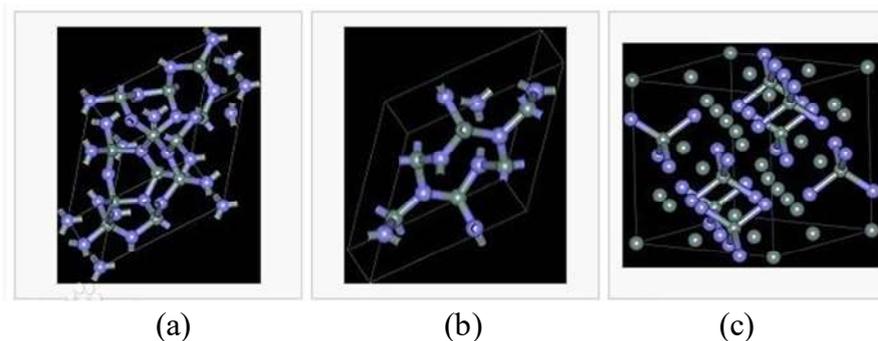


图 3.1 氮化硅结构示意图 (a) 无定型 Si_3N_4 (b) 短程结晶 Si_3N_4 (c) 晶体 Si_3N_4 [65]

Figure 3.1 Structure of Si_3N_4 (a) vitric Si_3N_4 (b) short-range crystalline Si_3N_4 (c) crystalline Si_3N_4

ICPCVD 生长的氮化硅薄膜，其物理、化学和电学性质，在很大程度上取决于 ICPCVD 各项工艺参数，即气体流量和射频功率等，因此要说明薄膜的生长情况和薄膜的性质，需逐一研究各工艺参量与薄膜生长的关系。此外对氮化硅薄膜具体性质的研究离不开衬底材料的选择，在不同的材料上，即使是相同的工艺，生长得到的薄膜也不尽相同。ICPCVD 生长的薄膜各项性质通过沉积在不同材料上而进行表征。本章对氮化硅薄膜的生长速率、折射率和致密性研究均通过在硅片上生长来完成。由于砷化镓 (GaAs) 晶体在 $50\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内具有较好的红外光谱透过性，而红外透射光谱可用来表征物质的化学键属性，因此氮化硅介质薄膜内在化学键构成将通过在 GaAs 片上生长来研究。本文研究的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外器件是生长在 $\text{GaSb}(001)$ 衬底上，超晶格的晶格常数等与 GaSb 较为接近，因此氮化硅薄膜的微观表面形貌和应力通过在 GaSb 材料上生长来表征。

3.1.1 硅和砷化镓衬底上氮化硅薄膜生长

3.1.1.1 硅烷流量对氮化硅薄膜的影响

关于硅烷流量对氮化硅薄膜的生长影响，实验同时研究了快速生长和慢速生长两种模式。采用气体流量分别大于 30 sccm 和射频源 ICP 功率大于 1500 W 的条件设置，可实现氮化硅薄膜生长速率大于 100 nm/min 的快速生长，薄膜生长效率将显著提升。在需要生长厚度较厚的薄膜时，如刻蚀的掩蔽薄膜，此种沉积方式可有效提高流片效率。InAs/GaSb II 类超晶格长波红外器件台面刻蚀即需要

厚度大于 $1\ \mu\text{m}$ 的氮化硅掩蔽薄膜。当氮气流量设定为 $38.0\ \text{sccm}$ ，设备腔体工艺 Presurre 设定为 $8.0\ \text{mtorr}$ ，ICP 功率 $2000\ \text{W}$ ，RF 功率 $0\ \text{W}$ ，He 流量 $5\ \text{torr}$ ，温度 $75\ ^\circ\text{C}$ 时，氮化硅薄膜的生长速率约为 $120\ \text{nm}/\text{min}$ 。

取 SiH_4 流量为 $25\ \text{sccm}$ 、 $45\ \text{sccm}$ 和 $65\ \text{sccm}$ 生长得到的三个样品分别进行红外吸收光谱测试，由图 3.2 可知，三个样品均在 $750\text{-}1100\ \text{cm}^{-1}$ 的波数范围内出现一又强又宽的吸收带，这个吸收峰对应于氮化硅薄膜中 Si-N 键的对称伸缩振动峰。随着硅烷流量降低，样品在 $1180\ \text{cm}^{-1}$ 的波数处出现肩峰，此峰为 N-H 键的弯曲振动峰，因硅烷流量降低，薄膜中硅的绝对含量减少，氮的含量上升，硅烷中的 H 与 N 形成化学键。在 $3340\ \text{cm}^{-1}$ 左右波数的吸收信号对应于 N-H 键的对称伸缩振动峰，这个峰随着硅烷流量降低信号明显增强，与 N-H 键弯曲振动峰的增强相呼应，说明 N-H 键的含量在薄膜中的比例增加。当硅烷流量为 $65\ \text{sccm}$ 时，在 $2150\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现一微弱的吸收峰，对应于 Si-H 键的对称伸缩振动峰，此时因硅烷含量较高，氮含量不足以与所有的硅形成化学键，多余的 Si 将与 H 形成化学键，从而在信号中收集到有别于其它样品的吸收峰。在所有样品的吸收曲线中，位于 $1400\text{-}1800\ \text{cm}^{-1}$ 波数范围内均出现一些微弱的杂峰，这来自于空气中的水汽和二氧化碳， 2345 和 $2360\ \text{cm}^{-1}$ 两个峰为空气中二氧化碳的吸收峰。在硅烷流量为 $45\ \text{sccm}$ 时，Si-N 键的峰较为对称，此时也没有额外的 Si-H 键和 N-H 键吸收峰，说明薄膜接近于纯的氮化硅。因此快速生长氮化硅薄膜时，在相同条件下，硅烷流量最好选择 $45\ \text{sccm}$ 。

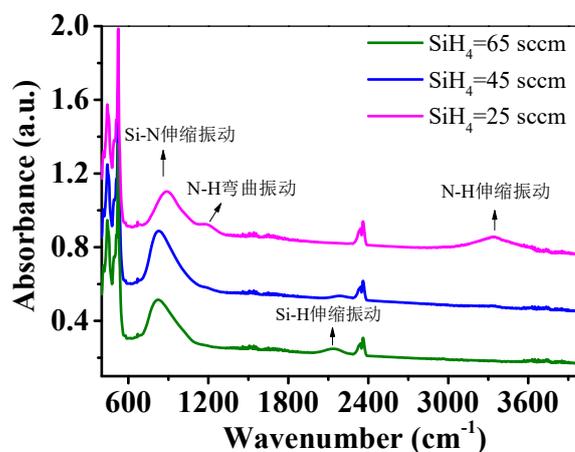


图 3.2 硅烷流量对氮化硅薄膜的吸收光谱的影响

Figure 3.2 Absorbance spectra of Si_3N_4 film grown with different SiH_4 flow

因薄膜的不同应用,当需要在较低的速率下生长薄膜时,此时需要降低气体的流量和射频的功率,生长得到的薄膜与快速沉积的薄膜在形貌和致密性方面将略有差异,适合作为钝化薄膜使用。如前所述,硅烷流量对氮化硅薄膜的化学键构成产生影响,在慢速生长条件下也不例外。实验同样对不同硅烷流量条件下低速率沉积的氮化硅薄膜进行了红外吸收谱表征,硅烷流量范围为 5-25 sccm,吸收曲线如图 3.3 所示。五个样品同样在 750-1100 cm^{-1} 的波数范围内出现一宽吸收带,对应于氮化硅薄膜中 Si-N 键的对称伸缩振动峰。当硅烷流量为 5-12.5 sccm 时,样品在 1180 cm^{-1} 的波数处出现肩峰,为 N-H 键的弯曲振动峰,原因是薄膜中硅的绝对含量减少,氮的含量上升,硅烷中的 H 与 N 形成化学键。三个样品在 3340 cm^{-1} 左右波数的吸收信号对应于 N-H 键的对称伸缩振动峰,且含量出现明显的升高,与 N-H 键的弯曲振动峰的增强相呼应,同样说明 N-H 键的含量在薄膜中的比例增加。当硅烷流量为 25 sccm 时,在 2150 cm^{-1} 波数处出现一微弱的吸收峰,对应于 Si-H 键的对称伸缩振动峰。在硅烷流量为 15.5 sccm 时, Si-N 键的峰较为对称,此时也没有额外的 Si-H 键和 N-H 键吸收峰,说明薄膜接近于纯的氮化硅。因此慢速生长氮化硅薄膜时,在上述条件下,硅烷流量优化值为 15.5 sccm。

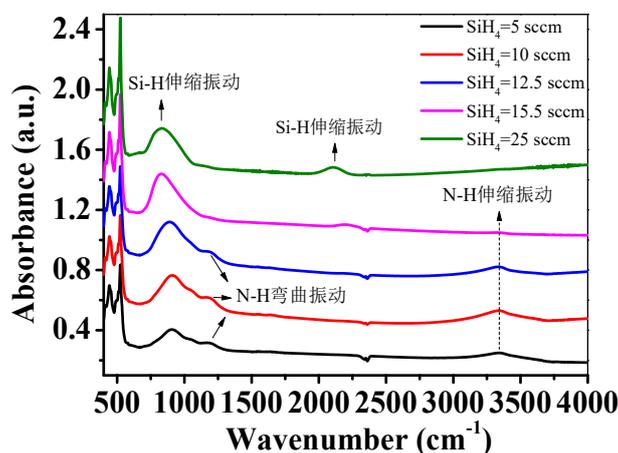


图 3.3 硅烷流量对氮化硅薄膜的吸收光谱的影响

Figure 3.3 Absorbance spectra of Si_3N_4 film grown with different SiH_4 flow

另外,实验研究了小流量硅烷对氮化硅薄膜生长速率和折射率的影响,如图 3.4 所示,当氮气流量设定为 12.5 sccm,设备腔体 Pressure 设定为 8.5 mtorr, ICP 功率 250 W, RF 功率 5 W, He 流量 5 torr,温度 75 $^{\circ}\text{C}$ 时,硅烷流量略微的改变,

对薄膜的成分即产生影响, 折射率指数随着硅烷流量的增加而增加, 当硅烷流量为 13 sccm 时, 薄膜折射率为 1.95, 当硅烷流量为 14 sccm 时, 折射率为 2.03, 当硅烷流量增加到 15 sccm 时, 折射率上升到 2.21。当等离子射频功率 ICP 功率增加到 500 W 时, 折射率和生长速率与硅烷流量的关系依然相同。硅烷流量改变, 使得薄膜中的硅和氮的比例发生变化, 薄膜纯度受到影响, 折射率随硅烷流量增加而增加。同时, 硅烷流量增加驱使薄膜沉积得更加致密, 进而使薄膜生长速率变慢。

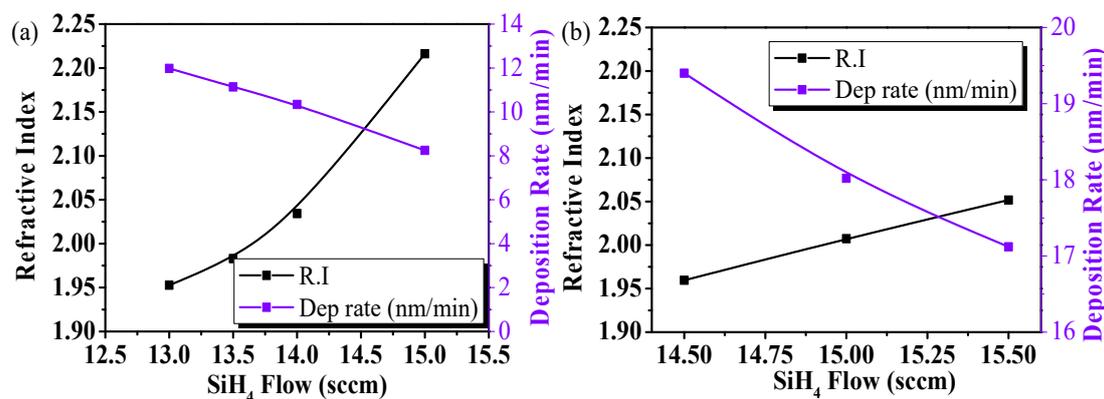


图 3.4 硅烷流量对氮化硅薄膜沉积速率和折射率的影响 (a) ICP=250 W (b) ICP=500 W
Figure 3.4 The effects of SiH₄ on dep-rate and R.I of Si₃N₄ films (a) ICP=250 W (b) ICP=500 W

致密性是氮化硅薄膜的重要评估指标, 致密性好的薄膜才有好的掩蔽效果。硅烷流量增加, 等离子中的硅活性离子浓度增加, 沉积生成的氮化硅薄膜的硅和氮的化学计量比将高于 4:3, 硅的相对含量比氮化硅中硅的含量高, 薄膜硬度和致密性将得到提升, 使得薄膜在标准缓冲刻蚀液 (Buffered Oxide Etch, BOE, 10:1) 中的腐蚀速率变慢, 如图 3.5 所示。当硅烷流量为 14.5 sccm 时, 薄膜的腐蚀速率为 26 nm/min, 而硅烷流量只增加 1 sccm, 腐蚀速率即降低到 17 nm/min。

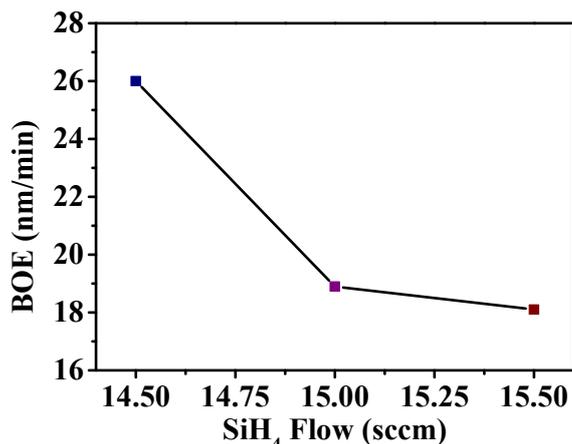


图 3.5 硅烷流量对氮化硅薄膜致密性的影响

Figure 3.5 The effects of SiH₄ flow on density of Si₃N₄ film

3.1.1.2 RF 功率对氮化硅薄膜的影响

RF 功率的变化，会影响等离子在真空腔体中所受到的与偏置相关的洛伦兹力，从而影响带电粒子的转移，进而影响薄膜生长速率和薄膜致密性。在快速生长条件下，硅烷流量 45.0 sccm，氮气流量 38.0 sccm，设备腔体工艺 Pressure 8.0 mtorr，ICP 功率 2000 W，He 流量 5 torr，温度 75 °C 时，工艺参量 RF 与生长得到的氮化硅薄膜的关系如表 3.1 所示，从列表数据可知，因硅烷和氮气流量确定，氮化硅薄膜折射率几乎未发生变化，数值保持在 2.0 左右，但薄膜的沉积速率和薄膜在 BOE 中的腐蚀速率却随 RF 功率发生了一定变化，且呈现一定的规律性，其中 RF 功率在 0-25 W 时，薄膜沉积速率均保持在 115 nm/min 左右，但高于 25 W 时，薄膜沉积速率逐渐上升，100 W 时为 130 nm/min。

论文发现氮化硅薄膜的致密性与 RF 功率不是绝对的线性关系，为了更直观的说明，在列表下增加了附图 3.6。当 RF 功率为 0 W 时，薄膜在 BOE 中的腐蚀速率约为 24.9 nm/min，当 RF 功率增加到 5 W 时，薄膜的腐蚀速率却降低到了 12.5 nm/min，之后随着 RF 功率在 5-100 W 之间增加，薄膜致密性反而降低。可见，在实验研究范围内，当 RF 功率为 5 W 时，氮化硅薄膜最致密。因此，要获得致密性高的氮化硅薄膜，RF 功率最好设置在较低的值。

表 3.1 射频功率 RF 参量与沉积得到的氮化硅薄膜的关系

Table 3.1 The relationship between RF power and Si₃N₄ films

Run	RF (W)	D.R. (nm/min)	BOE (nm/min)	R.I.
1	100	130.4	65.2	2.04
2	50	120.2	42.1	2.03
3	25	116.5	24.2	2.02
4	10	115.6	16.4	2.01
5	5	114.7	12.6	2.00
6	0	117.5	24.9	2.01

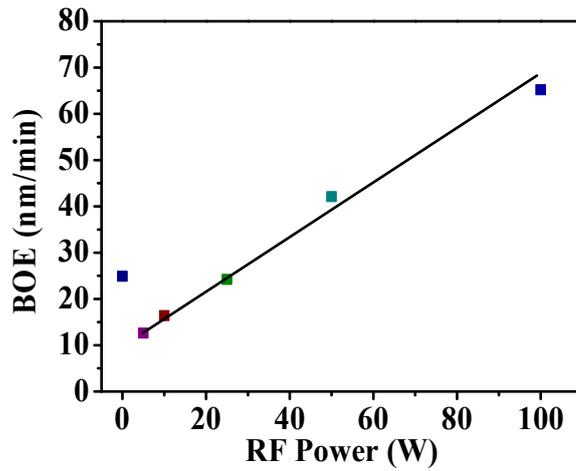


图 3.6 RF 功率与氮化硅薄膜致密性的关系

Figure 3.6 The relationship between RF power and density of Si₃N₄ film

在慢速生长条件下，氮化硅薄膜致密性与 RF 功率的关系也呈现与快速生长氮化硅薄膜相同的规律。在实验研究范围内，无论 ICP 功率设置为 250 W 还是 500 W，当 RF 功率为 5 W 时，氮化硅薄膜最致密，如图 3.7 所示。

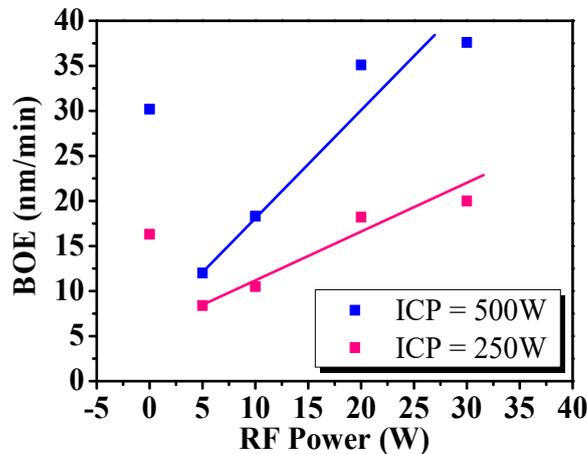


图 3.7 RF 功率与氮化硅薄膜致密性的关系

Figure 3.7 The relationship between RF power and density of Si₃N₄ film

3.1.1.3 ICP 功率对氮化硅薄膜的影响

除以上条件参数外,电感耦合等离子射频源功率 ICP 对氮化硅薄膜的生长速率和薄膜的致密性也产生重要影响,本论文只研究了慢速生长条件下,ICP 功率对薄膜沉积的影响。当硅烷流量设定为 15.5 sccm,氮气流量设定为 12.5 sccm,设备腔体工艺 Pressure 设定为 8.5 mTorr,RF 功率为 10 W,He 流量为 5 torr,温度 75 °C,ICP 功率从 100 W 增加到 800 W,薄膜的生长速率与 ICP 功率的关系如图 3.8 所示,从图中可知,随着 ICP 功率增大,薄膜的沉积速率升高,从 10 nm/min 增加到了 21 nm/min。

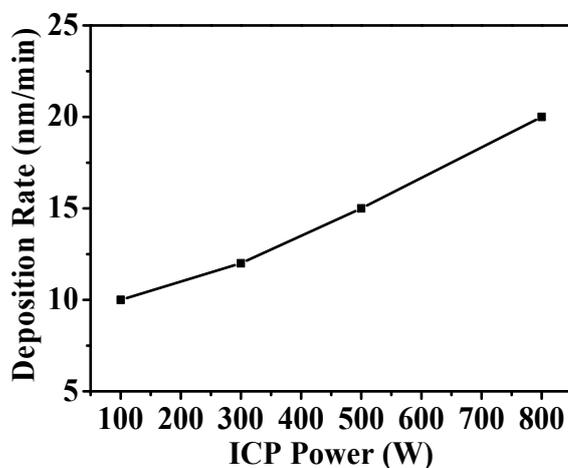


图 3.8 氮化硅薄膜沉积速率随 ICP 功率的变化

Figure 3.8 Deposition rate of Si_3N_4 film as a function of ICP power

随着 ICP 功率增加,沉积得到的氮化硅薄膜在标准 BOE (10:1) 溶液中的腐蚀速率从 5 nm/min 增加到 30 nm/min,说明薄膜致密性下降。当射频源 ICP 功率增加,沉积腔体中的等离子密度增加,薄膜沉积的速率上升,薄膜的有序性将降低,呈现无定型玻璃态,更容易被氢氟酸缓冲液所腐蚀,腐蚀速率上升,如图 3.9 所示。尽管 ICP 功率对薄膜的内在属性产生了较大的影响,但从薄膜的吸收光谱中,却未发现薄膜内在化学键发生显著变化,如图 3.10,说明薄膜化学键构成和气体流量相关性更大。

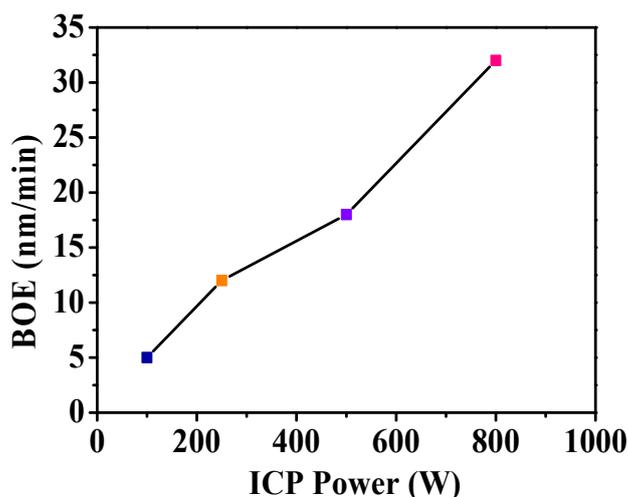


图 3.9 ICP 功率与氮化硅薄膜致密性的关系

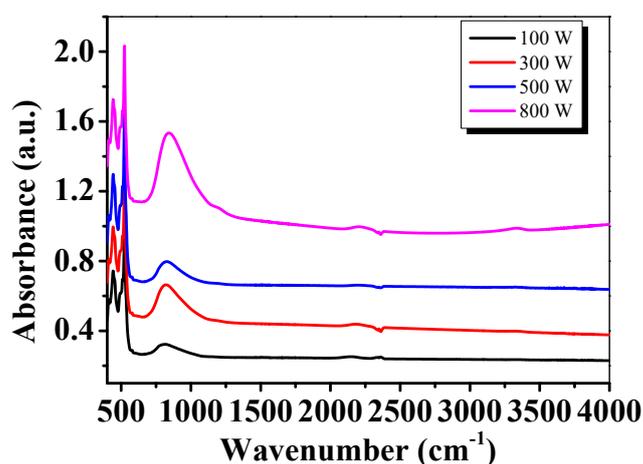
Figure 3.9 The relationship between RF power and density of Si_3N_4 film

图 3.10 ICP 功率对氮化硅薄膜的吸收光谱的影响

Figure 3.10 The effects of ICP power on absorbance spectra of Si_3N_4 film

3.1.2 铋化镓衬底上氮化硅薄膜生长

因材料不同,热膨胀系数、杨氏模量等材料参数存在差异,同样的生长条件,在不同的材料上生长得到的薄膜实际上是不相同的,包括薄膜的表面形貌和薄膜应力。在硅片上可生长得到的氮化硅薄膜,在 III-V 族化合物上,却可能产生开裂等现象,这是因为薄膜与不同材料在界面处的作用不尽相同。本文研究的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外器件是生长在 GaSb(001)衬底上,采用分子束外延得到的量子结构材料,对其器件的研究,离不开对在 GaSb 上生长薄膜进行研究,本节将重点阐述在 GaSb 上生长氮化硅薄膜的相关性质,主要研究点是薄膜

的微观形貌和薄膜的应力。

3.1.2.1 硅烷流量对氮化硅薄膜的影响

首先研究了在氮化硅薄膜快速生长条件下，硅烷流量对沉积在 GaSb 材料上的薄膜影响，包括氮化硅薄膜的微观性质和在 GaSb 上的应力表现等。氮气流量设定为 38.0 sccm, Presurre 8.0 mtorr, ICP 功率 2000 W, He 流量 5 torr, 温度 75 °C, 硅烷流量分别设定为 25.0 sccm、45.0 sccm 和 65.0 sccm。图 3.11 是不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的 AFM 图，从图中可看出，实验中使用的 GaSb 具有原子级别的平整度，Rq 值为 0.629 nm，但随着氮化硅薄膜沉积在 GaSb 材料上，样品表面粗糙度发生了明显变化。当硅烷流量为 25.0 sccm 时，薄膜表面的均方粗糙度 Rq 值为 2.395 nm，当硅烷流量增加到 45.0 sccm 时，薄膜表面的 Rq 值为 1.478 nm，当硅烷流量继续增大到 65.0 sccm 时，薄膜表面的 Rq 值为 1.807 nm。从图像上看，薄膜表面原子的聚集状态随着硅烷流量升高而变得均匀，在硅烷流量为 25.0 sccm 时，薄膜表面的原子呈大小不规则的聚集状，而当硅烷流量升高到 65.0 sccm 时，薄膜表面的原子聚集状态呈大小均一的球形。在薄膜沉积过程中，原子在材料表面结合形成原子团，原子团不断长大成为临界核，临界核继续沉积加入新的原子，长大成为“岛”，“岛”与“岛”联合形成网络和迷津结构，迷津通道被填充后形成连续薄膜。在硅烷流量较小时，填隙原子多数为 N，因此原子表面的形貌不规则，而当硅烷流量升高时，填隙原子含有较高的 Si，易形成尺寸规则的表面。

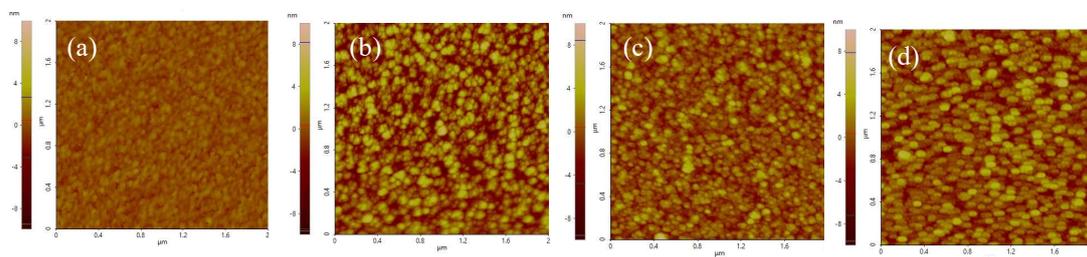


图 3.11 不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的 AFM 图

(a) GaSb 衬底 (b) $\text{SiH}_4=25$ sccm (c) $\text{SiH}_4=45$ sccm (d) $\text{SiH}_4=65$ sccm

Figure 3.11 AFM images of Si_3N_4 film grown with different SiH_4 flow

(a) GaSb substrate (b) $\text{SiH}_4=25$ sccm (c) $\text{SiH}_4=45$ sccm (d) $\text{SiH}_4=65$ sccm

为了进一步表征不同硅烷流量条件下，薄膜的微观形貌，分别制备 10 nm 厚度的超薄氮化硅薄膜，在透射显微镜下（TEM），图 3.12（a）呈现的是均匀的碳膜背景，当硅烷流量为 25.0 sccm 时，如图 3.12（b）所示，薄膜均匀，呈现波浪纹理，而当硅烷流量增大时，薄膜表面出现尺寸约为 10 nm 的点，随着硅烷流量进一步增大，表面的点密度越来越高，这是由于在氮化硅薄膜沉积过程中，硅烷流量较大时，原子在迷津结构中来不及填隙，就会自然聚集，形成纳米尺度的颗粒，分散在薄膜表面，如图 3.12（c）和 3.12（d）所示。

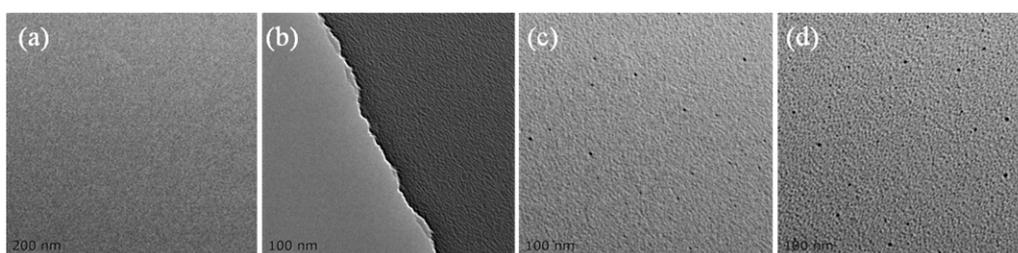


图 3.12 不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的 TEM 图

(a) 碳膜背景 (b) $\text{SiH}_4=25$ sccm (c) $\text{SiH}_4=45$ sccm (d) $\text{SiH}_4=65$ sccm

Figure 3.12 TEM images of Si_3N_4 film grown with different SiH_4 flow

(a) Carbon film background (b) $\text{SiH}_4=25$ sccm (c) $\text{SiH}_4=45$ sccm (d) $\text{SiH}_4=65$ sccm

为了探究薄膜的应力，在激光干涉仪下，从薄膜沉积对 GaSb 形变的影响可以看出，当硅烷流量大于 25 sccm，GaSb 曲面均从原来的凹形面变为凸形面（左图均为沉积薄膜前 GaSb 的初始弯曲形变），说明薄膜沉积在材料上对材料起到了改变面形的作用，这是由于薄膜的应力所致，如图 3.13。

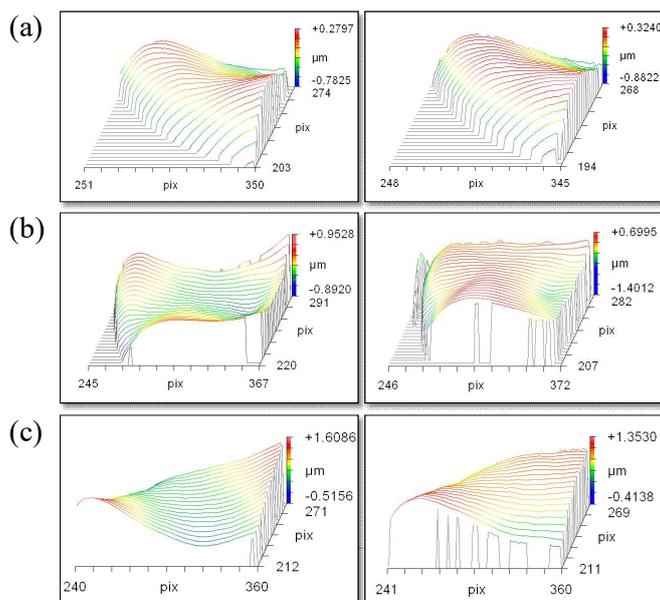


图 3.13 不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的形变图

(a) $\text{SiH}_4=25$ sccm (b) $\text{SiH}_4=45$ sccm (c) $\text{SiH}_4=65$ sccm

Figure 3.13 Deformation of GaSb after Si_3N_4 film grown on with different SiH_4 flow

(a) $\text{SiH}_4=25$ sccm (b) $\text{SiH}_4=45$ sccm (c) $\text{SiH}_4=65$ sccm

薄膜应力的产生是个复杂的问题,为了提高半导体器件和微机电系统的可靠性,对氮化硅薄膜应力的研究非常重要。早在上世纪八十年代就已经有研究通过对沉积参数的优化,控制氮化硅薄膜的应力[66],后来有研究者系统研究了工艺参数对 PECVD 生长得到的薄膜应力影响[67] [68][69][70][71],但 ICPCVD 生长薄膜的应力研究较少[72][73],只在今年,有报道采用 ICPCVD 设备在 70°C 低温条件下,制备出应力为 0.03 MPa 的氮化硅薄膜[74],说明 ICPCVD 可生长得到应力极小的氮化硅薄膜。

通常情况下,薄膜应力包括因薄膜与基底的热膨胀系数不同导致的热应力和薄膜生长过程中因薄膜内部微观结构或其它影响导致的本征应力。关于热应力,当薄膜的热膨胀系数大于基底的热膨胀系数时,升高温度,薄膜将会向外伸张,呈现压应力;当薄膜热膨胀系数小于基底的热膨胀系数时,薄膜向内收缩,表现为张应力。一般定义张应力为正应力,压应力为负应力,过大的张应力和压应力都会导致薄膜失效。只要薄膜与基底的热膨胀系数不同,薄膜必然存在某种状态的热应力[75]。再者薄膜的沉积温度与室温并不一定完全相同,甚至与器件的工作温度不相同,那么器件在转移过程或工作过程中将始终存在因热膨胀系数不同

而导致的薄膜热应力，热应力计算公式为[76]:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{(1-\gamma_f)}(\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_m) \quad \dots (3-1)$$

在本论文中， T_d 和 T_m 为 ICPCVD 的沉积温度和室温测量温度， E_f 为沉积得到的薄膜的杨氏模量，取各文献中的平均值 160 GPa[75]， γ 为薄膜的泊松比，氮化硅薄膜通常取为平均值 0.25，氮化硅的热膨胀系数 α_f 为 $3.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($T=300\text{K}$)，GaSb 的热膨胀系数 α_s 为 $6.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ($T=300\text{K}$)，因此氮化硅薄膜的热应力通常表现为压应力。若 ICP 薄膜的沉积温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ，测量温度为室温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可以计算得到，生长得到的氮化硅薄膜热应力大约为 -10 MPa，相对总应力而言，影响相对较小。

本征应力同样也分为压应力与张应力两种[77][78]。薄膜本征内应力的形成与薄膜制备工艺和沉积条件密切相关，是薄膜形态和结构在微观状态下内在作用力的表现，起源于薄膜生长过程中的晶界弛豫和引入的各种缺陷。薄膜生长是晶核诱导微晶产生，晶粒合并过程中，孔洞收缩，岛状联合，表面积发生改变，生成内应力。薄膜应力的测量有若干种方法，如干涉法、拉曼光谱法、悬臂梁法、基底曲率法等。其中基底曲率法简单便捷，应用广泛，通过测量基底材料在生长薄膜前后的曲率，应用 Stoney 公式可计算得到薄膜的应力，计算公式如下[79]:

$$S = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\gamma) t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \dots (3-2)$$

其中 E_s 为衬底的杨氏模量，GaSb 衬底的杨氏模量取文献报道值 63 GPa[5][80]， γ 为衬底的泊松比，取 0.31， t_f 和 t_s 分别为薄膜和衬底厚度， R_0 和 R_f 分别是 ICPCVD 沉积薄膜前后 GaSb 衬底的曲率半径。通过测量氮化硅薄膜沉积前后在同一衬底，同一路径上的弯曲变化，通过曲率可得到各沉积条件下的薄膜应力。

在氮化硅薄膜快速生长条件下，氮气流量设定为 38.0 sccm，设备腔体工艺 Pressure 设定为 8.0 mtorr，ICP 功率 2000 W，RF 功率 0 W，He 流量 5 torr，温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ，硅烷流量分别设定为 25.0 sccm、45.0 sccm 和 65.0 sccm。图 3.14 是不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的应力趋势，从图中可看出，当硅烷流量为 25 sccm 时，氮化硅薄膜压应力为 40 MPa，随着硅烷流量上升，应力逐渐增加，硅烷流量为 65 sccm 时，应力大小为 230 MPa。无论硅烷流量如何变化，氮化硅薄膜始终处于压应力状态。当硅烷含量较小时，薄膜内含有更多的 H，薄膜更加疏松，而当硅

烷流量增加，薄膜更加富硅，且更致密，因此氮化硅薄膜的压应力逐渐增加。

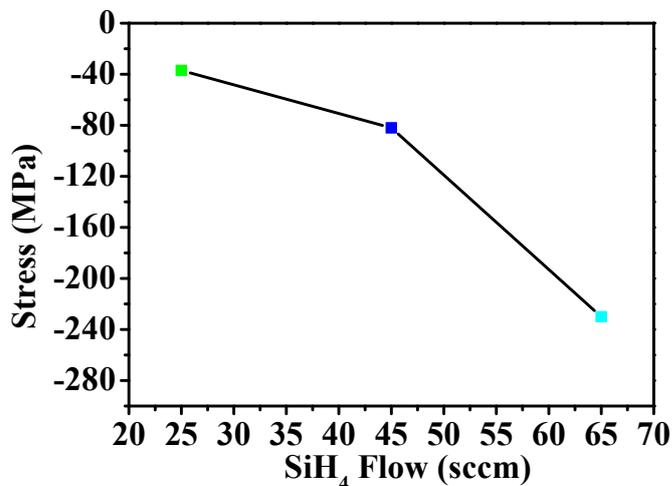


图 3.14 氮化硅薄膜应力与硅烷流量的关系

Figure 3.14 The relationship between Si₃N₄ film stress and SiH₄ flow

同样研究了在慢速生长条件下，硅烷流量对 GaSb 上生长得到的薄膜影响。氮气流量设定为 12.5 sccm，设备腔体工艺 Presurre 设定为 8.5 mtorr，ICP 功率 300 W，RF 功率设定为 0，He 流量 5 torr，温度 75 °C，硅烷流量分别设定为 5.0 sccm、10.0 sccm、12.5 sccm、15.5 sccm 和 25.0 sccm，图 3.15 是不同硅烷流量下生长在 GaSb 材料上氮化硅薄膜的 AFM 图。

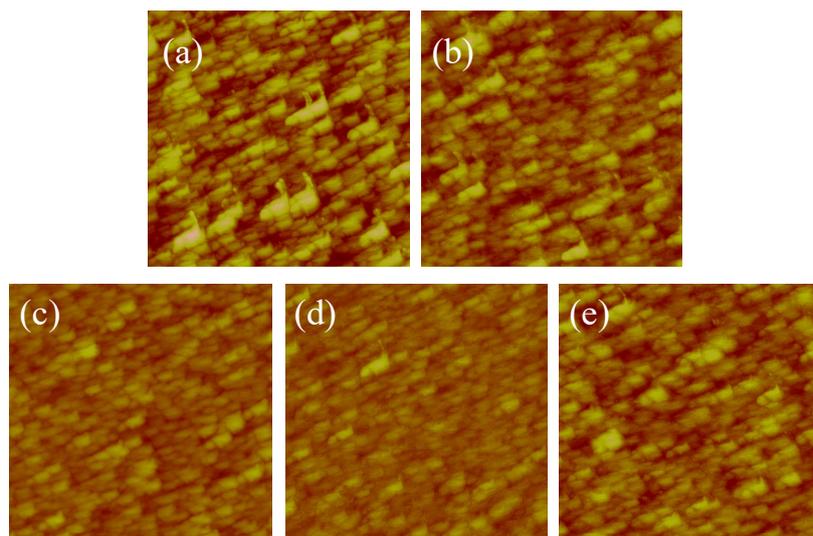


图 3.15 不同硅烷流量下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜的 AFM (a) SiH₄=5.0 sccm (b) SiH₄=10.0 sccm (c) SiH₄=12.5 sccm (d) SiH₄=15.5 sccm (e) SiH₄=25 sccm

Figure 3.15 AFM images of Si₃N₄ film deposited on GaSb under different SiH₄ flow (a) SiH₄=5.0 sccm (b) SiH₄=10.0 sccm (c) SiH₄=12.5 sccm (d) SiH₄=15.5 sccm (e) SiH₄=25 sccm

在低速率生长氮化硅薄膜条件下,生长得到的氮化硅薄膜形貌和快速沉积模式下得到的氮化硅薄膜形貌不同,原子在薄膜表面的堆积呈现长条形的岛状,而快速沉积模式下,表面堆积呈现球形的颗粒状。当硅烷流量非常小时,表面岛状对比更明显,随着硅烷流量增加,对比不再明显。当硅烷流量为15.5 sccm时,薄膜表面的均方粗糙度 R_q 值为0.981 nm,甚至接近于GaSb,说明在此条件下,将获得非常平整的氮化硅薄膜。值得注意的是,在低速率生长模式下,得到的氮化硅薄膜的均方粗糙度 R_q 值均比快速生长模式下得到的氮化硅薄膜的均方粗糙度值要低,这是因为低速率沉积时,原子在岛状迷津结构中填充更充分,薄膜表面更规则,这样的薄膜更适合作为钝化薄膜使用。

图3.16是不同硅烷流量下生长在GaSb上氮化硅薄膜的应力趋势,从图中可看出,当硅烷流量在5-15.5 sccm之间时,氮化硅薄膜应力保持在一稳定的范围内,随着硅烷流量上升,应力增加,硅烷流量为15.5 sccm时,应力大小为46 MPa,硅烷流量为25 sccm时,薄膜呈现富硅的性质,应力增加至接近400 MPa。

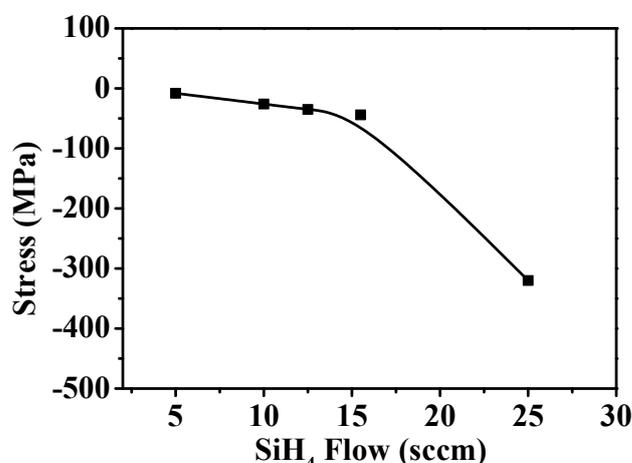


图 3.16 氮化硅薄膜应力与硅烷流量的关系

Figure 3.16 The relationship between Si_3N_4 film stress and SiH_4 flow

3.1.2.2 RF 功率对氮化硅薄膜的影响

在快速生长条件下,薄膜随 RF 功率变化会产生显著的应力变化。氮气流量设定为 38.0 sccm,硅烷流量设定 45.0 sccm,设备腔体工艺 Presurre 设定为 8.0 mtorr, ICP 功率 2000 W, He 流量 5 torr, 温度 75 °C, 当 RF 功率为 1 W 时,可生长得到氮化硅薄膜,当 RF 功率为 2 W 时,薄膜边沿即出现破裂。当 RF 功率

为 3 W 时, 薄膜破裂现象更为严重。RF 功率为 5 W 时, 氮化硅薄膜已裂成碎片, 并从 GaSb 表面脱离, 如图 3.17 所示。这应该是 RF 功率使得氮化硅薄膜内部形成了非常大的应力而导致。

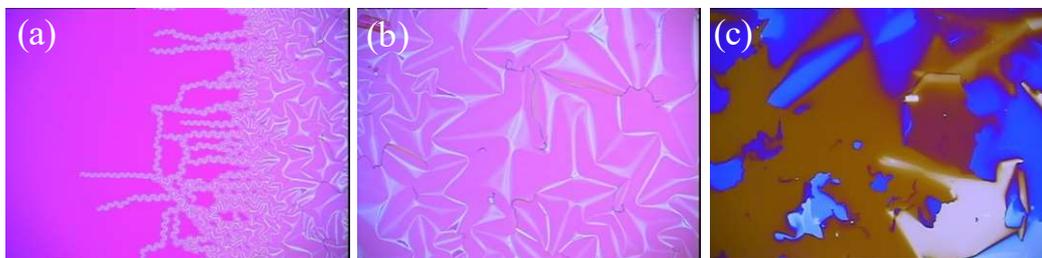


图 3.17 氮化硅薄膜开裂与 RF 功率的关系 (a) RF=2 W (b) RF=3 W (c) RF=5 W
Figure 3.17 Film cracking as RF power change (a) RF=2 W (b) RF=3 W (c) RF=5 W

将 RF 功率分别为 1 W 和 2 W 的样品, 在激光干涉仪下测量面形形变大小, 如图 3.18, 从图中可以看出, 在 1 W 时, 薄膜使得 GaSb 的凸起已经非常明显, 仅仅上升到 2 W, 此时的薄膜应力使得 GaSb 的面形 PV (Peak Value) 值增加到了 $1.38 \mu\text{m}$ (左图均为沉积薄膜前 GaSb 的初始弯曲形变)。

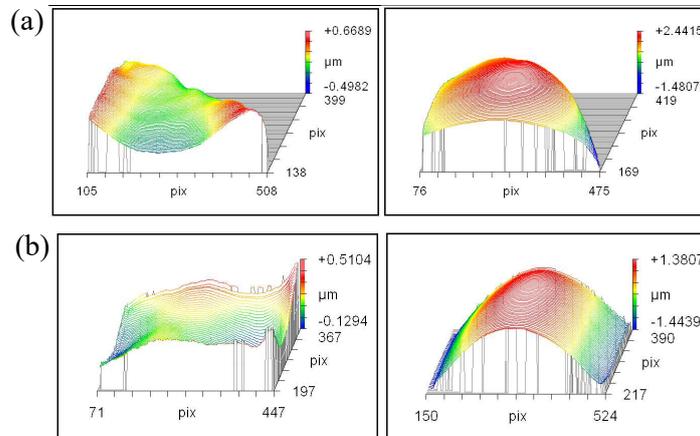


图 3.18 RF 功率对 GaSb 形变影响 (a) RF=1 W (b) RF=2 W

Figure 3.18 Influence of RF power on deformation of GaSb (a) RF=1 W (b) RF=2 W

图 3.19 是不同 RF 条件下生长在 GaSb 上氮化硅薄膜应力的变化趋势, 当 RF 功率为 0 W 时, 薄膜压应力为 80 MPa, 随着 RF 功率按照 1 W 的间隔增加, 薄膜应力迅速按照约 350 MPa 的趋势增加, 在 RF 功率为 3 W 时, 应力预估将大于 1000 MPa, 此时薄膜与 GaSb 间的结合力已不能抵抗薄膜应力, 薄膜破裂。从文中 3.1.1 小节的结果可知, 当 RF 在 0-5 W 之间变化时, 薄膜的致密性是增加的趋势, 致密性增

加使得应力增大,从而出现薄膜开裂的现象。因此薄膜并非越致密越适合制备器件。另外值得一提的是,在慢速生长条件下,施加1 W的RF功率,薄膜即已经开裂,因此,本实验并未对此做更细致的研究。无论在快速生长或慢速生长氮化硅薄膜时,RF功率均应设置在0 W较为合适。

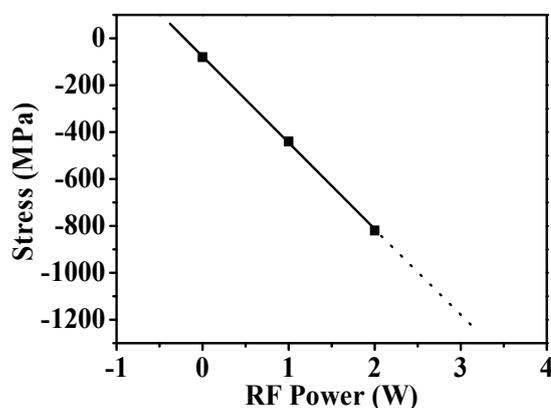


图3.19 氮化硅薄膜应力与RF功率的关系

Figure 3.19 The relationship between Si_3N_4 stress and RF power

3.1.2.3 ICP 功率对氮化硅薄膜的影响

本论文同样只研究了慢速率生长条件下,不同ICP功率生长在GaSb上氮化硅薄膜的应力变化趋势,如图3.20。当ICP功率小于300 W时,氮化硅薄膜应力较小,随着ICP功率上升,应力增加。随着ICP功率增加,薄膜使得GaSb的曲率变化也更显著,如图3.21。因此,在慢速生长氮化硅薄膜时,ICP功率选择300 W较为适宜,此时薄膜具有较低的应力。

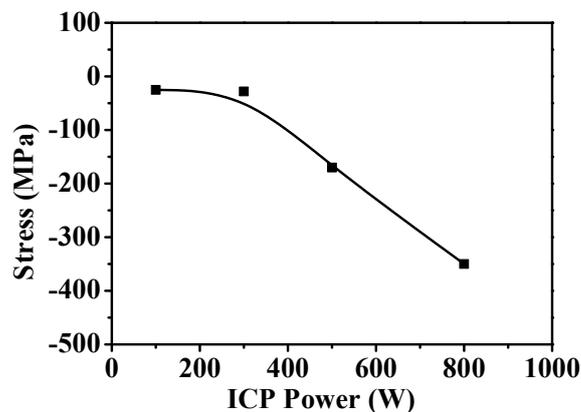


图 3.20 氮化硅薄膜应力与 ICP 功率的关系

Figure 3.20 Si_3N_4 film stress as a function of ICP power

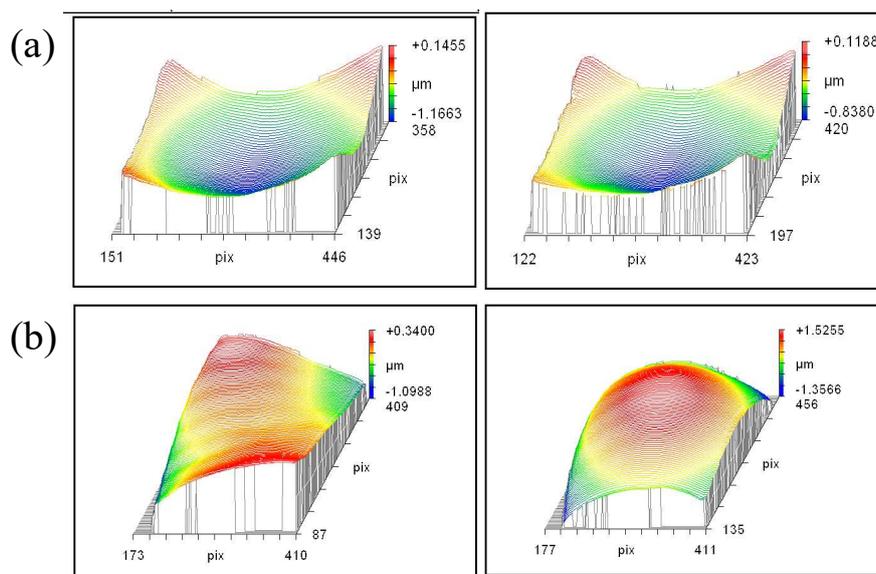


图 3.21 GaSb 形变与 ICP 功率的关系 (a) ICP=300 W (b) ICP=800 W

Figure 3.21 Influence of RF power on deformation of GaSb (a) ICP=300 W (b) ICP=800 W

综上, 采用 ICPCVD 生长氮化硅薄膜, 可有两种模式选择, 快速生长法和慢速生长法。快速生长效率高, 可在较短时间内实现厚膜生长, 适合作为刻蚀时的掩蔽薄膜生长。慢速生长得到的薄膜较快速生长得到的薄膜表面粗糙度低, 适合作为台面的钝化薄膜。无论在快速生长条件还是慢速生长条件下, 氮化硅薄膜的内化学键构成均与硅烷流量密切相关, 薄膜的微观形貌和应力也与硅烷流量相关。另外, 无论在快速生长条件还是慢速生长条件下, RF 功率对薄膜的致密性产生重要影响, 在实验研究范围内, 当 RF 功率为 5 W 时, 薄膜在标准 BOE 中的腐蚀速率最低。同时 RF 功率对 GaSb 材料上生长得到的氮化硅薄膜的应力影响极为显著, 1 W 的 RF 变化量即使得薄膜可能开裂。在慢速率生长氮化硅薄膜时, 随着 ICP 功率增加, 氮化硅薄膜的生长速率加快, 薄膜的致密性下降, 但薄膜的应力反而增加。

应实际制备需要, 获得了可在 InAs/GaSb II 类超晶格器件上稳定生长的快速沉积和慢速沉积两种氮化硅薄膜最佳工艺条件, 按照探测器芯片制备需求, 第一种快速沉积模式应用于 InAs/GaSb II 类超晶格器件制备过程中干法刻蚀时的掩膜生长。InAs/GaSb II 类超晶格探测器器件的钝化则采用第二种慢速模式生长氮化硅薄膜, 薄膜生长具体工艺参数见表 3.2:

表 3.2 两种氮化硅薄膜工艺

Table 3.2 Two recipes of Si_3N_4 film deposition

	SiH_4 (sccm)	N_2 (sccm)	ICP (W)	RF (W)	Pressure (mtorr)	He (torr)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
1	45.0	38.0	2000	0	8.0	5	75
2	15.5	12.5	300	0	8.5	5	75

3.2 ICPCVD 生长氧化硅介质薄膜

二氧化硅 (SiO_2) 是一种广泛在自然界中存在的物质, 例如常见的水晶就是一种晶态氧化硅, 当原子排列为长程无序状态时, 氧化硅为非晶态, 无论是晶态氧化硅还是非晶态氧化硅, 其中 1 个硅原子与周围 4 个氧原子共同形成 4 个共价键, 结构见图 3.22。无定形氧化硅折射率一般为 1.46, 电阻率可高达 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$, SiO_2 具有相对稳定的化学性质, 一般只与 HF 酸或强碱溶液起反应。

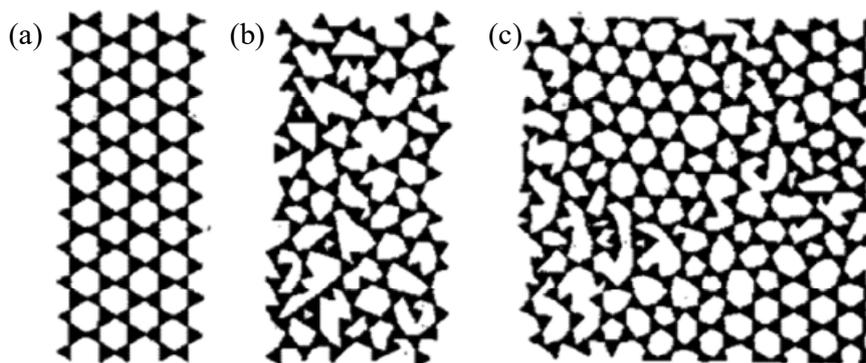


图 3.22 SiO_2 的结构状态 (a) 晶体状 SiO_2 (b) 玻璃状 SiO_2 (c) 短程结晶的 SiO_2 玻璃

Figure 3.22 Structure of SiO_2 (a) crystalline SiO_2 (b) vitreous SiO_2 (c) short-range crystalline SiO_2

在半导体器件工艺中, 由于氧化硅薄膜具有优良的介质作用, 被广泛应用于集成电路中[81]。在光学领域, 氧化硅薄膜参与制备的某些光学器件, 拥有光放大、发光以及光电调制等功能[82], 氧化硅薄膜还可作为波导膜、减反膜和增透膜使用。二氧化硅的禁带宽度可变可调, 在非晶硅太阳能电池中被用作薄膜光吸收层, 可提高光的吸收效率。除此之外, 氧化硅薄膜也可应用于化合物半导体器件, 如 III-V 族红外器件的钝化。氧化硅薄膜和氮化硅薄膜的应力特点不同, 氧化硅薄膜比氮化硅薄膜更容易附着在材料表面, 使得器件的可靠性提高, 因此值

得对其进一步研究和开发。氧化硅薄膜的生长方法也是随着薄膜沉积技术的发展而发展的，经历了氧化法、物理气相沉积和化学气相沉积等，本论文研究采用 ICPCVD 法生长氧化硅薄膜。

同样，本节对氧化硅介质薄膜的生长速率研究通过在硅片上生长来完成。氧化硅薄膜内在化学键构成通过在 GaAs 片上生长来研究。应力通过在 GaSb 材料上生长来表征。本节只简要研究了快速生长条件下，硅烷流量对氧化硅薄膜性质的影响，并优化得到可应用于钝化的氧化硅薄膜生长工艺。在本论文研究范围内，ICPCVD 生长氧化硅薄膜时，气体使用的是硅烷 (SiH_4) 和笑气 (N_2O)，气体在腔体内被电离生成活性离子基团，活性离子发生反应，生长得到氧化硅薄膜。当笑气 N_2O 流量设定为 100 sccm，设备腔体工艺 Pressure 设定为 8.0 mtorr，ICP 功率 2000 W，RF 功率 10 W，He 流量 5 torr，温度 75°C ， SiH_4 流量设定为 10-100 sccm，薄膜的沉积速率随 SiH_4 流量增加而增加，薄膜的沉积速率在硅烷流量为 100 sccm 时可达到 300 nm/min，如图 3.23。

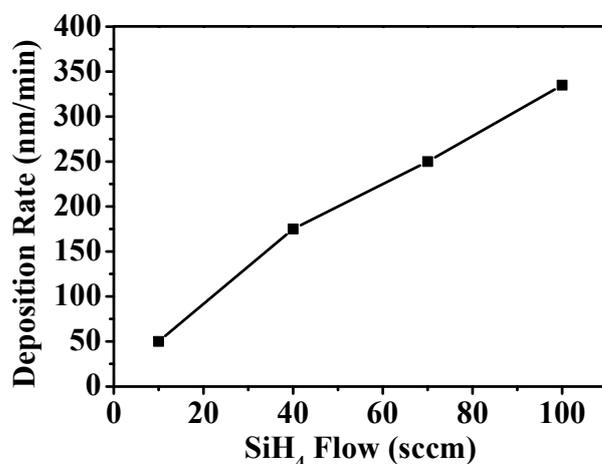


图 3.23 SiO_2 薄膜沉积速率与硅烷流量的关系

Figure 3.23 Deposition rate of SiO_2 film as a function of SiH_4 flow

氧化硅薄膜在 1059 cm^{-1} 处强而宽的红外吸收带是 Si-O-Si 反对称伸缩振动峰， 799 cm^{-1} 处的峰位是 Si-O 键对称伸缩振动和弯曲振动峰。从图 3.24 可知，氧化硅薄膜的红外吸收谱并不随着硅烷流量变化而发生显著的变化，说明氧化硅薄膜的生长机制与氮化硅不同，薄膜始终按照一定的比例进行合成和沉积。

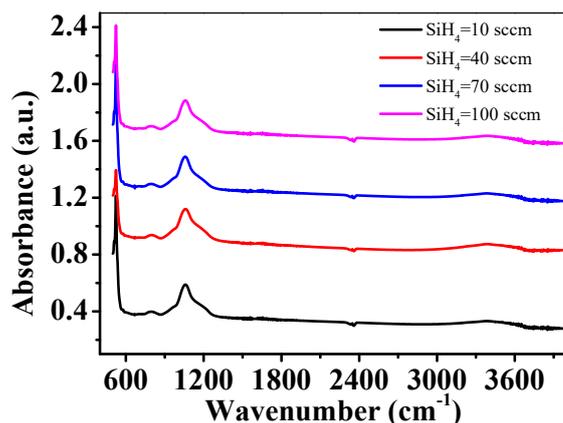


图 3.24 硅烷流量对氧化硅薄膜的吸收光谱的影响

Figure 3.24 Effects of SiH_4 flow on absorbance of SiO_2 film

与红外吸收光谱具有同样规律的是薄膜的应力趋势，在实验研究条件范围内，氧化硅薄膜始终保持着极低的应力，只能近似为零，因其使得基底的曲率基本不发生变化，甚至无法判断该应力属于压应力还是张应力，只有当硅烷流量远超出氧化硅中硅含量比例时，氧化硅薄膜才呈现轻微的压应力特点，如图 3.25。

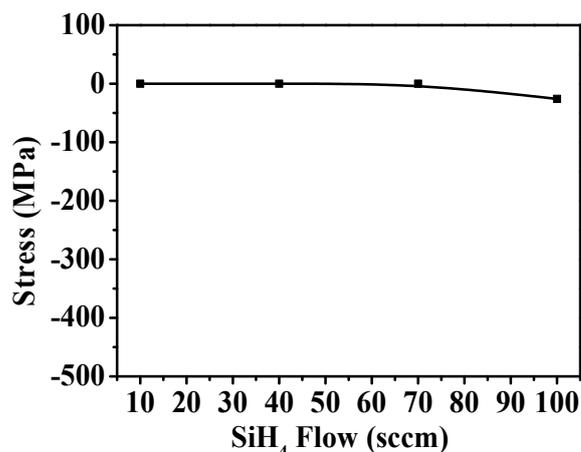


图 3.25 硅烷流量与氧化硅薄膜应力的关系

Figure 3.25 Stress of SiO_2 film as a function of SiH_4 flow

由以上结果可知氧化硅介质薄膜随着硅烷流量增加生长速率上升，但薄膜的化学键构成和应力基本保持不变。另外我们在研究中发现，与氮化硅薄膜生长对 RF 参数的敏感程度相比，氧化硅薄膜的应力与 RF 参数相关性并不大，即使将 RF 功率增加到 100 W，依然可以在 GaSb 上沉积得到氧化硅薄膜，而不会出现开裂等现象。因此氧化硅薄膜生长工艺具有较宽的选择范围，本论文最终优化的工艺参数见表 3.3：

表 3.3 氧化硅薄膜工艺

Table 3.3 Recipe of SiO₂ film deposition

SiH ₄ (sccm)	N ₂ O (sccm)	ICP (W)	RF (W)	Presurre (mtorr)	He (torr)	Temperature (°C)
40.0	100	2000	10	8.0	5	75

3.3 本章小结

本章系统研究了 ICPCVD 技术生长氮化硅和氧化硅薄膜生长工艺及生长工艺对薄膜性能的影响。研究重点是氮化硅薄膜的生长和性能，发展了快速生长和慢速生长两种模式，其中快速工艺模式用于生长 InAs/GaSb II 类超晶格器件的掩蔽薄膜，慢速生长工艺用于生长超晶格台面的钝化。在硅和砷化镓衬底上，研究了生长工艺参数对氮化硅薄膜化学键构成、生长速率和致密性的影响。在铟化镓衬底上，研究了生长工艺参数对氮化硅薄膜表面形貌和应力的影响。

在快速和慢速生长条件下，氮化硅薄膜的化学键构成、微观形貌和应力均与硅烷流量密切相关，最终优化的硅烷流量分别为 45 sccm 和 15.5 sccm。在慢速生长氮化硅薄膜时，ICP 功率使得薄膜的生长速率加快，薄膜的应力增加，优化的 ICP 功率为 300 W。另外，在实验研究范围内，无论在快速生长模式还是慢速生长模式下，RF 功率为 5 W 时，薄膜最致密。在 GaSb 衬底上生长氮化硅薄膜，施加 RF 功率使得薄膜应力增大，容易开裂，优化的 RF 功率为 0 W。

在此基础上获得了用于 InAs/GaSb II 类超晶格红外探测器台面制备的两种模式氮化硅薄膜生长工艺，其中优化的快速生长工艺为：硅烷流量为 45.0 sccm，氮气流量 38.0 sccm，Presurre 8.0 mtorr，ICP 功率 2000 W，RF 功率 0 W，温度 75 °C，在此工艺条件下生长得到的氮化硅薄膜应力小于 100 MPa。优化的慢速生长工艺为：硅烷流量为 15.5 sccm，氮气流量 12.5 sccm，Presurre 8.5 mtorr，ICP 功率 300 W，RF 功率 0 W，温度 75 °C，在此工艺条件下生长得到的氮化硅薄膜应力小于 50 MPa。

此外论文进一步研究了氧化硅薄膜 ICPCVD 生长工艺。氧化硅薄膜随着硅烷流量增加生长速率上升，但薄膜的化学键构成和应力在不同的硅烷流量和 RF 功率条件下却基本保持不变。本论文最终优化的用于 InAs/GaSb II 类超晶格器件

钝化的工艺为:硅烷流量 40 sccm,笑气 N₂O 流量 100 sccm,设备腔体工艺 Presurre 为 8.0 mtorr, ICP 功率 2000 W, RF 功率 10 W, He 流量 5 torr, 温度 75 °C。

第4章 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面蚀刻

InAs/GaSb II 类超晶格红外器件制备采用台面结工艺，台面蚀刻一般采用湿法腐蚀或者干法刻蚀工艺。本章首先对论文中使用的长波超晶格材料结构和外延生长进行了说明，并获得了经 XRD 和 AFM 表征质量优良的超晶格材料。其次对台面蚀刻工艺参数，重点对干法刻蚀的温度进行了优化，并对蚀刻工艺与表面暗电流的关系进行了研究，最后对实验结果进行了较深入的分析 and 比较，从而对超晶格台面刻蚀与暗电流的关系进行了推断。本章使用 XPS 技术对台面侧壁的 Sb 原子进行结合能表征，发现 Sb 原子状态与台面表面暗电流密切相关，来自于 Sb 单质和 GaSb 的 Sb 都可能在台面表面形成漏电通道。实验最终采用 Cl_2/N_2 的 ICP 干法刻蚀工艺在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件，既可以获得陡直的超晶格台面，又可以获得相对较低的表面暗电流。

4.1 长波 InAs/GaSb II 类超晶格材料生长

4.1.1 外延材料结构

本论文中使用的材料采用双势垒异质结构，表示为 PBIBN 结构，该结构包含吸收区、P 型和 N 型电极区、电子势垒区和空穴势垒区。吸收区采用 Be 补偿掺杂的 P 型超晶格用以提高吸收区少子的扩散长度。在两个势垒区，电子势垒采用浅掺杂的 P 型中波超晶格材料，空穴势垒采用浅掺杂的 N 型超晶格材料，如图 4.1 是 PBIBN 结构的能带和电场分布图，从图中可看出，双势垒的结构可以有效降低耗尽区的内建电场，减小探测器的体暗电流，提高器件性能。本论文使用的材料结构中采用缓变异质结，可以在抑制暗电流的同时保证光电流的输运不受突变异质结尖峰势垒的影响。

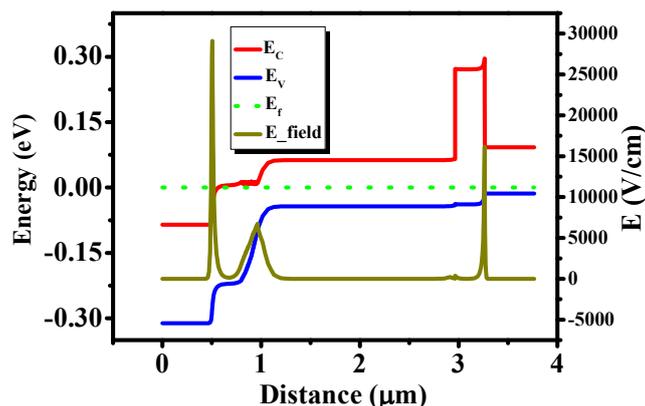


图 4.1 PBIBN 结构的能带和电场分布图

Figure 4.1 The distribution diagram of energy band and electric field

4.1.2 外延材料生长

材料外延的衬底是 (001) 晶向的 GaSb 衬底, GaSb 衬底装片后, 经历梯度烘烤除去衬底表面杂质, 在生长室中解吸衬底表面氧化物直到 RHEED 衍射图像清晰而尖锐。首先外延生长 GaSb 缓冲层, 厚度为 200 nm; 接着生长 Si 掺杂浓度为 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 InAsSb 腐蚀阻挡层, 同时也是 N 型接触层, 厚度约为 1.0 μm ; 再向上依次外延弱 N 型空穴势垒层 (8 ML) InAs/(3.5 ML) GaSb, 周期数为 50, 掺杂浓度 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的渐变势垒层, 势垒层渐变至 (15 ML) InAs/(7 ML) GaSb; 吸收区的 Be 掺杂浓度为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 与渐变层相接 400 周期的 (15 ML) InAs/(7 ML) GaSb; 电子势垒层是 60 周期的 (7 ML) InAs/(7 ML) GaSb, P 型掺杂浓度为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$; P 型超晶格层是 25 个周期的 (15 ML) InAs/(7 ML) GaSb, 掺杂浓度为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$; 最上面的帽层是 Be 掺杂浓度为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的 50 nm 厚 InAs, 用来做 P 型接触; 材料设计波长为 12.5 μm , 整体外延总厚度约为 3.7 μm 。图 4.2 是最终生长得到的 InAs/GaSb II 类超晶格长波材料的外延结构示意图。



图 4.2 PBIBN 型长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件材料外延结构示意图

Figure 4.2 The diagram of epitaxy structure of LW Type II PBIBN SLs

4.1.3 外延材料表征

实验所需的长波超晶格材料生长完成后，采用高分辨 X 射线衍射仪对材料的双晶衍射曲线进行测试，测试结果如图 4.3 所示。XRD 曲线中间强度最大的峰为衬底衍射峰，与超晶格 0 级衍射峰完全重合，对称分布在两边的是超晶格卫星峰，卫星峰中最小的 FWHM 仅为 18 arcsec，说明晶格外延符合预期，失配小。图 4.4 是 AFM 测得的长波超晶格材料表面形貌图，外延材料表现出典型的层状结构，表面粗糙度仅为 0.17 nm，说明外延材料表面质量较高。

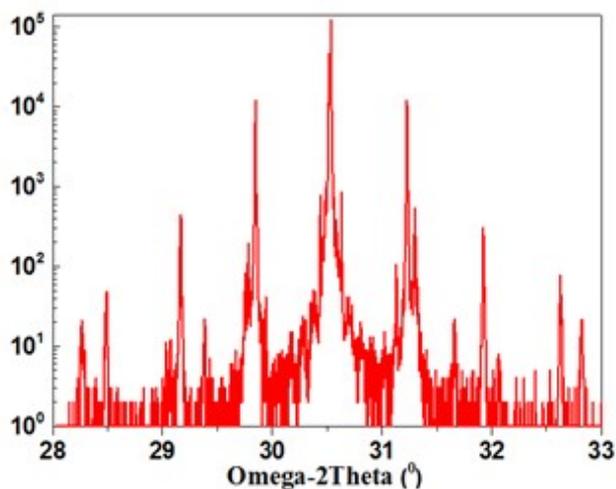


图 4.3 长波超晶格外延材料的 XRD 衍射曲线

Figure 4.3 XRD curve of the LW SLs epitaxy material

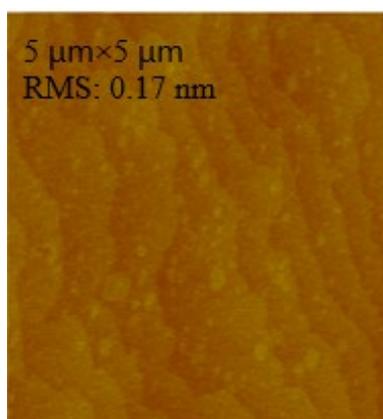


图 4.4 长波超晶格材料表面 AFM 形貌图

Figure 4.4 Surface morphology image of the LW SLs material

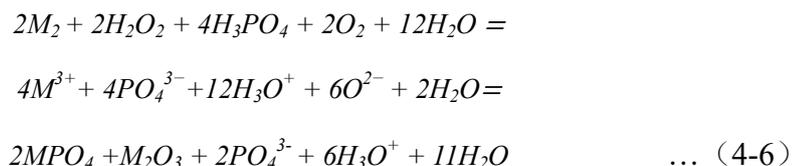
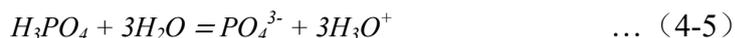
4.2 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面腐蚀

InAs/GaSb II 类超晶格的腐蚀过程一般为氧化后采用中强酸溶解，溶液配比种类多样[83][84]。在本论文中，实验用双氧水/磷酸/柠檬酸溶液腐蚀 PBIBN 型长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件，腐蚀采用光刻胶作为掩膜，腐蚀后得到的长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件性能，在本节中将会做详细测试表征和分析。材料经解理成合适的尺寸，光刻成所需图形后在室温下腐蚀，台面尺寸从 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 、 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ……，到 $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ ，样品腐蚀到 InAsSb 腐蚀阻挡层结束，洗涤去胶，在 P 区和 N 区生长 TiPtAu 做欧姆接触，引线键合至制冷杜瓦中测试。值得注意的是，为了单独研究腐蚀过程，与之相关的样品均没有生长任何钝化保护层。

4.2.1 湿法腐蚀过程对台面的影响

室温下三元混合试剂 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 腐蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料， H_2O_2 作为一种强氧化剂与 InAs/GaSb 发生氧化反应，生成了多种氧化物， H_3PO_4 作为中强酸起到溶解化合的作用，与氧化物生成可溶解的磷酸盐，柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 起到缓冲和络合的作用，反应过程如下所示：





(*M: In, As, Ga, Sb*)

当腐蚀液的配比为 $H_3PO_4:H_2O_2:C_6H_8O_7(50\%)=1:1:10$ 体积比时,在室温条件,对溶液进行搅拌,长波 InAs/GaSb 超晶格的腐蚀速率约为 460 nm/min。腐蚀到阻挡层后,清洗去胶即得到台面,从图 4.5 的 SEM 图可看出,湿法腐蚀基本上表现出各向同性,在向垂直方向腐蚀的同时向平面方向钻蚀,存在约 45° 的腐蚀倾角,均表现为下切的形貌。

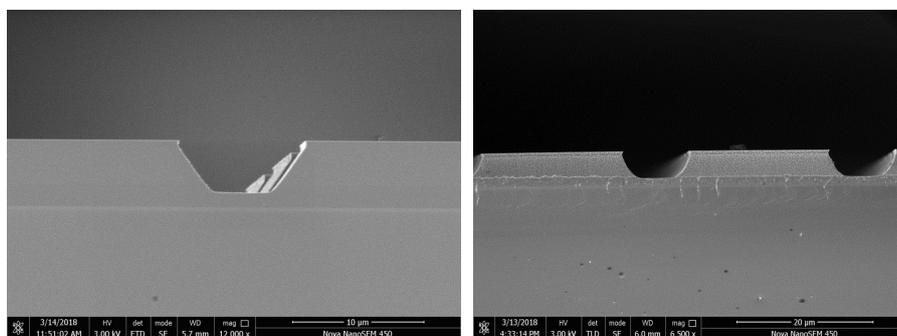
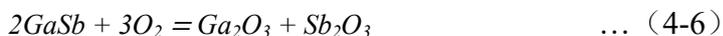


图 4.5 湿法腐蚀 InAs/GaSb II 类超晶格形成的台面 SEM 图

Figure 4.5 SEM images of SLs mesas after wet etching

GaSb 被双氧水或者其它活性氧化物氧化后,生成 Sb_2O_3 , 这是一种在 GaSb 接触层不能稳定存在的氧化物,它会自发与 GaSb 发生歧化反应,生成 Ga_2O_3 和 Sb, 反应过程如下反应方程式所示:



台面腐蚀后,在腐蚀面侧边和沟道中,高倍电镜发现了尺寸约为 30 nm 的颗粒,如图 4.6,这些颗粒随机分散在腐蚀面上,在电子束下亮度高,与台面侧面形成强烈的对比,这很可能是与上述歧化反应的发生相关。

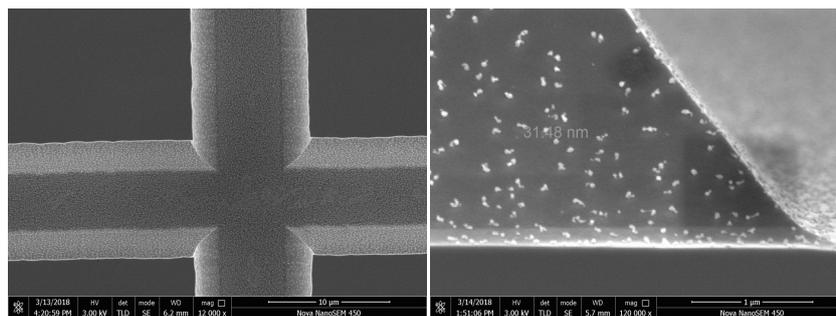


图 4.6 湿法腐蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料形成的台面侧面和沟道 SEM 图

Figure 4.6 SEM images of sidewall and channel of the mesas after wet etching

为了表征湿法腐蚀后表面的沉积物，针对台面侧面进行 XPS 表征，图 4.7 是 Sb 的 Sb3d 能量位移峰。根据文献报道， Sb_2O_5 中 Sb3d3/2 和 Sb3d5/2 的峰位移分别为 540.4 eV 和 531.0 eV[85][86]，而在湿法腐蚀的样品中可以清楚地看到高化合态的氧化位移，Sb3d3/2 峰位移为 540.38 eV，Sb3d5/2 峰位移为 531.1 eV，与文献报道接近，说明湿法腐蚀后台面表面 Sb 的一种存在状态是 Sb_2O_5 。虽然在腐蚀方程式中，GaSb 氧化生成了 Sb_2O_3 ，但 Sb_2O_3 在双氧水和磷酸两种中强氧化剂的双重作用下， Sb_2O_3 会继续被氧化生成 Sb_2O_5 ：



另外需要说明的是，Sb3d5/2 展宽是因为来自于氧气的 O1s (532.0 eV) 峰位与 Sb 的氧化物峰发生了重叠。

另外从 XPS 图中可知，在 Sb3d3/2 和 Sb3d5/2 氧化物峰的旁边均出现了伴峰，峰值吸收在 537.7 eV 和 528.4 eV，这与文献中描述的 Sb 单质的峰比较接近[87]。而湿法腐蚀过程中会发生歧化反应生成 Sb 单质，可以推断分散在台面表面的纳米颗粒即为 Sb 单质。生成的单质 Sb 可能会在表面形成漏电中心，对表面暗电流产生影响，使得暗电流增大，能带为窄禁带情况下，这种表面漏电将不可被忽略。

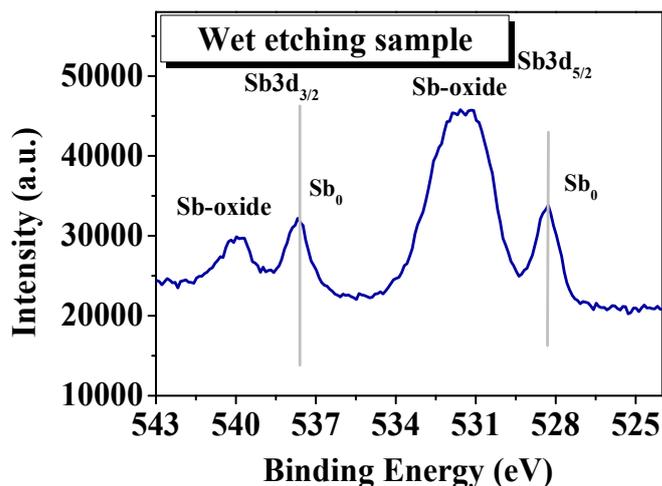


图 4.7 湿法腐蚀的台面 Sb3d XPS

Figure 4.7 XP Spectrum of Sb3d on the sidewall of InAs/GaSb superlattice mesas

4.2.2 湿法腐蚀对器件电学性能的影响

湿法腐蚀的 InAs/GaSb II 类超晶格长波器件的正入射傅里叶红外吸收光谱在液氮温度下 (77 K) 测试结果如图 4.5 所示, 从图中可知, 器件的 50% 正入射吸收截止波长是 $12.5 \mu\text{m}$ 。

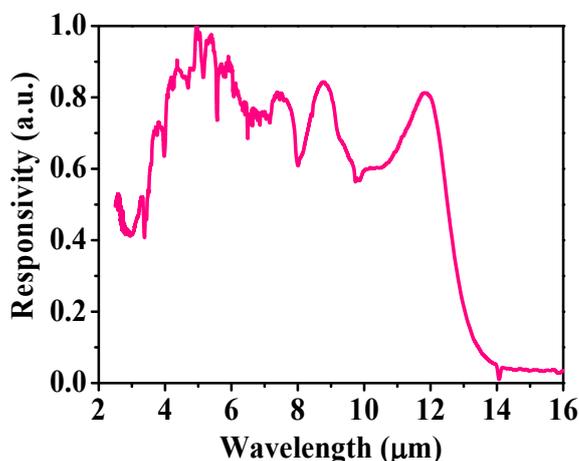


图 4.8 长波 InAs/GaSb II 类超晶格器件傅里叶红外吸收光谱

Figure 4.8 Fourier infrared spectrum of LW InAs/GaSb type II SLs

为了探究体暗电流和表面暗电流各自的贡献, 采用暗场下变温测试将更能反应各暗电流的情况。我们将获得的长波 $12.5 \mu\text{m}$ InAs/GaSb II 类超晶格器件, 放置于变温杜瓦中, 采用全封闭的冷屏, 对测试单元在 20 K-180 K 温度区间的暗

电流-电压和动态阻抗-电压曲线进行测试，测试结果如图 4.9 所示。

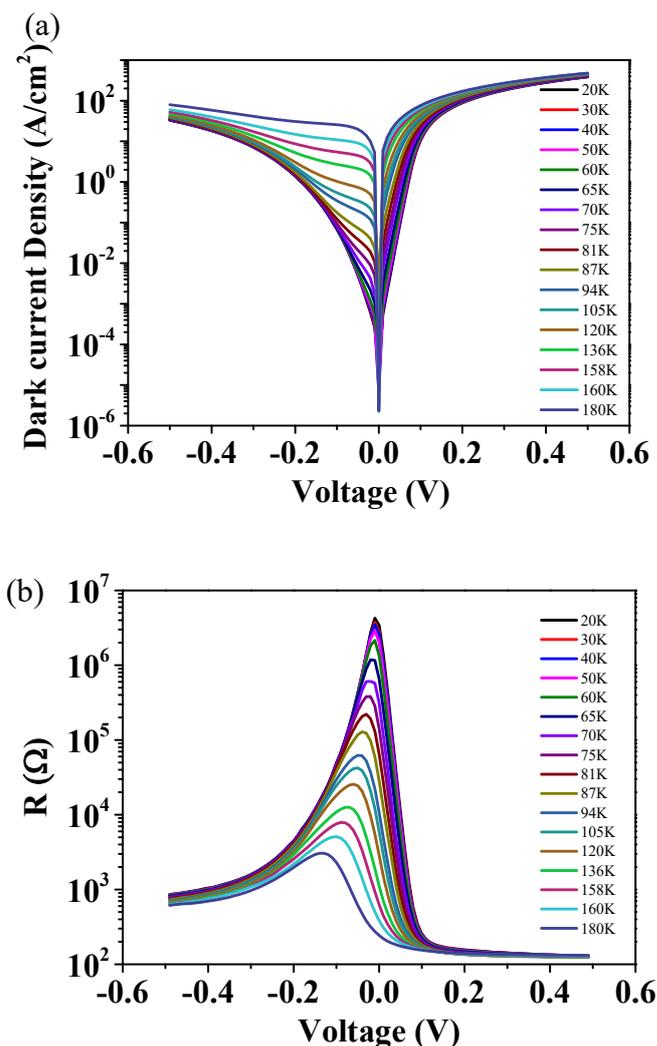


图 4.9 湿法腐蚀的器件变温 I-V (a)和 R-V (b)曲线

Figure 4.9 I-V (a) and R-V curves (b) of device with wet etching

随着器件的测试温度逐渐降低，反向小偏压下器件的暗电流明显下降，在 81 K 温度下，器件的暗电流密度在 -0.05 V 下是 $7.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，70 K 时是 $5.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，60 K 时是 $3.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，再随着温度降低，器件的暗电流改善不再显著。器件的动态阻抗与温度的关系同样重要，随着温度降低，器件的动态阻抗逐渐变大，81 K 温度下，器件的 R_{0A} 为 $1.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，65 K 温度下器件的 R_{0A} 为 $16.32 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，60 K 温度下器件的 R_{0A} 为 $37.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。为了分析不同温度下暗电流的主导机制，我们比较不同温度下的暗电流，如图 4.10，当温度大于 100 K 时，暗电流密度与温度的关系正比于 $\exp(E/kT)$ ，其中 E 值为 90.1 meV，较接近

于长波超晶格能带的带隙 $E_g(99.2 \text{ meV})$ ，因此可以推断在此温度区间中扩散电流占主导，而随着温度的降低，在 80 K 到 60 K 温度区间内， E 值接近于 $1/2 E_g$ ，可推断出此时产生复合电流占主导，随着温度继续下降，暗电流密度将保持在一接近的数值，此时表面暗电流占主导。另外根据计算公式：

$$\frac{1}{R_0A} = \frac{1}{(R_0A)_{bulk}} + \frac{1}{\rho_{surface}} \cdot \frac{P}{A} \quad \dots (4-9)$$

从不同面积光敏元测得的 R_0A 可计算得到，湿法腐蚀后台面的表面电阻率约为 $6.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

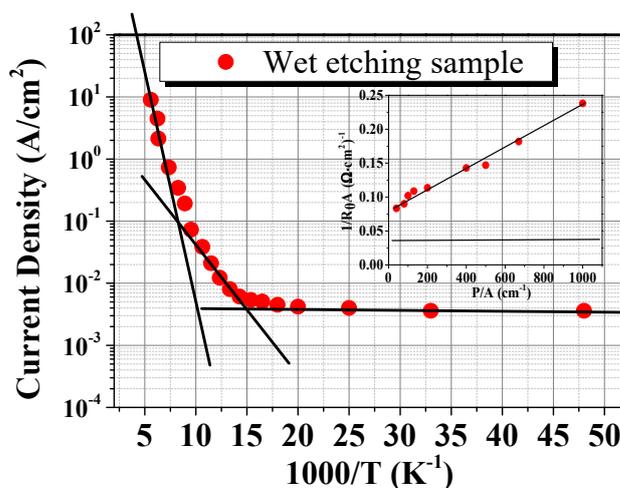


图 4.10 湿法腐蚀的器件暗电流密度和 K^{-1} 的关系及 77 K 下 R_0A^{-1} 与 P/A 的关系
 Figure 4.10 The dark current density as a fuction of K^{-1} and R_0A^{-1} as a fuction of P/A

对测试温度 60 K 时器件的暗电流进行了拟合，表 4.1 给出了拟合计算中所需的部分参数， μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的迁移率， M 为缺陷势能。拟合模型包含了产生复合电流，扩散电流，缺陷辅助隧穿电流和带间隧穿电流，及表面漏电流五种机制，相应的拟合结果见图 4.11，尽管采用了经典的暗电流拟合模型，但仍然难以得到与实际测试相同的曲线，只能得到在小反向电压下较接近实际测试值的曲线。在拟合中采用了表面电阻是一定值的假设，这可能与实际情况不符，表面电阻也有部分是来自于与电压相关的表面隧穿电阻等，使得测试值与拟合得到的总暗电流在大于反偏-0.05 V 时有差异。由图中的暗电流拟合结果可以看出，在极小的反向偏电压下主要以扩散电流占主导，在 -0.05 V 左右，电流主要以表面漏电流为主，而在大反偏电压下时，所对应的暗电流机制为缺陷辅助隧穿和带间隧穿。

表 4.1 拟合所使用的基本参数

Table 4.1 Parameters of fitting used

参数	m_e	m_h	μ_e	μ_h	E_t	M^2
数值	0.03 m_0	0.4 m_0	1000 cm ² /V·s	100 cm ² /V·s	1/3 E_g	1×10 ⁻²³ eV ²

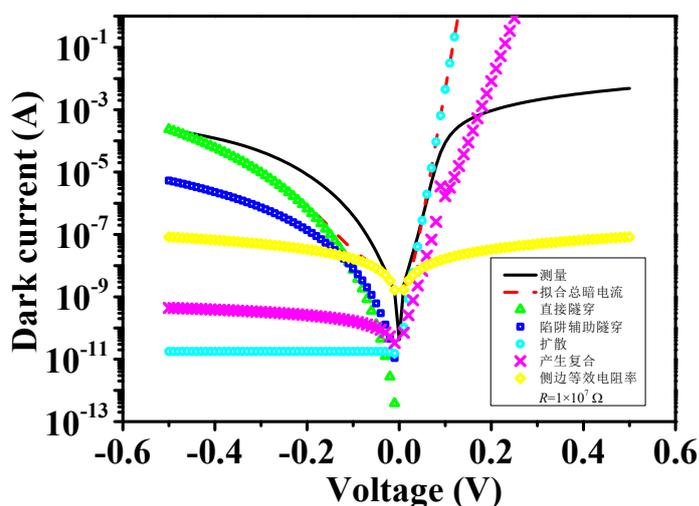


图 4.11 60 K 时像元暗电流测量曲线以及拟合曲线

Figure 4.11 The measure curve and fitting curve of dark current at 60 K

当光敏元面积逐渐减小，湿法腐蚀对表面的影响将不能被忽略，因此，采用湿法腐蚀直接制备台面或进行台面改性都会带来表面暗电流，这种方法将不适用于制作甚至参与 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面工艺过程。为解决湿法腐蚀带来的问题，亟待开发干法刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格工艺。

4.3 长波 InAs/GaSb II 类超晶格台面刻蚀

ICP 干法刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格器件，首先生长氮化硅掩膜，再光刻台面图形，依次刻蚀掩膜，再刻蚀超晶格，去除掩膜后得到器件台面。在刻蚀超晶格时，当刻蚀气体含有氯气，氯在电感耦合高能高频电场中被电离后，形成的 Cl, Cl[·], Cl²⁺, Cl⁻ 等活性粒子可以迅速有效地与 In、As、Ga、Sb 发生化学反应，同时惰性等离子体起到物理轰击的作用，使反应生成物迅速逃逸，最终形成所需要的刻蚀图形。因 Ar 原子量大，物理作用在某些情况下可以被 N₂ 取代，在本研究中，论文系统研究了 Cl₂/N₂ 这种体系的 ICP 刻蚀对 InAs/GaSb II 类超晶格台面

的影响,包括气体组成比例、刻蚀温度及 ICP 功率等对刻蚀选择比(超晶格刻蚀速率掩膜刻蚀速率)、速率和刻蚀形貌等的影响,并对刻蚀结果进行了分析。同时研究了 Cl_2/N_2 刻蚀体系对长波 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器器件电学性能的影响,通过对 Sb 原子的 XPS 分析表征,结合暗电流的测试结果,可推断刻蚀与表面暗电流的关系。实验依然采用的是 PBIBN 型长波 InAs/GaSb II 类超晶格单元型器件,材料结构与湿法腐蚀的材料相同。

4.3.1 ICP 气体流量对刻蚀结果的影响

图 4.12 为 InAs/GaSb 超晶格台面刻蚀速率与两种气体 N_2/Cl_2 流量比的关系。当 N_2 流量为 30 sccm, Cl_2 流量为 10 sccm 时,超晶格台面的刻蚀速率为 640 nm/min。氯气含量较高时,等离子体与材料发生化学反应,反应快速进行,利于反应发生。随着 N_2 对 Cl_2 流量比例增加,超晶格台面刻蚀速率迅速降低。这是因为在电感耦合等离子腔体中,单位体积内的活性氯离子和氯自由基减少,而氮离子与超晶格发生的是物理反应,在没有足够高的加速电压下,不足以保持高的反应速率,因此总反应速率下降。当 N_2 与 Cl_2 的流量比例大于 10,刻蚀速率将趋近于 200 nm/min,并在实验研究范围内,一直保持在这一水平,此时物理刻蚀占主导,使得反应速率得以维持。因此在刻蚀过程中发生化学反应可显著改变 Cl_2/N_2 电感耦合等离子体刻蚀 InAs/GaSb II 类超晶格材料时的速率,而物理作用起到辅助的作用。

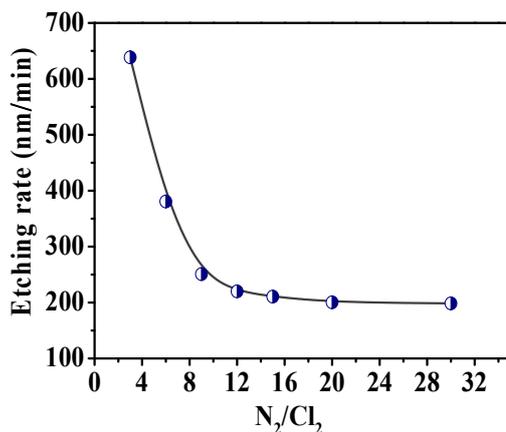


图 4.12 InAs/GaSb 刻蚀速率与气体流量比关系

Figure 4.12 Etching rate of InAs/GaSb at different flow ratio of gases

图 4.13 为三个不同的气体流量比刻蚀得到的 InAs/GaSb II 类超晶格台面的

扫描电镜照片，当 N_2 与 Cl_2 流量比为 4:1 时，此时氯气含量较高，刻蚀后台面四周表现为不规则的凿痕，随着氮气流量增加，台面侧壁的凿痕变得细腻，7:1 的比例时，台面侧面的形貌已经变得平滑，比例为 10:1 时，刻蚀面更加平整。在 ICP 刻蚀中，当化学刻蚀起主导作用时，反应迅速发生，生成物浓度随反应进程也相应增加，物理刻蚀来不及完全转移生成物，如此不平衡的刻蚀过程造成台面侧壁出现不平整的现象。随着氮气含量增加，反应速率下降，化学反应和物理作用相互协作，刻蚀面反而被修饰平整。

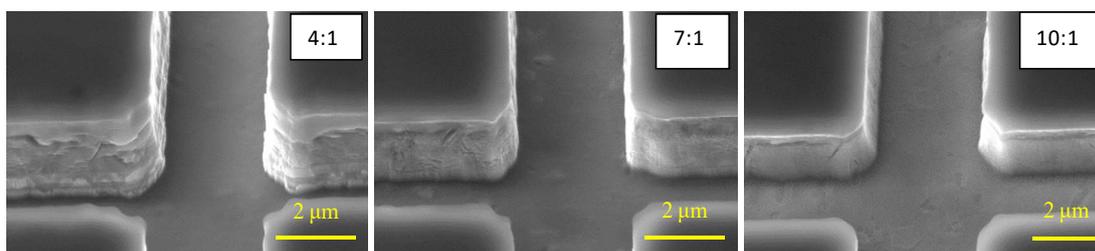


图 4.13 不同 N_2/Cl_2 流量比刻蚀后的超晶格台面 SEM 表面形貌

Figure 4.13 Images of SEM for SLS after etching at different N_2/Cl_2

4.3.2 ICP 温度对刻蚀结果的影响

温度是 ICP 刻蚀 III-V 族器件的重要工艺参数之一，不同刻蚀温度下，刻蚀速率和选择比不同，刻蚀得到的台面形貌也不同。II 类超晶格材料是 InAs 和 GaSb 两种化合物周期性外延交替生长得到的。在超晶格台面刻蚀过程中，腔体内的氯活性等离子体交替与 InAs 和 GaSb 发生化学反应，生成相应的多种氯化物。这些不同反应产物的饱和蒸气压不尽相同，从刻蚀侧面的脱附能力也不同，而脱附过程的发生与样品的温度密切相关。在对 InAs 刻蚀时发现， Cl_2 含量改变对 InAs 的刻蚀速率影响有限，究其原因是在刻蚀产物 $InCl_x$ 的低挥发性阻挡了 ICP 刻蚀的进一步发生[88]，因此，想要显著改变 ICP 刻蚀进程，调节温度将是有效的途径。图 4.14 是 InAs/GaSb II 类超晶格材料刻蚀速率和刻蚀选择比与温度的关系，随着温度从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 上升到 $230\text{ }^\circ\text{C}$ ，刻蚀速率从 250 nm/min 近线性上升到 680 nm/min 。温度升高，利于反应生成物在低气压真空腔体中脱附，同时选择比也以相同规律从 1:4 改善到 1:20，选择比优化的主要原因是 InAs/GaSb 的刻蚀速率增加。

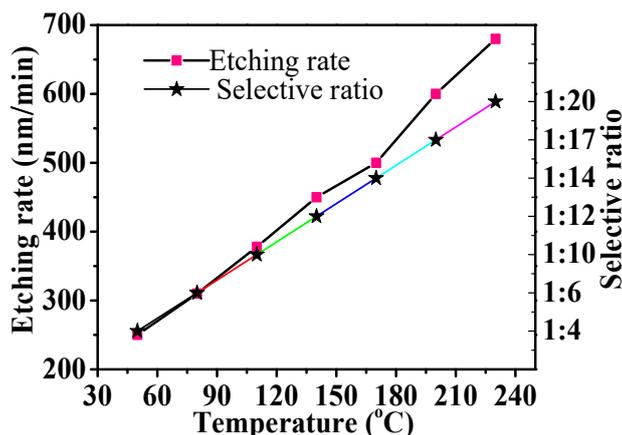


图 4.14 InAs/GaSb II 类超晶格刻蚀速率和选择比随温度的变化

Figure 4.14 Etching rate and selection ratio of InAs/GaSb at different temperature condition

图 4.15 是不同温度条件下刻蚀得到的 InAs/GaSb II 类超晶格台面形貌，在较低的温度 50 °C 时，刻蚀侧面表现出波浪状纹理，这是由于 ICP 刻蚀 InAs 和 GaSb 的差异性使得超晶格材料本身的层状特性得以体现。在此刻蚀条件下，得到的台面倾角约为 70 °C，这种刻蚀条件可用于外延层不是很厚或者沟道较宽的器件。当探测器外延层较厚、目标台面较深，或者焦平面器件要求的中心距很小、沟道很窄时，ICP 刻蚀应以获得更加陡直的台面为佳。将温度设置为 170 °C 刻蚀，可获得非常陡直且光滑的超晶格台面，此时，InAs 和 GaSb 的刻蚀趋于相近，使得台面不再表现为波纹状，如图 4.15 (b)。但随着温度再升高到 230 °C，如图 4.15 (c)，刻蚀得到的超晶格台面虽然陡直，但电感耦合等离子体与高温样品在反应时，反而使得刻蚀得到的沟道比 50 °C 和 170 °C 更加粗糙，沟道内出现坑点，如图 4.16 的 AFM 图，这与 SEM 图的结果一致。

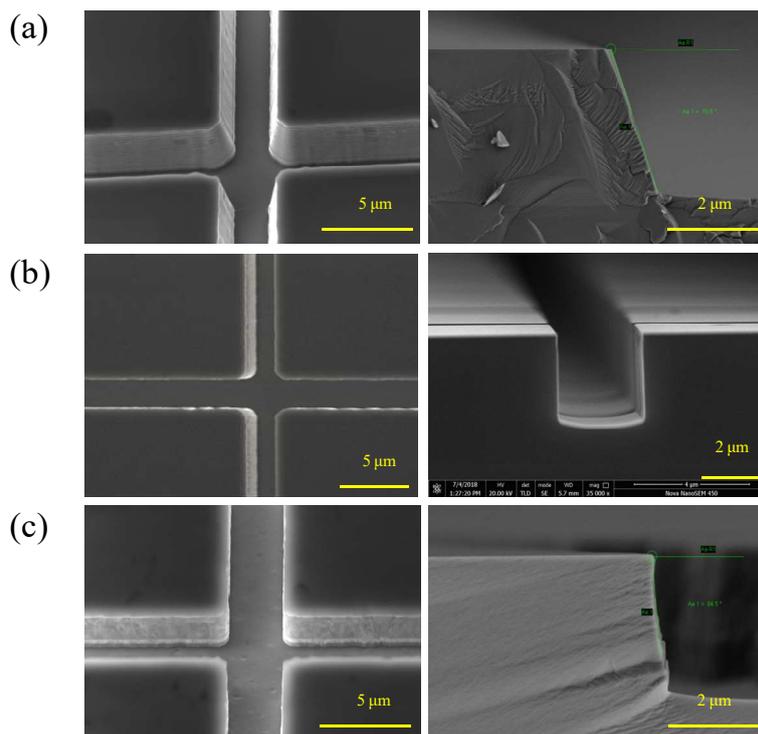


图 4.15 不同温度刻蚀得到的超晶格台面 SEM 图 (a) 50 °C (b) 170 °C (c) 230 °C

Figure 4.15 SEM images of SLs etched at different temperature (a) 50 °C (b) 170 °C (c) 230 °C

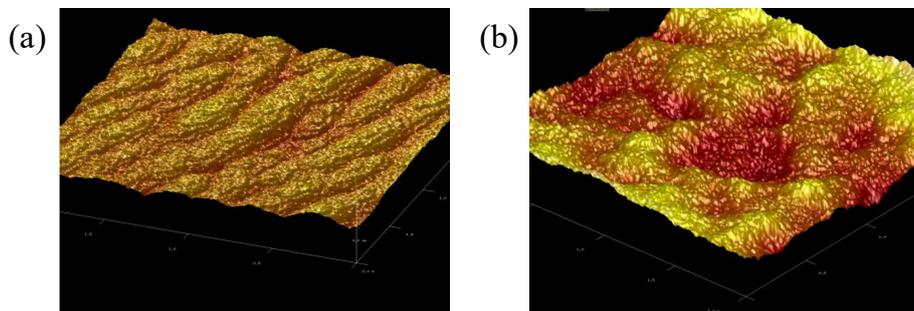


图 4.16 不同温度刻蚀得到的 InAs/GaSb 焦平面台面 AFM 图 (a) 50 °C (b) 230 °C

Figure 4.16 AFM images of SLs after etched at different temperature (a) 50 °C (b) 230 °C

4.3.3 ICP 功率对刻蚀结果的影响

ICP 功率设定在 100-400 W 范围内, RF 功率设定在 60-150 W 范围内, 从表 4.3 可知, 随着 ICP 功率增加, 刻蚀速率也相应增加。在高频电场作用下, 刻蚀气体辉光放电产生高密度等离子体, ICP 功率决定等离子体的电离率, 从而影响腔体内等离子体的密度。在本实验研究范围内, 刻蚀速率随 ICP 功率增加而增加, 在 ICP 功率为 100 W 时, 刻蚀速率约为 312 nm/min, 而 ICP 功率为 400 W 时, 刻蚀速率为 440 nm/min。另外, 刻蚀速率与 RF 功率的变化关系不是特别明显。

表 4.3 ICP 和 RF 功率对刻蚀速率的影响

Table 4.3 Etching rate of InAs/GaSb at different ICP and RF power

编号	ICP(W)	RF(W)	时间(min)	深度(um)	速率 (nm/min)
1	100	150	4 min	1.25	312
2	200	60	4 min	1.38	345
3	300	120	4 min	1.52	380
4	400	90	4 min	1.76	440

4.3.4 ICP 刻蚀对器件电学性能的影响

在研究刻蚀参数对器件性能的影响时,主要研究了不同温度刻蚀的器件的电学性能,其中 ICP 功率设定为 300 W, RF 功率设定为 120 W, 气体流量比例为 1:10。首先将 90 °C 和 170 °C 刻蚀得到的长波 12.5 μm InAs/GaSb II 类超晶格材料经金属化制备成器件,在液氮杜瓦中引线引出进行 I-V 测试,为了排除其它因素的干扰,实验器件并未进行钝化,测试结果如图 4.17 所示。在 77 K 温度下,90 °C 刻蚀制备的器件在反偏 0.05 V 时的暗电流密度高达 0.42 A/cm^2 ,而 170 °C 刻蚀的器件的暗电流密度为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。显著的暗电流差异说明刻蚀温度对器件的暗电流起到至关重要的作用。

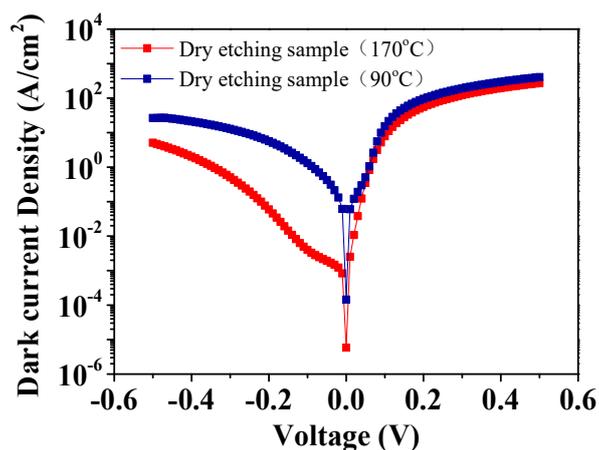


图 4.17 不同温度刻蚀得到的器件在 77 K 时的 I-V 曲线

Figure 4.17 I-V curves of sample etched at 170 °C and sample etched at 90 °C

因实验中采用的器件材料来自同一片晶圆,所以对于不同温度下刻蚀得到的器件,其体暗电流是相同的,那么显著的暗电流差异必然来自于表面,研究

表面电阻率的大小可推演表面暗电流水平，根据公式 4-9，表面电阻率可通过 P/A 和 $1/R_0A$ 的关系曲线计算，曲线斜率越大，电阻率越小，表面漏电越严重，如果斜率为零，表面电阻率将无穷大，表面不漏电。如图 4.18， $90\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀得到的样品，可计算得到其表面电阻率约为 $91\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，而 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀的样品，其表面电阻率约为 $9.4 \times 10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，因此刻蚀温度显著影响器件的性能。

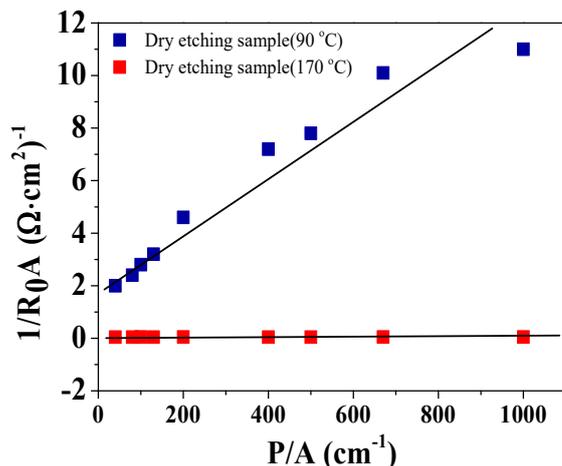


图 4.18 不同刻蚀温度下得到的器件的 P/A 和 R_0A 之间的关系图

Figure 4.18 Plot of inverse R_0A as a function of P/A for Samples etched at different temperature

为了更加细致地分析刻蚀温度与超晶格长波探测器电学性能的关系，分别研究了 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀的器件的电学性能，图 4.19 是刻蚀温度与器件 R_0A 之间的关系，在 77 K 温度下，器件在低于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀时， R_0A 均处于较低的水平，在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀时，大约为 $2.5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 以上刻蚀时，动态阻抗明显增大，到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时， R_0A 已增至约 $5.7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，到 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时， R_0A 可达到最大值，约为 $6.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，从 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内，器件的 R_0A 几乎保持在相同的水平，随着温度继续升高，高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，由于刻蚀表面变得粗糙，动态阻抗开始下降。

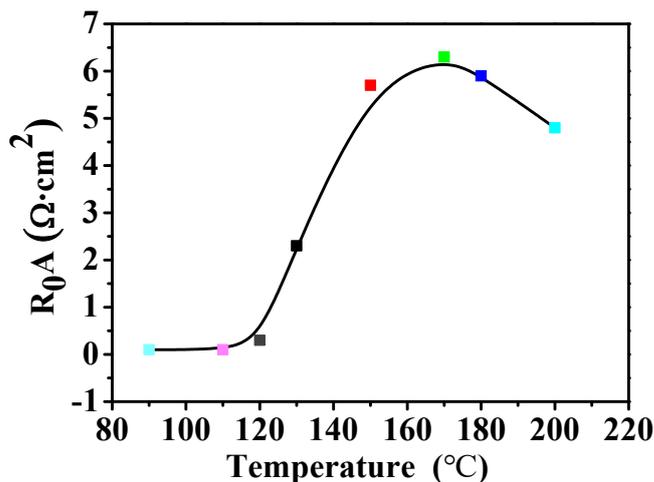


图 4.19 不同刻蚀温度下 InAs/GaSb II 类超晶格器件的 R_0A

Figure 4.19 R_0A as a function of etching temperature

为了研究温度对台面表面原子的影响, 采用 XPS 分析, 可揭示台面表面原子和化学键的状态, 随着温度升高, 从 XPS 测试结果发现 Sb 的化合态发生了明显的变化, 如图 4.20。所有样品, $Sb3d_{3/2}$ 峰均在 540.38eV , $Sb3d_{5/2}$ 峰均在 531.1eV , 说明无论在何种温度下刻蚀, 台面表面 Sb 的一种氧化状态是 Sb_2O_5 [87][89]。在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下刻蚀得到的样品中, $Sb3d_{3/2}$ 和 $Sb3d_{5/2}$ 的伴峰, 位移分别为 537.3eV 和 528.1eV , 这与文献报道的 GaSb 的 XPS 谱相同, 说明这两个结合能位移峰是来自于 GaSb 中的 $Sb3d_{3/2}$ 和 $Sb3d_{5/2}$ 。在低于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下刻蚀, 反应温度不足以使侧面的 GaSb 形成新的化合态, 而是形成了 GaSb 化学键残留, 所以 XPS 谱在此有明显的信号, 这不利于表面暗电流的抑制。I-V 测试结果显示, 在此刻蚀条件下得到的器件的暗电流很高, 为 0.42 A/cm^2 , 更说明, GaSb 键残留比湿法腐蚀表面生成沉积物更不利于暗电流抑制。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上刻蚀得到的样品, 侧面来自于 GaSb 的 $Sb3d_{3/2}$ 和 $Sb3d_{5/2}$ 峰得到了最大程度的抑制, 而这两个样品的暗电流也相应较低。另一方面, 因为刻蚀采用的是 Cl_2/N_2 , 氮可能在刻蚀过程中起到了钝化作用, 在高于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 反应具有足够的能量使得活性氮离子与超晶格发生反应, 在表面层中生成了宽禁带的氮化物, 起到了钝化作用, 这尚需在以后的工作中深入研究。

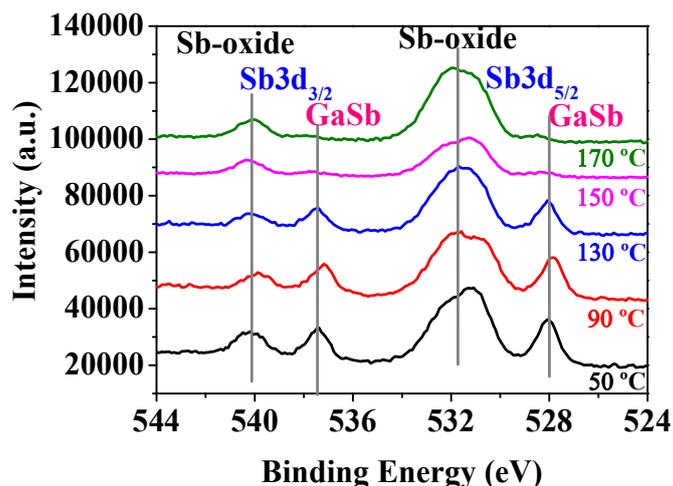
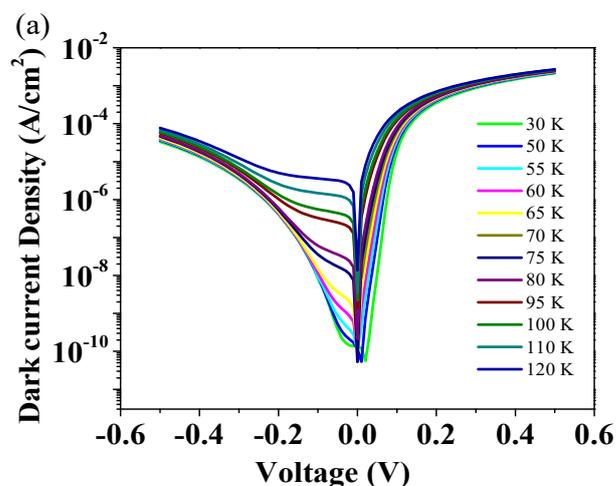


图4.20 不同温度刻蚀得到的台面表面Sb的XPS谱

Figure 4.20 XP spectra of Sb3d on sidewall of the mesas etched at different temperature

为进一步表征 170 °C刻蚀的器件暗电流情况，对器件进行了变温测试，测试结果如图 4.21 所示。随着测试温度降低，反向小偏压下器件的暗电流明显下降，在 80 K 温度下，器件的暗电流密度在 -0.05 V 时为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，65 K 时为 $4.1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ，60 K 时为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ，随着温度继续降低，器件的暗电流持续得到改善。器件的动态阻抗与温度的关系如图 4.21 (b) 所示，随着温度降低，器件的动态阻抗逐渐变大，80 K 温度下，器件的 R_0A 为 $2.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，65 K 温度下为 $33.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，60 K 温度下为 $89.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，是湿法腐蚀的 2 倍多，随着温度降低到 30 K，器件的 R_0A 甚至能达到 $942.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。



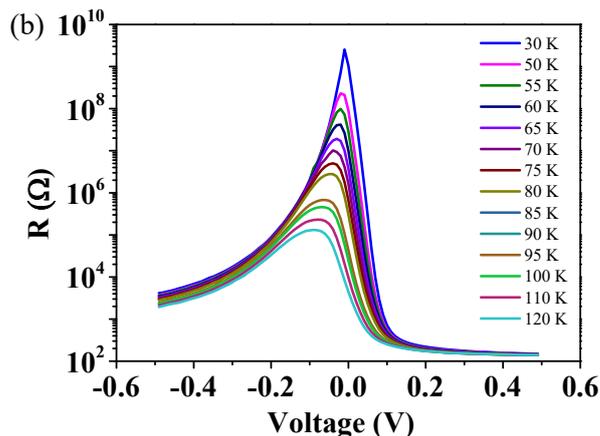


图 4.21 在 170°C刻蚀的器件变温 I-V (a)和 R-V (b)曲线

Figure 4.21 I-V (a) and R-V curves (b) of device etched at 170 °C

为了分析不同温度下暗电流的主导机制，我们比较了不同温度下的 R_0A ，当温度大于 70 K 时， R_0A 与温度的线性关系正比于 $\exp(-E/kT)$ ，其中激活能 E 值为 91 meV，较接近于长波超晶格能带的带隙 $E_g(99.2 \text{ meV})$ ，因此可以断定在此温度以上扩散电流占主导；而随着温度的降低，拟合得到的激活能为 60 meV，该数值较为接近于 $1/2 E_g$ ，可推断出此时复合电流占主导，如图 4.22。

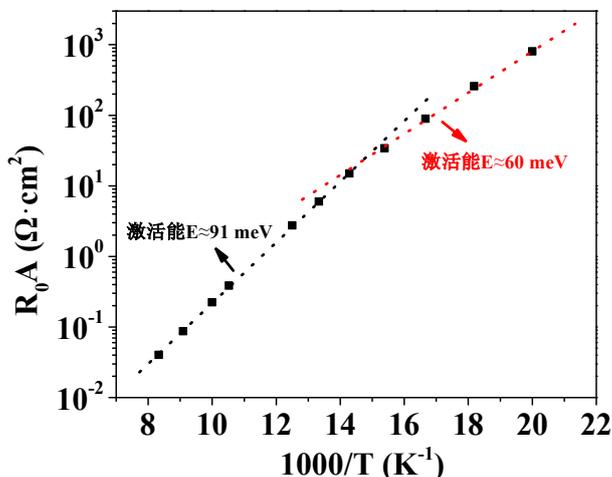


图 4.22 刻蚀得到的器件的 R_0A 和 $1000/T$ 的关系

Figure 4.22 R_0A as a function of $1000/T$ of the etching sample

4.4 本章小结

本章研究了 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器台面的蚀刻，包括湿法腐蚀和 ICP 干法刻蚀。深入研究了湿法腐蚀和干法刻蚀对超晶格台面形貌、表面物

理化学性质及探测器光电特性的影响，在此基础上获得了优化的干法刻蚀工艺。

1. 在梳理湿法腐蚀反应过程的基础上，研究了 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 湿法腐蚀的超晶格台面形貌，进一步分析了湿法腐蚀得到的 $12.5\ \mu\text{m}$ InAs/GaSb II类超晶格长波探测器的光电特性。在60 K温度下，器件的暗电流密度在-0.05 V偏压下为 $3.8 \times 10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$ ， R_0A 为 $37.2\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。湿法腐蚀后台面的表面电阻率约为 $6.4 \times 10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。测试温度60 K的器件暗电流拟合结果显示，在极小的反向偏电压下主要以扩散电流占主导，在-0.05 V左右，电流主要以表面漏电流为主，而在大反偏电压下，暗电流机制主要为缺陷辅助隧穿和带间隧穿。采用XPS分析了超晶格台面表面残留物化学性质，初步推断在台面表面生成了Sb单质，因此，表面暗电流可能来自于这种Sb的单质状态。

2. 采用 Cl_2/N_2 组合的ICP刻蚀技术干法刻蚀InAs/GaSb II类超晶格台面，对工艺参数的研究结果表明： Cl_2 含量越高，化学作用越显著，刻蚀越快，最高可达 $640\ \text{nm}/\text{min}$ ， N_2 含量越高，物理作用越显著，刻蚀速率趋近于 $200\ \text{nm}/\text{min}$ ；ICP功率越大，刻蚀速率越高；温度是影响刻蚀结果的重要因素，温度升高，台面的倾角趋于直角，刻蚀速率和刻蚀选择比增加，另外器件暗电流也随着刻蚀温度提高而下降。

3. 实验深入研究了刻蚀温度对超晶格长波红外探测器性能的影响，结果表明随着刻蚀温度从 $90\ ^\circ\text{C}$ - $170\ ^\circ\text{C}$ 升高，探测器暗电流降低，动态阻抗增大。在 $170\ ^\circ\text{C}$ 刻蚀条件下，获得了最优的InAs/GaSb II类超晶格 $12.5\ \mu\text{m}$ 长波红外探测器暗电流水平，在77 K下为 $1.2 \times 10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$ (-0.05 V)，60 K时为 $1.9 \times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 。XPS分析表明这与台面表面原子的化学特性密切相关，在 $170\ ^\circ\text{C}$ 刻蚀，台面表面GaSb的 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sb}3d_{5/2}$ XPS峰得到了抑制，此时台面表面残留较少的GaSb键，使得表面漏电程度最低。

第5章 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面制备和性能测试

开发大面阵长波红外焦平面是当代光电探测技术的一项重要需求。本论文在第 3 章和第 4 章,研究了与 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外探测器工艺相关的掩蔽薄膜生长、钝化薄膜生长和台面蚀刻等单项工艺技术。本章则应用各优化的单项工艺,综合其它单项工艺(电极生长、切割、倒焊、减薄、去衬底和制冷机封装等)制备 InAs/GaSb II 类超晶格长波 640×512 焦平面。同时对获得的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面在 77 K 和 60 K 温度下分别进行了测试,包括焦平面的平均响应率、峰值探测率、非均匀性、盲元率和噪声等效温差等,并对测试结果进行了比较。

5.1 长波超晶格红外焦平面器件制备

5.1.1 焦平面器件制备工艺

InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面制备使用 3 inch 圆晶材料,红外焦平面的规格为 640×512 ,中心距 $30 \mu\text{m}$,沟道 $3 \mu\text{m}$ 。红外焦平面制备采用 ICP 刻蚀形成台面,并生长介质薄膜钝化保护, TiPtAu 和 In 柱用于金属接触等,圆晶经减薄抛光和切割后制成红外焦平面器件。随后红外焦平面器件与读出电路倒焊互连,互连好的器件与基板粘贴牢固,贴平衡层平衡应力,最后去除衬底制备成焦平面模块。焦平面模块与杜瓦绑定封装,在制冷机中冷却后测试性能。具体流程见图 5.1。

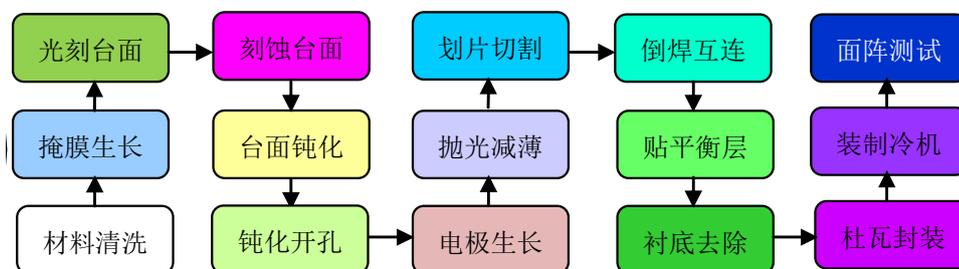


图 5.1 焦平面器件工艺流程图

Figure 5.1 Process flow diagram of FPA device

InAs/GaSb II 类超晶格长波外延圆晶材料清洗后, ICPCVD 生长刻蚀前氮化硅掩蔽薄膜, 工艺参数为: SiH_4 流量 45.0 sccm, N_2 流量 38.0 sccm, 腔体工艺 Presurre 8.0 mtorr, ICP 功率 2000 W, RF 功率 0 W, He 流量 5 torr, 温度 75°C , 时间 1.5min, 厚度约为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。掩蔽薄膜生长完成的圆晶材料光刻红外焦平面台面图形, 面阵规格 640×512 , 中心距 $30\ \mu\text{m}$, 沟道 $3\ \mu\text{m}$ 。从第 4 章的结论可知, 截止波长 $12.5\ \mu\text{m}$ 的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外器件, 在 Cl_2/N_2 电感耦合等离子体中, 170°C 刻蚀可获得非常陡直和平滑的台面, 器件的电学性能也优于其它工艺, 因此在制备 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面时, 也采用此优化的刻蚀工艺, 具体工艺参数为: ICP 功率 300 W, RF 功率 120 W, 气体流量比例为 1:10, 刻蚀温度 170°C 。

将刻蚀好台面的材料置于 ICPCVD 设备腔体中, 其中一个样品生长氮化硅钝化膜, 另一个样品生长氧化硅钝化膜。生长氮化硅钝化薄膜的工艺参数为: SiH_4 流量 15.5 sccm, N_2 流量 12.5 sccm, 腔体工艺 Presurre 8.5 mtorr, ICP 功率 300 W, RF 功率 0 W, He 流量 5 torr, 温度 75°C , 时间 30 min, 厚度约为 350 nm。生长氧化硅钝化薄膜的工艺参数为: 硅烷流量 40 sccm, 笑气 N_2O 流量 100 sccm, 设备腔体工艺 Presurre 为 8.0 mtorr, ICP 功率 2000 W, RF 功率 10 W, He 流量 5 torr, 温度 75°C , 时间 2 min, 厚度约为 350 nm。图 5.2 是台面生长了氮化硅钝化膜的扫描电镜图, 钝化层生长在台面表面, 台面上和台面四周都均匀地包覆了一层保护薄膜, 薄膜平整细腻, 侧面氮化硅钝化膜的厚度可达到 330 nm, 说明 ICPCVD 生长的薄膜具有优良的台阶覆盖性。

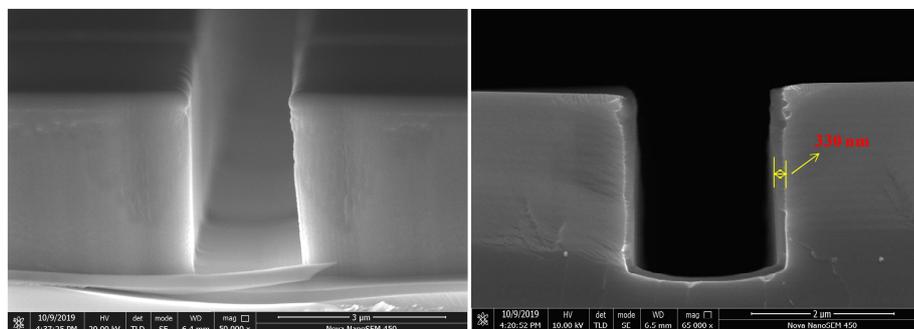


图 5.2 氮化硅钝化的超晶格台面扫描电镜图

Figure 5.2 SEM images of superlattice mesa after Si_3N_4 passivation

钝化好的焦平面器件进行再次光刻，开出钝化孔，并进一步电子束蒸发生长 TiPtAu 电极，各金属层厚度分别为 30 nm、20 nm 和 100 nm。剥离出 TiPtAu 电极后热蒸发生长高度约为 8 μm 的 In 柱，从扫描电镜照片（图 5.3）可以看出，焦平面器件 In 柱饱满，高度均匀。随后对圆晶进行切割、抛光和清洗，一个单独的 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面器件就制备完成。

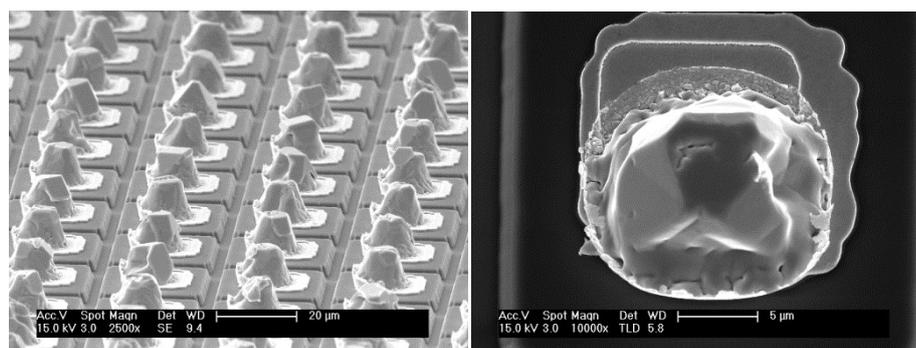


图 5.3 制备得到的焦平面器件

Figure 5.3 SEM images of the FPA device

5.1.2 焦平面器件光电性能测试

为测试焦平面上单一像元的光电性能，在实验中设计了与硅读出电路类似的一种测试宝石片，在测试宝石片上，电极 In 柱阵列也是 640×512 ，中心距 30 μm ，随机设计部分 In 柱通过介质薄膜隔离的金属走线引至宝石片的键压点上。将红外焦平面器件与测试宝石片倒焊互连后，焦平面器件上的部分像元就与测试宝石片上的金属引线连接在了一起。将倒焊在宝石片上的焦平面器件键压在制冷杜瓦中，可测试不同温度下红外焦平面器件上均匀分布像元的 I-V 特性和光谱响应。图 5.4 是分别生长了氮化硅钝化和氧化硅钝化的焦平面器件在液氮温度下的暗电流。

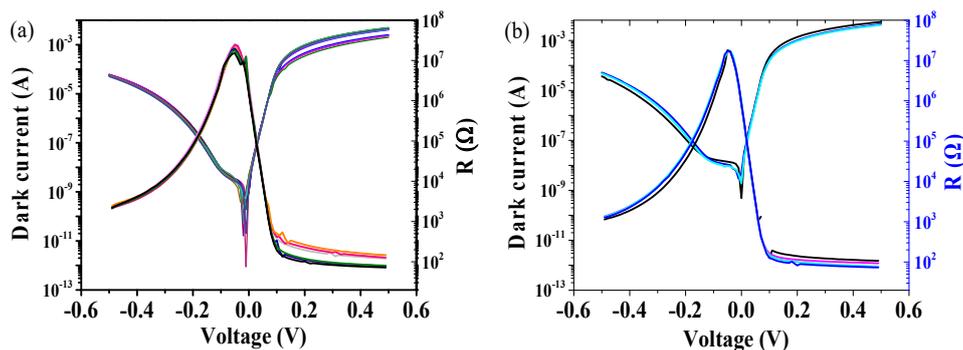
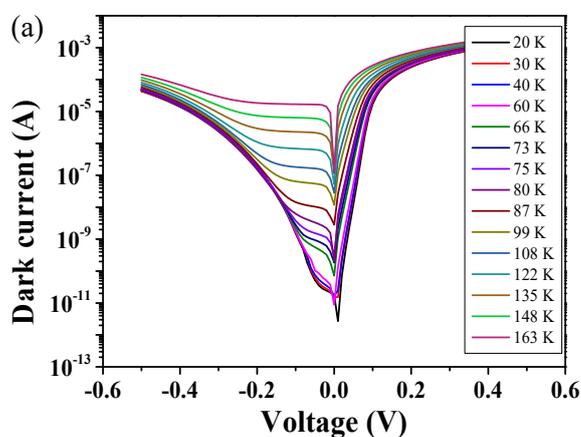


图 5.4 II 类超晶格长波红外焦平面器件像元电学性能 (a) 氮化硅钝化 (b) 氧化硅钝化

Figure 5.4 Electrical performance of LWFPA (a) Si_3N_4 passivation (b) SiO_2 passivation

从图中可以看出, 无论是氮化硅钝化的焦平面器件还是氧化硅钝化的焦平面器件, 像元的 I-V 曲线和 R-V 曲线均较为均匀。氮化硅钝化比氧化硅钝化的焦平面器件的暗电流在 -0.1 V 到 -0.05 V 电压范围更低, 在 -0.05 V 时, 氮化硅钝化的焦平面器件暗电流为 2.6×10^{-9} A, 与第 4 章刻蚀后未钝化的器件相比 (暗电流为 7.6×10^{-9} A), 暗电流下降了半个数量级, 而氧化硅钝化的焦平面器件暗电流为 7.9×10^{-9} A, 与刻蚀后未钝化的器件相比, 暗电流保持在相同的水平。氮化硅钝化 InAs/GaSb II 类超晶格器件, 氮原子可能会在台面界面处与构成超晶格的原子形成稳定的氮化物化学键, 而这些氮化物 (如 GaN) 的禁带较宽, 可抑制窄带隙长波红外器件在表面的漏电, 而氧化硅却没有这样的机制, 因此钝化时生长氮化硅介质薄膜可进一步改善长波超晶格器件的暗电流水平。

为进一步研究氮化硅钝化的长波红外焦平面器件的电学性能, 随机抽取其中一个像元测试变温 I-V 和 R-V 曲线, 如图 5.5。60 K 时, 像元暗电流在 -0.05 V 时暗电流降低到了 9.5×10^{-10} A, 动态阻抗 R_0 高至 $1.2 \times 10^8 \Omega$ 。



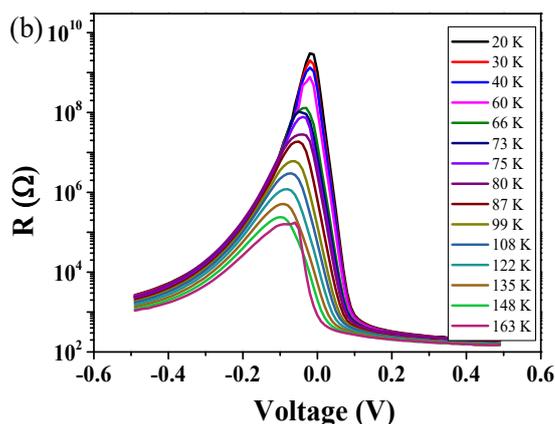


图 5.5 氮化硅钝化的 II 类超晶格长波红外焦平面像元变温 I-V (a) 和 R-V (b) 曲线

Figure 5.5 I-V (a) and R-V curves (b) of a pixel of InAs/GaSb type II LWFPA

为了研究氮化硅钝化后表面漏电流的情况,对 60 K 下的 I-V 测试结果进行了暗电流拟合,拟合模型参照第 2 章实验部分,拟合结果如图 5.6 所示。在反向偏压大于 0.1 V 时,像元暗电流对应的暗电流机制主要为带间隧穿电流和缺陷辅助隧穿电流,在小反向偏压下主要以产生复合和表面暗电流为主,按照拟合结果,表面电阻约为 $1 \times 10^9 \Omega$ 。

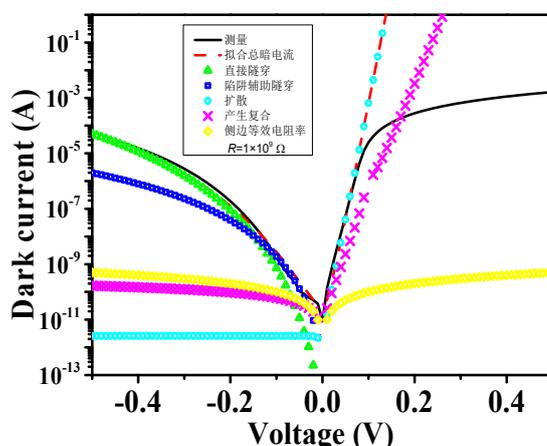


图 5.6 60 K 时焦平面像元暗电流测量曲线和拟合曲线

Figure 5.6 Dark current fitting curve of an FPA pixel measured at 60 K

因 GaSb 衬底对长波红外具有明显的吸收,为了测试像元对背入射红外光的响应,将焦平面的 GaSb 衬底在铬酸/氢氟酸的混合溶液中选择性去除。图 5.7 是测试得到的傅里叶红外响应光谱,光谱的形状与正入射时不同,发生了明显的规律振荡,这是由于去除 GaSb 衬底之后,超晶格中最先接收红外光的 InAsSb 层和最后接收红外光的帽层 InAs 及两端空气之间形成了法布里-珀罗谐振腔,使得

光不断地来回传输，造成不同的波段响应。像元在最后一个波峰的 50%截止波长为 $12\ \mu\text{m}$ ，与第 4 章中单元器件正入射时 50%截止波长 $12.5\ \mu\text{m}$ 相差 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

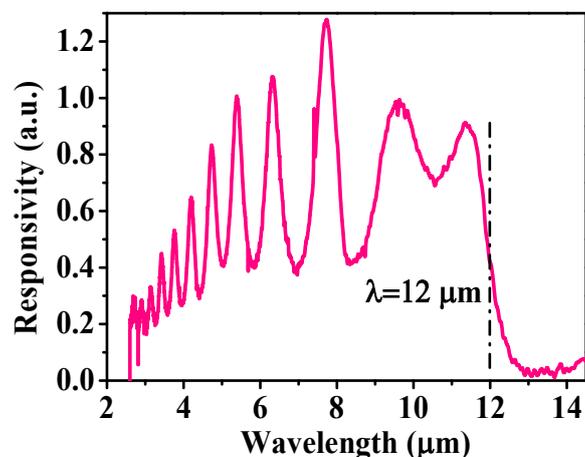


图 5.7 焦平面像元的傅里叶红外响应光谱

Figure 5.7 Fourier Spectrum of the FPA

5.2 长波超晶格红外焦平面测试

焦平面器件与同规格的读出电路 ROIC 倒焊互连，倒焊好的器件贴引线基板和柯伐平衡层后，在焦平面器件与读出电路之间填充环氧树脂胶支撑。随后在铬酸/氢氟酸的混合溶液中选择性去除 GaSb 衬底，只留下 InAsSb 以上的超晶格外延层，最终的长波超晶格红外焦平面模块如图 5.8 所示。焦平面模块清洗干净后引线封装于光学参数 f 数是 2 的真空杜瓦中，杜瓦内置前截止在 $8\ \mu\text{m}$ 的滤光片，杜瓦与制冷机耦合后制成长波超晶格红外焦平面即可降温测试。

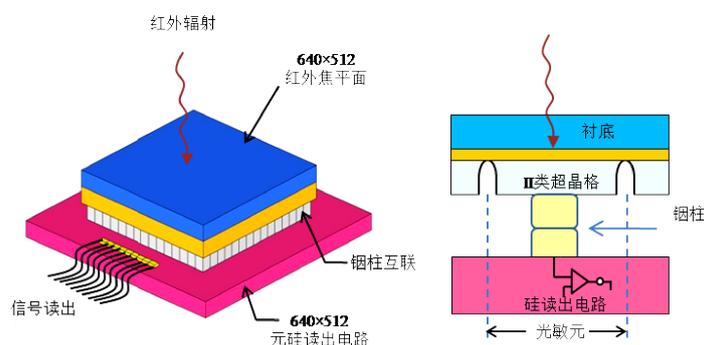


图 5.8 长波超晶格红外焦平面模块示意图

Figure 5.8 Schematic diagram of SLs LWFPAs

首先用红外焦平面测试系统自带的光栅光谱仪再次测试焦平面的响应光谱，焦平面器件截止波长与傅里叶红外光谱测试结果相同，50%截止波长为 $12\ \mu\text{m}$ ，如图 5.9。

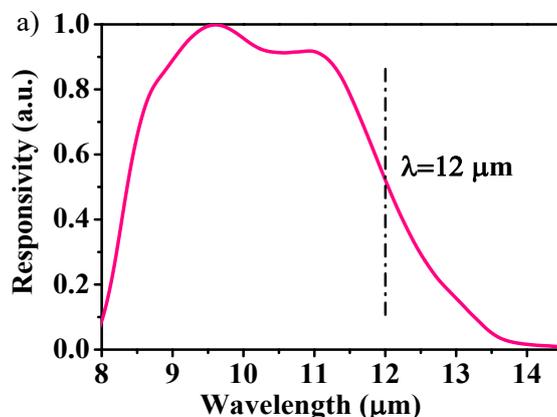


图 5.9 焦平面的 50%截止波长

Figure 5.9 50% cut-off wavelength of the FPA

本论文焦平面所用 ROIC 为 640×512 直接注入 (DI) 型，电路在工作时，电流信号流经电路中栅极控制的 MOS 管，给积分电容充电，产生信号电压，信号电压经多路传输器到列放大器，然后输出。测试焦平面时，首先通过制冷机将焦平面温度降低到目标低温，其次保证红外焦平面测试系统良好的接地，随后保持电路公共电极端电压 (V_{detcome}) 不变，调节电路偏置电压 (V_{bias}) 来实现加在超晶格红外焦平面探测器上反向偏置电压的改变。红外焦平面测试系统的面源黑体温度分别设置为 293 K 和 308 K，调节积分时间，分别测量在两个黑体辐射温度下所有像元的响应电压值，通过响应电压的差值，结合焦平面截止波长、像元尺寸和系统光学参数等，由系统计算得到焦平面若干特性参数。温度 77 K 时， 640×512 长波 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面性能的测试结果见表 5.1 第二列。

表 5.1 不同温度下焦平面的测试结果

5.1 The measurement results of the FPA at different temperature

焦平面特性参数	测试值(77 K)	测试值(60 K)
响应波段	8-12 μm	8-12 μm
积分时间 (ms)	0.1	0.2
平均电压响应率 (V/W)	1.07×10^7	1.03×10^8
平均峰值探测率 ($\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$)	3.74×10^9	6.6×10^{10}
噪声电压 (mV)	0.62	0.62
NETD (mK)	180	17.2
响应率非均匀性	22 %	2.8 %
盲元率	4.9 %	0.95 %

在 77 K 温度下, 焦平面的 NETD 为 180 mK, 响应率非均匀性为 22%。焦平面的盲元分布如图 5.10 (a) 所示, 其中 95% 的盲元来自响应盲元, 电平盲元不足 0.4%, 其它来自噪声盲元, 从图中可直观感觉到盲元分布大体上呈随机状态, 在中心区域有部分集聚盲元, 没有因倒焊原因导致的角落连接异常盲元。焦平面的平均电压响应率为 1.07×10^7 V/W, 其分布符合正态分布, 如图 5.10 (b)。

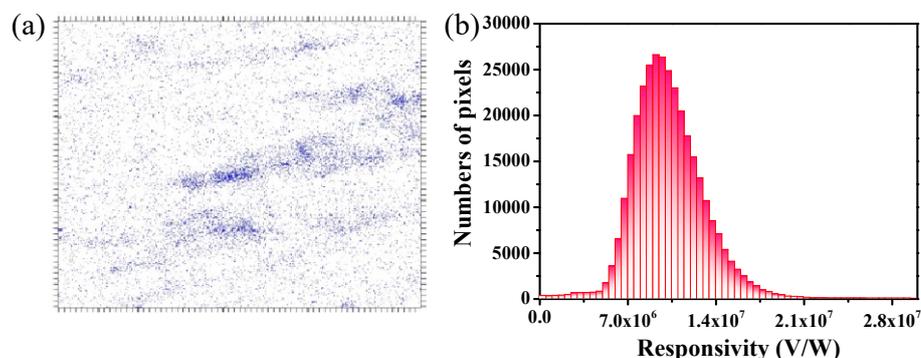


图 5.10 焦平面的 (a) 盲元和 (b) 电压响应率的分布图

Figure 5.10 Distribution diagrams of (a) bad pixels and (b) responsivity of the FPA

随着温度降低, 像元暗电流降低, 阻抗提升, 而电路的注入效率与探测器动态阻抗和 MOS 管的跨导有关,

$$\eta_{in} = \frac{g_m R_D}{g_m R_D + 1} \quad \dots (5-1)$$

η_{in} 是注入效率, R_D 是探测器的动态阻抗, g_m 是 MOS 管的跨导, 探测器的阻抗

越高，电路的注入效率越高。本实验中使用的电路注入效率和 PN 结阻抗的关系如图 5.11。当 77 K 时，-0.02 V 时焦平面探测器像元的动态阻抗为 $1.5 \times 10^7 \Omega$ ，此时电路的注入效率不足 40%，根据变温 R-V 数据，当温度降至 60 K，相同偏压下，探测器像元的动态阻抗提高到了 $7.5 \times 10^8 \Omega$ ，此时注入效率接近 90%，因此长波焦平面探测器温度从 77 K 降低到 60 K 时，焦平面器件性能将得到有效提升。

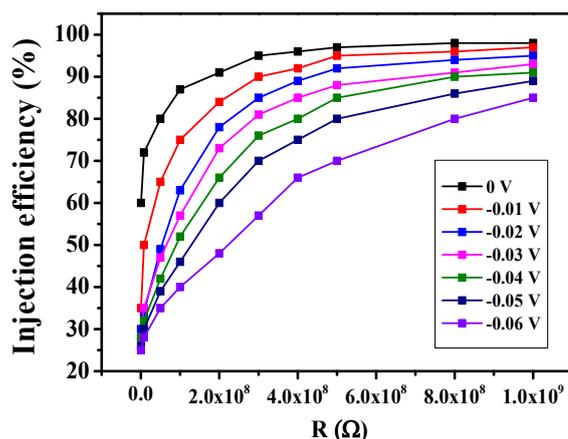


图 5.11 电路注入效率与探测器动态阻抗的关系图

Figure 5.11 Diagram of injection efficiency and resistance

如表 5.1 第三列，在温度 60 K 时，长波超晶格红外焦平面响应率非均匀性降低到了 2.8%，焦平面的盲元分布也明显改善。此时暗电流降低，电容内可容纳更多的光电流，99%以上的像元都可以响应，盲元率为 0.95%，如图 5.12 (a) 所示。在 60 K 时，长波红外焦平面的平均电压响应率提高了十倍，上升到 $1.03 \times 10^8 \text{ V/W}$ ，平均峰值探测率 (D^*) 为 $6.61 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ，焦平面的 NETD 降低到了 17.2 mK，降低了将近十倍，分布呈正态分布，如图 5.12 (b) 所示。此外，噪声电压是红外焦平面在恒定温度黑体辐射条件下，像元输出信号电压涨落的均方根差，主要包括暗电流噪声、光子噪声、热噪声、读出电路与测试系统的噪声，其中读出电路和测试系统的噪声值一般为固定值。实验制备的焦平面在 77 K 和 60 K 两个温度下，噪声电压均为 0.62 mV，因此可认为实验制备得到的 640×512 长波 InAs/GaSb II 类超晶格红外焦平面的噪声主要来自于系统噪声。

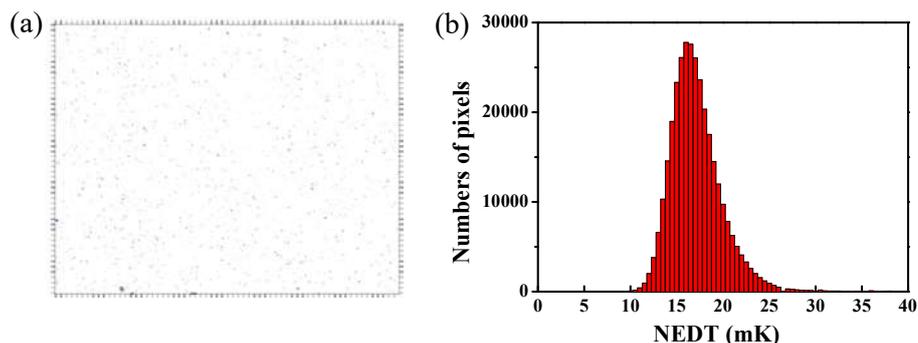


图 5.12 焦平面的 (a) 盲元和 (b) NETD 分布图

Figure 5.12 Distribution diagrams of (a) bad pixels and (b) NETD of the FPA

在长波红外焦平面制冷机窗口处加置长波红外镜头，调节焦距，对室温背景中的人物采集红外热像，可获得清晰的温度分辨人像，如图 5.13。实验以研制的 II 类超晶格 640×512 长波红外探测器为核心部件，构建了一套高灵敏度长波红外探测系统，并对该系统进行了场外性能验证，该长波红外探测系统的研制有利于推动 II 类超晶格红外探测器在高灵敏度长波红外遥感探测中的应用。



图 5.13 长波 $12 \mu\text{m}$ 红外焦平面成像

Figure 5.13 Infrared image taken with the LWFP

5.3 本章小结

本章简述了截止波长 $12 \mu\text{m}$ 的 InAs/GaSb II 类超晶格 640×512 长波红外焦平面工艺过程，分别制备了氮化硅和氧化硅钝化的长波焦平面器件，其中氮化硅钝化的焦平面器件在小反向偏压下具有更低的暗电流。将氮化硅钝化的超晶格长波红外焦平面器件进行了杜瓦封装，并对焦平面在 77 K 和 60 K 两个温度下分别进行了焦平面性能测试，同时对测试结果进行了比较和分析。

1. 实验分析比较了氮化硅和氧化硅两种钝化技术对超晶格长波红外探测器电学性能的影响, 实验发现氮化硅钝化的InAs/GaSb II类超晶格长波红外焦平面器件比氧化硅钝化的器件在小反向偏压下的暗电流更低。77 K温度下, 在-0.05 V时, 氮化硅钝化的焦平面器件暗电流为 2.6×10^{-9} A, 而氧化硅钝化的焦平面器件暗电流为 7.9×10^{-9} A。这是因为氮原子可能会在台面界面处与构成超晶格的原子形成稳定的宽禁带氮化物, 可抑制窄带隙长波红外器件在表面的漏电, 而氧化硅却没有这样的机制, 因此氮化硅钝化薄膜可进一步改善长波超晶格器件的暗电流水平。氮化硅钝化的InAs/GaSb II类超晶格长波红外焦平面器件, 60 K时像元暗电流在-0.05 V时降低至了 9.7×10^{-11} A, R_0A 高至 $838.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

2. 获得了60 K温度下高性能的InAs/GaSb II类超晶格 640×512 长波红外焦平面探测器。在77 K温度下, 焦平面探测器的NETD为180 mK, 响应率非均匀性为22%, 此时像元暗电流高, 低的PN结动态阻抗使得电路注入效率低。当温度降低到60 K时, 长波超晶格红外焦平面响应率非均匀性降低到了2.8%, 盲元率低至0.95%, 平均电压响应率 1.03×10^8 V/W, 平均峰值探测率(D^*) 6.61×10^{10} $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 焦平面的NETD降低到了17.2 mK。

3. InAs/GaSb II类超晶格 640×512 长波红外焦平面探测器的盲元主要来自暗电流高的像元。窄禁带的超晶格长波红外焦平面器件, 降低温度可有效降低暗电流, 提高动态阻抗, 使电路的注入效率提高。实验制备的长波红外超晶格焦平面在温度77 K时, 盲元中绝大部分是芯片与电路阻抗不匹配造成的响应盲元。当温度降低, 盲元大幅减少, 少量盲元存在的主因依然可能是部分像元暗电流较大。

第6章 总结与展望

本论文围绕降低长波InAs/GaSb II类超晶格红外器件和红外焦平面暗电流而展开研究，重点是通过超晶格器件制备工艺的优化，降低表面暗电流。具体研究内容包括：与长波超晶格器件工艺相关的介质薄膜生长工艺、长波超晶格台面刻蚀工艺和长波超晶格红外焦平面钝化工艺等。在研究过程中的创新点包括：对氮化硅和氧化硅介质薄膜生长参数逐一进行了优化，并从应力控制角度出发，获得了可在超晶格材料上稳定生长的薄膜工艺；同时从原子结合能角度出发，较深入地分析了刻蚀工艺过程中Sb原子化合态的变化，并建立了Sb状态与暗电流之间的联系；最后从界面宽禁带氮化物可抑制表面漏电的理论出发，通过实验证实了氮化硅钝化的长波超晶格红外焦平面可获得更低的表面暗电流。论文最终取得的突破性进展为：集成应用各优化的单项工艺，综合其它工艺制备出了高性能的InAs/GaSb II类超晶格长波大面阵 640×512 红外焦平面，焦平面50%截止波长为 $12 \mu\text{m}$ ，平均峰值探测率（ D^* ）为 $6.61 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ，NETD为17.2 mK，盲元率小于1%。

6.1 总结

论文优化了超晶格长波红外器件各单项工艺并应用于 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面的制备，焦平面的测试结果反过来验证了实验所开发工艺的优越性。研究的具体结果如下：

1. 采用ICPCVD生长介质薄膜，硅烷流量、射频功率等参数与薄膜质量密切相关。硅烷流量显著影响氮化硅薄膜的折射率和薄膜内化学键等，在快速沉积条件下，当 SiH_4 流量为45.0 sccm时，薄膜内没有额外的N-H键和Si-H键，只存在较为纯的Si-N键。同样在慢速沉积模式下，当硅烷流量为15.5 sccm时，薄膜折射率接近2.05。另外ICP功率升高，薄膜沉积速率加快，但薄膜致密性下降。在实验研究范围内，RF功率为5 W时，薄膜的致密性均最高。在GaSb衬底上ICPCVD生长介质薄膜，硅烷流量和射频功率与氮化硅薄膜的粗糙度和应力关系密切。硅

烷流量增大,薄膜富硅特征显现,表面均方粗糙度变大,同时薄膜的应力也增大。慢速生长的氮化硅薄膜的表面粗糙度值低,适合作为钝化薄膜。此外RF功率增大,氮化硅薄膜应力迅速增大,RF功率设置为0,才能使得GaSb上的氮化硅薄膜应力小于100 MPa,薄膜不开裂。另外实验发现在GaSb上ICPCVD生长氧化硅薄膜,薄膜化学键构成和应力与工艺参数相关性不大。

2. 论文最终优化的InAs/GaSb II类超晶格掩蔽薄膜生长工艺为: SiH₄流量45.0 sccm, N₂流量38.0 sccm, 腔体压力8.0 mtorr, ICP功率2000 W, RF功率0 W, 温度75 °C。应用于超晶格焦平面器件台面钝化的氮化硅薄生长工艺为: SiH₄流量15.5 sccm, N₂流量12.5 sccm, ICP功率300 W, 腔体压力8.5 mtorr, 温度75 °C, RF功率0 W。最终获得的应用于超晶格焦平面器件钝化的氧化硅薄膜生长工艺为: 硅烷流量40 sccm, N₂O流量100 sccm, 设备腔体工艺Pressure 8.0 mtorr, ICP功率2000 W, RF功率10 W, 温度75 °C。

3. 采用Cl₂/N₂的ICP刻蚀技术干法刻蚀InAs/GaSb II类超晶格12.5 μm长波红外器件, Cl₂含量越高, 刻蚀越快, 刻蚀速率可达640 nm/min; ICP功率越大, 刻蚀速率越高; 温度是影响刻蚀结果的重要因素, 刻蚀温度升高, 台面的倾角趋于直角, 器件暗电流也随之显著下降。干法刻蚀比湿法腐蚀可获得更优越的器件性能: 湿法腐蚀的台面横向钻蚀使得台面存在腐蚀角, 而干法刻蚀可获得陡直的台面; 湿法腐蚀易发生歧化反应生成Sb单质, 形成漏电通道, 使得湿法腐蚀器件的暗电流密度在60 K时为 $3.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ (-0.05 V), 而170 °C干法刻蚀的器件暗电流在相同的测试温度下比湿法腐蚀的器件更低。实验最终获得的刻蚀优化工艺为: ICP功率300 W, RF功率120 W, 气体流量比例为1:10, 刻蚀温度170 °C。此时台面表面的GaSb键得到抑制, 器件的暗电流密度在60 K时为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。

4. 氮化硅钝化薄膜可进一步改善12 μm长波超晶格红外焦平面的暗电流水平, 且比氧化硅薄膜钝化的器件在小反向偏压下的暗电流更低。根据文献可知氮原子可能会在台面界面处与构成超晶格的原子形成稳定的宽禁带氮化物, 可抑制窄带隙长波红外器件在表面的漏电, 而氧化硅却没有这样的机制。暗电流的测试结果为: 77 K温度下, 在-0.05 V时, 氧化硅钝化的焦平面器件暗电流为 $7.9 \times 10^{-9} \text{ A}$, 与未钝化的器件相比没有明显差异, 而氮化硅钝化的焦平面器件暗电流为2.6

$\times 10^{-9}$ A, 60 K时降低至了 9.7×10^{-11} A, R_0A 高至 $838.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

5. 获得了60 K温度下截止波长 $12 \mu\text{m}$ 的高性能InAs/GaSb II类超晶格 640×512 长波红外焦平面。在77 K温度下, 焦平面的NETD为180 mK, 响应率非均匀性为22%, 此时PN结动态阻抗较小, 电路注入效率低。当温度降低到60 K, 电路注入效率大于90%, 长波超晶格红外焦平面响应率非均匀性降低到了2.8%, 盲元率低至0.95%, 平均峰值探测率(D^*) $6.61 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, 焦平面的NETD降低到了17.2 mK。对焦平面的盲元分析显示: 测试温度降低, 盲元大幅减少, 暗电流大是盲元产生的主要因素。

6.2 展望

本论文虽然想尽力研究清楚与InAs/GaSb II类超晶格长波红外器件制备工艺相关的技术, 但器件工艺涉及到的理论和技术知识范围太宽, 论文囿于时间和篇幅, 不能面面俱到, 在写作过程中感觉仍有许多问题有待解决:

1. 虽然本论文对ICPCVD生长氮化硅和氧化硅薄膜做了较为细致的研究, 但薄膜内在的微观结构尚没有被系统测试表征, 尤其薄膜的孔洞结构目前因测试手段还不够先进而没有观察到, 这需要在以后的研究中开辟专门的课题, 利用高分辨的透射电子显微镜等进行深度分析。对薄膜微观结构的深入研究有助于从微观尺度分析薄膜和InAs/GaSb II类超晶格红外器件之间的相互作用, 从而利于器件工艺的制备和器件性能的分析。

2. 利用 Cl_2/N_2 ICP刻蚀InAs/GaSb II类超晶格红外器件, 论文只研究了刻蚀温度对刻蚀后器件暗电流的影响, 但其它工艺参数是否会对器件暗电流产生影响尚未在论文中逐一研究, 这部分工作需在以后的工作中继续开展。另外, 目前开发的刻蚀工艺温度较高, 在刻蚀过程中不易实现良好的均匀导热, 在更大尺寸晶圆流片时, 可能造成不同芯片间非均匀性增大, 因此开发其它的ICP刻蚀工艺, 降低刻蚀温度显得较为迫切, 这将在接下来的工作中逐渐开展并实施。

3. 在本实验中, 利用氮化硅薄膜对InAs/GaSb II类超晶格长波红外焦平面器件进行钝化, 像元的暗电流得到了进一步抑制, 据文献推测是在台面表面层中生成了宽禁带的氮化物, 起到了钝化作用, 但具体表征分析没有实施。提取界面

处原子信息，对氮化物进行分析计算是佐证暗电流抑制原理最直接的证据，这需要在以后的工作中深入研究。

4. 在本论文焦平面制备章节，对InAs/GaSb II类超晶格长波红外焦平面的盲元做了简要分析，但还不够深入。盲元分析需要大量芯片数据统计，理清每个盲元的具体来源，为材料生长优化和焦平面器件制备提供数据反馈，更新工艺，才有望降低焦平面盲元至仅有极个别或没有盲元的水平。

参考文献

- [1] Rogalski A, *Infrared Detectors*[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [2] 张建奇, 方小平. 红外物理[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004.
- [3] 陈伯良, 李向阳. 航天红外成像探测器[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [4] 红外热成像技术的基础知识. 2015[2020]. <http://www.china-vision.org/news/hotpointsub/20232.html>.
- [5] 靳川. 铟化物超晶格红外探测器研究[D]. 上海. 中国科学院上海技术物理研究所, 2017.
- [6] 遥感图像分析. 2017[2020]. <https://max.book118.com/html/2017/0814/127889656.shtml>.
- [7] 金巨鹏. III-V 族化合物半导体微结构红外探测器研究[D]. 上海. 中国科学院上海技术物理研究所, 2012.
- [8] 深度解读红外辐射、红外传感器. 2019[2020]. <http://www.lustervision.com>.
- [9] 红外探测器的发展历史. <http://www.htsecurity.com.cn>.
- [10] 吴淼. 非致冷红外探测器用高 TCR 氧化钒薄膜制备研究[D]. 天津. 天津大学, 2005.
- [11] 方广志. 非致冷红外探测器用 VO_x 薄膜的制备与性能研究[D]. 合肥. 合肥工业大学, 2009.
- [12] 张德银. 热释电钽酸锂薄膜红外探测器原理和制备研究[D]. 成都. 电子科技大学, 2008.
- [13] West L C, Eglash S J. First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction-band of a GaAs quantum well[J]. *Applied Physics Letters*, 1985, 46(12), 1156-1158.
- [14] 钱昂, 何友金, 刘亮. 反舰导弹中波与长波红外成像制导优势对比研究[J]. *红外技术*, 2014, 36(8).
- [15] 吴诚, 苏君红, 潘顺臣, 等. 对中波与长波红外焦平面热成像的一些探讨[J]. *红外技术*, 2002, 24(2):6-8.
- [16] Sai-Halasz, Tsu R, Esaki L. A new semiconductor superlattice[J]. *Applied Physics Letter*, 1977, 30(12):651-653.
- [17] Rogalski A, Martyniuk P, Kopytko M. InAs/GaSb type-II superlattice infrared detectors: Future prospect[J]. *Applied Physics Reviews*, 2017, 4(3):031304.
- [18] Yongdale E R, Meyer J R, et al. Auger lifetime enhancement in InAs-GaInSb superlattice[J]. *Applied Physics Letter*, 1994, 64(23):3160-3162.
- [19] Yang M J, Bennett B R. InAs/GaSb infrared photovoltaic detector at 77 K[J]. *Electronics Letters*, 1994, 30(20):1710-1711.
- [20] Razeghi M, Wei Y, Bae J, et al. Type II InAs/GaSb superlattices for high-performance photodiodes and FPAs[C]//Active & Passive Optical Components for Wdm Communications

- III. International Society for Optics and Photonics, 2003.
- [21] Delaunay P Y, Nguyen B M, Hoffman D, et al. 320×256 infrared focal plane array based on type-II InAs/GaSb superlattice with a 12- μm cutoff wavelength[M]. 2007.
- [22] Walther M, Rehm R, Fuchs F, et al. 256×256 focal plane array mid-wavelength infrared camera based on InAs/GaSb short-period superlattices[J]. Journal of electronic materials, 2005, 34(6):722-725.
- [23] Manurkar P, Ramezani-Darvish S, Nguyen B M, et al. High performance long wavelength infrared mega-pixel focal plane array based on type-II superlattices[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(19):193505-193505-3.
- [24] Klipstein P C, Avnon E, Benny Y, et al. Type-II superlattice detector for long-wave infrared imaging[C]//Proc. of SPIE, 2015, 9451: 94510K.
- [25] Sharifi H, Roebuck M, Terterian S, et al. Advances in III-V bulk and superlattice-based high operating temperature MWIR detector technology[C]//Spie Defense + Security. 2017.
- [26] 许佳佳, 金巨鹏, 徐庆庆, 等. 128×128 元 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面探测器[J]. 红外与毫米波学报, 2012, 31(6):23-26.
- [27] 许佳佳, 陈建新, 周易, 等. 320×256 元 InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面探测器[J]. 红外与毫米波学报, 2014, 33(006):598-601.
- [28] 白治中, 徐志成, 周易, 姚华城等, 320×256 元 InAs/GaSb II 类超晶格中波红外双色焦平面探测器, 红外与毫米波学报, 2015, 34(6).
- [29] Han X, Xiang W, Hao H Y, et al. Very long wavelength infrared focal plane arrays with 50% cutoff wavelength based on type-II InAs/GaSb superlattice[J]. 中国物理 B, 2017, 26(1):18505-018505.
- [30] 关志强, 唐吉, 魏志鹏, 等. X 射线双晶衍射在半导体材料及结构分析中的应用[J]. 材料科学, 2018, 8(1):37-44.
- [31] 杨建荣. 碲镉汞材料物理与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [32] Blocher J M. Vapor-Deposited Materials[M], New York: Wiley, 1961[2020], Chapter 1 in Vapor Deposition.
- [33] PlasmaPro 100 ICPCVD. <https://plasma.oxinst.com/products/icpcvd>.
- [34] 感应耦合等离子体. <https://b2b.hc360.com/supplyself/403772415.html>
- [35] Pearton S J. REACTIVE ION ETCHING OF III-V SEMICONDUCTORS[J]. International Journal of Modern Physics B, 1994, 8(14): 1781-1876.
- [36] 等离子体刻蚀. <http://www.docin.com/p-514339556.html>.
- [37] 樊中朝, 余金中, 陈少武. ICP 刻蚀技术及其在光电子器件制作中的应用[J]. 微细加工技术, 2003(02):22-29.
- [38] Khan F A, Zhou L, Kumar V, et al. High rate etching of AlN using $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ inductively coupled plasma[J]. Materials Science and Engineering, 2002, B95:51-54.

- [39] Lee J W, Devre M W, Reelfs B H, et al. Advanced selective dry etching of GaAs/AlGaAs in high density inductively coupled plasmas[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000, 18(4):1220-1224.
- [40] Huang E K, Nguyen B M, Hoffman D, et al. Inductively coupled plasma etching and processing techniques for type-II InAs/GaSb superlattices infrared detectors toward high fill factor focal plane arrays[J]. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2009, 7222(1):72220Z-72220Z-8.
- [41] Das S, Das U. Inductively coupled CH₄/H₂ plasma etching process for mesa delineation of InAs/GaSb type-II superlattice pixels[J]. *Micro & Nano Letters, IET*, 2019.
- [42] Nguyen J, Soibel A, Ting Z Y, et al. Low dark current long-wave infrared InAs/GaSb superlattice detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(5):1030.
- [43] Nguyen J, Hill C J, Rafol D, et al. Pixel isolation of low dark-current large-format InAs/GaSb superlattice complementary barrier infrared detector focal plane arrays with high fill factor[C]//*Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII. International Society for Optics and Photonics*, 2011.
- [44] Nguyen J, Gill J, et al. Inductively coupled plasma etching for delineation of InAs/GaSb pixels[J]. *Proceedings of Spie the International Society for Optical Engineering*, 2012, 8511:03.
- [45] Tan S L, Goh Y L, Das S D, et al. Dry etching and surface passivation techniques for type-II InAs/GaSb superlattice infrared detectors[C]// *Security + Defence. International Society for Optics and Photonics*, 2010.
- [46] Dutta P, Sangunni K, Bhat H. Sulphur passivation of gallium antimonide surfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(13):1695-1697.
- [47] Pérotin M, Coudray P, Gousskov L, et al. Passivation of GaSb by sulfur treatment[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1994, 23(1):7-12.
- [48] Wu B H, Xia G Q, Li Z H, et al. Sulphur passivation of the InGaAsSb/GaSb photodiodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(7):1303-1305.
- [49] Plis E, Kutty M N, Myers S, et al. Passivation of long-wave infrared InAs/GaSb strained layer superlattice detectors[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2011, 54(3):252-257.
- [50] Henry N C, Brown A, Knorr D B, et al. Surface conductivity of InAs/GaSb superlattice infrared detectors treated with thiolated self assembled monolayers[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(1):011606.
- [51] Papis-Polakowska E, Kaniewski J, Jurencyk J, et al. Surface passivation of (100) GaSb using self-assembled monolayers of long-chain octadecanethiol[J]. *AIP Advances*, 2016, 6(5):055206.
- [52] Xu R, Takoudis C G. Chemical passivation of GaSb-based surfaces by atomic layer deposited ZnS using diethylzinc and hydrogen sulfide[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(1):01A145.

- [53] Salihoglu, Omer. Atomic layer deposited passivation layers for superlattice photodetectors[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 2014, 32(5):051201.
- [54] Kim H S, Plis E, Khoshakhlagh A, et al. Performance improvement of InAs/GaSb strained layer superlattice detectors by reducing surface leakage currents with SU-8 passivation[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(3):033502.
- [55] Chavan A, Chandola A, Sridaran S, et al. Surface passivation and capping of GaSb photodiode by chemical bath deposition of CdS[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100:064512.
- [56] Gin A, Wei Y, Bae J, et al. Passivation of type II InAs/GaSb superlattice photodiodes[J]. Thin Solid Films, 2004, 447-448:489-492.
- [57] Hood A, Razeghi M, Aifer E H, et al. On the performance and surface passivation of type II InAs/GaSb superlattice photodiodes for the very-long-wavelength infrared[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(15):p.151113.1-151113.3.
- [58] Chen G, Hoang A M, Razeghi M. Evaluating the size-dependent quantum efficiency loss in a SiO₂-Y₂O₃ hybrid gated type-II InAs/GaSb long-infrared photodetector array[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(10):103509.1-103509.4.
- [59] Sandroff C J. IEEE Tran -Electr Devices[J]. 1992, 39:561.
- [60] Losurdo M. Study of the mechanisms of GaN film growth on GaAs surfaces by thermal and plasma nitridation[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B (Microelectronics and, Nanometer Structures), 1998, 16(5):2665-2671.
- [61] Kang Y S, Kim D K, Kang H K, et al. Effects of Nitrogen Incorporation in HfO(2) Grown on InP by Atomic Layer Deposition: An Evolution in Structural, Chemical, and Electrical Characteristics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6):3896-3906.
- [62] 房丹, 谷李斌, 方铨, 等. 离子体氮钝化 GaSb 材料表面特性研究[J]. 中国激光, 2018, 45(1).
- [63] Guo Y, Lin L, Robertson J. Nitrogen passivation at GaAs:Al₂O₃ interfaces[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(9):21-1.
- [64] Peng R Q, Jiao S J, Li H T, et al. The Influence of Surface Passivation on Dark Current Contributing Mechanisms of the InAs/GaSb Superlattice[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(1):703-708.
- [65] 氮化硅. <https://baike.baidu.com/item/氮化硅/3013825?fr=aladdin>.
- [66] Claassen, W. A. P. Influence of Deposition Temperature, Gas Pressure, Gas Phase Composition, and RF Frequency on Composition and Mechanical Stress of Plasma SiliconNitride Layers[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1985, 132(4):893.
- [67] Takagi T, Nakagawa Y, Watabe Y, et al. High Rate Deposition of a-SiN_xH by VHF PECVD[J]. MRS Proceedings, 1997, 467:483.
- [68] 姜利军, 赵润涛, 陈翔, 等. 交替频率 PECVD 方法沉积低应力氮化硅薄膜及其性质研

- 究[J]. 功能材料与器件学报, 1999(2):121-126.
- [69] 王小飞, 韩建强, 宋美绚, 等. 淀积参数对 PECVD 氮化硅薄膜力学特性的影响[J]. 微纳电子技术, 2011, 48(4):233-236
- [70] 杨景超, 赵钢, 邬玉亭. PECVD 中电子能量状态对氮化硅薄膜应力的影响[J]. 新技术新工艺, 2007(7):102-104.
- [71] Kenneth D. Mackenzie, Brad Reelfs, et al. Characterization & optimization of low stress PECVD silicon nitride for production GaAs manufacturing[R]. Unaxis USA, Inc., 2004.
- [72] 王心心, 梁庭, 熊继军, 等. ICPECVD 制备氮化硅薄膜工艺的研究[J]. 仪表技术与传感器, 2016(2):8-11.
- [73] 樊双莉, 陈俊芳, 吴先球, 等. 直管式反应室感应耦合等离子体技术制备氮化硅薄膜研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2004, 2004(4):65
- [74] 付学成, 权雪玲, 乌李瑛, 等. ICP-CVD 设备低温制备低应力氮化硅薄膜工艺的探索[J]. 真空科学与技术学报, 2019(10):896-900.
- [75] 周东. PECVD 氮化硅薄膜制备与微结构研究[D]. 成都. 电子科技大学, 2011.
- [76] Wehrspohn R B, Deane S C, French I D, et al. Relative importance of the Si-Si bond and Si-H bond for the stability of amorphous silicon thin film transistors[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87(1):144-154.
- [77] 孙俊峰, 石霞. PECVD SiO₂薄膜内应力研究[J]. 半导体技术, 2008(05):34-37.
- [78] 恽正中, 刘履华, 莫以豪, 等. 半导体及薄膜物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [79] Stoney G G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1909, 82(553):172-175.
- [80] 孙伟峰. InAs/(In)GaSb 超晶格的能带结构和器件设计研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2011.
- [81] 曾其勇, 郑晓峰. SiO₂ 薄膜制备的现行方法综述[J]. 真空, 2009, 46(4):36-40.
- [82] 马康, 王海燕, 吴芳, 等. PECVD 低温制备微晶硅薄膜的研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 1(1):28-29.
- [83] Polakowska P, Surface Treatments of GaSb and Related Materials for the Processing of Mid-Infrared Semiconductor Devices[J]. Electron Technology: Internet Journal, 2005/2006, 37/38:1-34.
- [84] Kutty M N, Plis E, Khoshakhlagh A, et al. Study of Surface Treatments on InAs/GaSb Superlattice LWIR Detectors, Journal of electronic materials[J], 2010, 39(10):p.2203-2209.
- [85] Garbassi F. XPS and AES study of antimony oxides[J]. Surface and Interface Analysis, 1980, 2(5):165-169.
- [86] Wang Q, Li X, Zhang A, et al. Analysis of surface oxides on narrow bandgap III-V semiconductors leading towards surface leakage free IR photodetectors[C]//Infrared Technology and Applications XXXVIII. International Society for Optics and Photonics,

- 2012.
- [87] Lin C L, Su Y K, Se T S, et al. Variety Transformation of Compound at GaSb Surface under Sulfur Passivation[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 37(12B):L1543-L1545.
- [88] Lee J W, Lim W T, Baek I K, et al. Etching of As- and P-based III-V semiconductors in a planar inductively coupled BCl₃/Ar plasma[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(4):358-363.
- [89] Papis-Polakowska E, Kaniewski J, Szade J, et al. Study of Interfaces Chemistry in Type-II GaSb/InAs Superlattice Structures[J]. Physics Procedia, 2012, 522(32):223-227.

致 谢

迫不及待想写下致谢，感谢所有陪伴我走过三年博士求学之路的人和物，毕业年，注定不同寻常，新型冠状病毒疫情影响到了每个人的生活，但是春天依旧温暖，所有的阴霾终将散去，特殊时期的毕业也将在我们内心留下最深的记忆。

首先特别感谢我的导师陈建新老师，是陈老师将我带进了一个全新的研究领域，我的眼界也是从此变得开阔，我从一个只有化学背景的小学生，变成了一个学习过物理学、半导体器件、光电探测等很多知识的大学生。不仅如此，也让我有机会体会科研项目立项到结题的整个过程，有机会接触现代科学最前端的技术。更难能可贵的是，陈老师给予了我工作中若干的自由，让我可以自由发挥，使得我能积极于相关技术的改进。陈老师在量子结构材料方面的专业性受人敬佩，工作勤勉治学严格受人尊重，在此，谨再次向陈老师表示最诚挚最诚挚的感谢！

同时感谢超晶格研发小组的每一位成员，能够与他们共事多年是我的荣幸，这段经历将使我终生受益。感谢徐志成、王芳芳、朱艺红和梁钊铭不辞辛劳地生长材料，才使得我能够拥有实验所需的材料。感谢白治中、徐庆庆、李晨晖、孙钺、刘仁康、郑露露和师瑛在芯片流片中提供的帮助。还要感谢黄敏、周易、周建和金博睿提供的计算、测试和设备等其它方面的帮助。感谢组内的学生们：王亮、柴旭良、崔玉容、陈凯豪、史睿等。

还要感谢伴随我职业发展的材器中心，感谢中心的何力老师、丁瑞军老师、杨建荣老师、张勤耀老师、胡晓宁老师、林春老师、陈路老师、陈洪雷老师、廖清君老师、叶振华老师、马伟平老师、王建新老师、吴云老师、朱建妹老师、陈兴国老师、杜美蓉老师，还有周松敏、黄爱波、杨勇斌、王敏玲、张娟、杨辽、杨凤、王莹、沈川、冯婧文、王云、张婷婷、虞慧娴、钟艳红、何高赢、周诚、陈昱、张健仪、郑怀涛、娄茂林、孙常鸿、张君玲、梁清华、樊晓红、姚华诚、王溪、林加木、俞辰韧、常高磊、朱海卿、刘棱枫等所有材器中心的老师、职工和学生给予我工作上的帮助和便利。

另外感谢技物所的其他老师对我的指导和照顾，感谢胡伟达老师、李宁老师、王文娟老师、甄红楼老师、孙艳老师等。还要感谢研究生部的汪俊发老师、李淑

薇老师、朱晓琳老师和黄曦老师的支持和帮助。

感谢我的家人，在这三年，王钊先生分担了很多家务，坚持守护着这个家的周全。王钊先生也给了我所有的宠爱，我自小离家求学，真正感受到家庭的温暖是从王钊先生走进我的生活开始的，顾念我的日常，让我不自觉地卸下了女汉子的外衣，能够做回一个自己想象中的淑女，拥抱着快乐和幸福。还要感谢羽宝宝带给我们的欢乐和惊喜，感谢羽宝宝的懂事进步，感谢羽宝宝和爸爸一起唤起妈妈内心的温柔，是他们给了我另一份成长的修炼手册。同时感谢我的父母，父母心意我感念无比。还要感谢我的其他亲人，是他们让我拥有生活在一个大家庭中的骄傲。

最后特别感谢各位专家学者们在百忙之中对本论文的审阅和评议。

许佳佳

2020年06月

作者简介及在学期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

1986年11月出生于陕西省咸阳市乾县。

2004年09月 - 2008年06月, 于华东师范大学获得应用化学学士学位。

2008年09月 - 2011年06月, 于华东师范大学获得应用化学硕士学位。

2011年07月 - 至今, 于中国科学院上海技术物理研究所工作。

2017年09月 - 至今, 于中国科学院上海技术物理研究所攻读博士学位。

已发表(或已正式接收)的学术论文:

- [1] 许佳佳, 黄敏, 徐庆庆, 徐志成, 王芳芳, 自治中, 周易, 陈建新, 何力. InAs/GaSb II 类超晶格台面的 ICP 刻蚀研究[J]. 红外与毫米波学报, 2019, 38(2).
- [2] Jiajia Xu, Zhicheng Xu, Zhizhong Bai, Min Huang, Aibo Huang, Lulu Zheng, Yi Zhou, Honglei Chen, Jianxin Chen, Ruijun Ding, Li He. Effects of etching processes on surface dark current of long-wave infrared InAs/GaSb superlattice detectors[J]. Infrared Physics & Technology, 2020, 107.
- [3] Zhijie Zhang, Longhui Liu, Hairui Huang, Liang Li, Yating Wang, Jiayue Xu, Jiajia Xu*. Encapsulation of CsPbBr₃ perovskite quantum dots into PPy conducting polymer: Exceptional water stability and enhanced charge transport property[J]. Applied Surface Science, 2020, 526, 146735.
- [4] Xiangqing Fang, Jiajia Xu, Qi Wu. Crystal structure of catena-poly [(μ_2 -dicyanamido- κ^2 N:N')-(μ_2 -2-(pyridin-2-yl) ethan-1-olato- κ^3 N,O:O') copper(II)], C₉H₈CuN₄O[J]. Zeitschrift Für Kristallographie New Crystal Structures, 2018, 233(2):193-194.
- [5] 靳川, 许佳佳(报告人), 余成章, 黄爱波, 徐志成, 陈洪雷, 丁瑞军, 陈建新, 何力. InAs/GaSb II 类超晶格长波红外焦平面及 γ 辐照研究. 第十二届全国分子束外延学术会议. 2017.
- [6] 许佳佳, 黄敏, 徐志成, 黄爱波, 陈洪雷, 林春, 丁瑞军, 陈建新. InAs/GaSb II 类超晶格红外器件的湿法腐蚀. 第十三届全国分子束外延学术会议. 2019.

