

红外探测器工艺用器皿清洗方法研究

孙浩, 宁提, 龚志红, 白雪飞, 王文燕
(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要: 红外探测器材料一般为窄带系材料, 在其制备工艺过程中, 杂质离子更容易导致缺陷能级或表面快态复合中心, 需选取较优的器皿清洗方法, 对工艺用器皿所含金属离子进行评测控制。本文通过电感耦合等离子体质谱仪对比碲镉汞红外探测器工艺线上不同的器皿及清洗方法, 对清洗后金属离子残留测试分析, 获得较佳的器皿清洗方法, 更好地保证红外探测器制备后性能。

关键词: 红外探测器; 器皿清洗; 金属离子

中图分类号: TN219 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2016.08.015

Research of utensils cleaning for infrared detector process

SUN Hao, NING Ti, GONG Zhi-hong, BAI Xue-fei, WANG Wen-yan
(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: Many utensils are often used in infrared detector process, but metallic ions in utensils have great effect on the performance of infrared detector, so the superior utensil cleaning methods are selected to remove metallic ions in utensils. The residual metallic ions in utensils with different cleaning methods were measured and analyzed by ICP-MS, and the optimal cleaning method was obtained. This cleaning method is suitable for the different preparation technologies of infrared detector.

Key words: IRFPA; utensil cleaning; metallic ions

1 引言

红外探测器材料一般为窄带隙材料, 长波波段外延材料禁带宽度仅 0.12 eV (硅为 1.1 eV), 相比于硅等常用半导体材料, 更容易受到缺陷能级的影响, 导致体内复合电流增大, 暗电流变大, 芯片性能变差。目前红外探测器制备过程需要进行多步清洗及腐蚀工艺等湿化学工艺, 芯片需要多次浸泡在器皿内, 若器皿内杂质离子含量过高将导致杂质离子粘附于芯片表面甚至进入体内, 导致表面快态复合中心, 导致产生 - 复合漏电流增加, 因此如何降低器皿内杂质离子含量非常重要。

目前湿化学工艺主要使用的器皿材质为玻璃和

石英, 器皿通过清洗后反复使用, 清洗去除器皿在使用过程中残留的有机油污、金属离子等, 其中金属离子主要是通过酸性溶液浸泡去除, 本文通过电感耦合等离子体质谱仪对不同清洗方法的金属离子残留进行测试分析, 通过对比获得器皿最佳清洗方法, 可适用于各类红外探测器制备工艺。

2 测试方法及样品制备

2.1 样品测试方法

器皿内金属离子残留测试使用 Agilent 7500CS 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 电感耦合等离子体质谱分析法是将电感耦合等离子体 (ICP) 技术和质谱 (MS) 技术结合起来, 利用等离子体作为离子

源,由接口将等离子体中被电离了的试样离子引入质谱仪,用质谱仪对离子进行质量分析(按 m/Z 比值将不同的离子分开)并检测记录,根据所得质谱图进行定性定量分析^[1]。该技术是20世纪80年代发展起来的检测技术,已成为当代最强有力的元素分析手段之一,其以卓越的痕量分析能力,被广泛应用于多个领域。该技术具有以下几个优点:灵敏度高:ICP-MS仪器的灵敏度一般高出ICP-AES一到两个数量级,从而对多数元素能达到更低的检出限;动态线性范围宽;可多元素同时分析;分析速度快,单个样品一般在几秒钟内完成;分析元素范围广,能分析元素周期表中除碳、氢、氧外的绝大多数元素。样品制备时取待测器皿,加入固定量的去离子水以及一定浓度的稀硝酸,静置20 min,以确保器皿内金属离子溶解于测试溶液内,制备成测试溶液,而后使用ICP-MS测量不同测试溶液内的杂质离子含量,测试元素涉及器皿可能接触到的金属离子,主要有Na、Al、K、Cr、Mn、Fe、Cu、Br、Cd、I、Te、Pt、Au、Hg共14种,为保证测试准确性,每次测试均使用两个相同处理的样品,最终选取平均值为最终数据。

2.2 去离子水本底金属离子含量

对去离子水内的金属离子进行含量测试,测试结果如表1所示。

表1 去离子水金属离子含量

Tab.1 Metal ion content in deionized water

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	586.7004
Al	27	#1	675.5974
K	39	#1	557.8110
Cr	52	#1	13.33386
Mn	55	#1	30.00110
Fe	56	#1	260.0115
Cu	63	#1	22.22298
Br	79	#1	10.00035
Cd	114	#2	215.5707
I	127	#2	80.00327
Te	130	#2	26.66762
Pt	195	#2	4.444610
Au	197	#2	2.222305
Hg	202	#2	10.00037

从表1可看出去离子水内金属离子含量很少,最高的Na离子也不过586.7,也说明评价方法较为

准确。

2.3 不同清洗方法的样品制备

传统的器皿清洗方法主要由三种^[2]:

1) 铬酸洗液(简称S1):将器皿放入铬酸洗液内(重铬酸钾、硫酸、去离子水按照一定比例混合而成)浸泡12 h去除金属离子,经去离子水喷淋,喷淋完成后取出放入烘箱内直至烘干取出待用。

2) 硝酸(简称S2):将器皿放入10%浓度的硝酸溶液内浸泡12 h去除金属离子,经去离子水喷淋,喷淋完成后放入烘箱内直至烘干取出待用。

3) 王水(简称S3):将器皿放入王水内(盐酸、硝酸浓度比为3:1)浸泡2 h去除金属离子,经去离子水喷淋,喷淋完成后放入烘箱内直至烘干取出待用。

3 不同清洗方法实验数据

3.1 不同清洗方式对金属离子残留影响

为对比不同清洗方式对金属离子残留的影响,分别使用三种清洗方法对玻璃、石英器皿进行清洗,并对清洗后的器皿进行可能残留的金属离子含量测试,使用三种方法对玻璃器皿清洗后金属离子残留测试结果如表2~表4所示。

从表2~表4可看出三种清洗方式下Na、Al、K三种含量最大,其次为Cr、Mn、Cu、Fe、Cd五种,Br、I、Te、Pt、Au、Hg含量极少基本可以忽略。针对于玻璃器皿采用S1方法清洗后的玻璃器皿金属离子含量

Tab.2 Metal ion content in glass utensils cleaned by S1 method

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	429657.9
Al	27	#1	11977.5
K	39	#1	55638.0
Cr	52	#1	6090.4
Mn	55	#1	123.3
Fe	56	#1	1144.5
Cu	63	#1	72.2
Br	79	#1	15.6
Cd	114	#2	93.3
I	127	#2	56.7
Te	130	#2	31.1
Pt	195	#2	14.4
Au	197	#2	2.2
Hg	202	#2	3.3

表3 采用S2方法清洗后的玻璃器皿金属离子含量

Tab. 3 Metal ion content in glass utensils cleaned by S2 method

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	1111074.0
Al	27	#1	45160.2
K	39	#1	58931.0
Cr	52	#1	5551.3
Mn	55	#1	751.2
Fe	56	#1	2956.0
Cu	63	#1	1021.2
Br	79	#1	5.6
Cd	114	#2	11.1
I	127	#2	35.6
Te	130	#2	28.9
Pt	195	#2	8.9
Au	197	#2	4.4
Hg	202	#2	5.6

表4 采用S3方法清洗后的玻璃器皿金属离子含量

Tab. 4 Metal ion content in glass utensils cleaned by S3 method

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	203214.1
Al	27	#1	3677.3
K	39	#1	39234.8
Cr	52	#1	51.5
Mn	55	#1	64.4
Fe	56	#1	718.9
Cu	63	#1	40.0
Br	79	#1	1.1
Cd	114	#2	621.2
I	127	#2	163.3
Te	130	#2	137.8
Pt	195	#2	33.3
Au	197	#2	4.4
Hg	202	#2	28.9

璃器皿, S3清洗方法残留的金属离子含量低于S1、S2, S2清洗后玻璃器皿内金属离子残留量最高, 分析原因主要是由于王水具有较强的酸性, 所以对金属离子的去除效果最明显^[3]; S1去除金属离子原理是通过高锰酸钾反应形成氧化物再通过硫酸形成溶于水的化合物, 因此也取得较好的效果; S2方式由于硝酸浓度较低, 因此金属离子去除效果最差。

在此基础上分别使用三种清洗方法对石英器皿进行清洗, 并对清洗后的器皿进行可能残留的金属离子含量测试, 测试结果如表5~表7所示。

表5 采用S1方法清洗后的石英器皿金属离子含量

Tab. 5 Metal ion content in quartz utensils cleaned by S1 method

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	56273.3
Al	27	#1	2240.2
K	39	#1	16439.8
Cr	52	#1	6659.5
Mn	55	#1	113.3
Fe	56	#1	727.8
Cu	63	#1	3466.1
Br	79	#1	7.8
Cd	114	#2	18.9
I	127	#2	55.6
Te	130	#2	17.8
Pt	195	#2	12.2
Au	197	#2	1.1
Hg	202	#2	5.6

表6 采用S2方法清洗后的石英器皿金属离子含量

Tab. 6 Metal ion content in quartz utensils cleaned by S2 method

Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	204375.4
Al	27	#1	3832.9
K	39	#1	75125.6
Cr	52	#1	11589.0
Mn	55	#1	264.5
Fe	56	#1	1916.9
Cu	63	#1	3445.0
Br	79	#1	17.8
Cd	114	#2	23.3
I	127	#2	74.4
Te	130	#2	34.4
Pt	195	#2	15.6
Au	197	#2	2.2
Hg	202	#2	3.3

表7 采用S3方法清洗后的石英器皿金属离子含量

Tab.7 Metal ion content in quartz utensils cleaned by S3 method

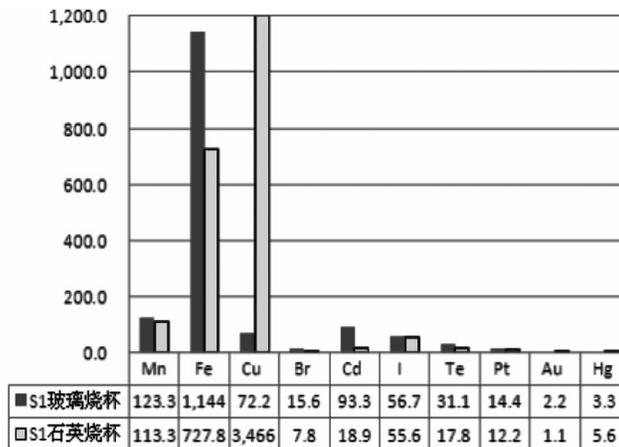
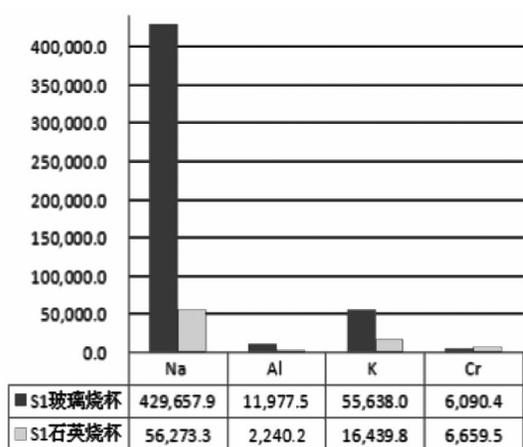
Element	Mass ISTD	Tune	CPS or Ratio
Na	23	#1	31740.7
Al	27	#1	1554.6
K	39	#1	3760.6
Cr	52	#1	62.2
Mn	55	#1	31.1
Fe	56	#1	887.8
Cu	63	#1	41.1
Br	79	#1	6.7
Cd	114	#2	482.2
I	127	#2	102.2
Te	130	#2	1464.6
Pt	195	#2	53.3
Au	197	#2	6.7
Hg	202	#2	25.6

从表5~表7可看出三种清洗方式仍然是S3优于S1,S1优于S2,与玻璃器皿结论一致。

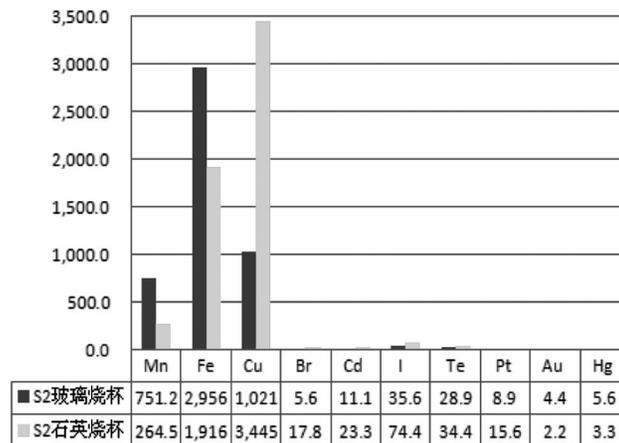
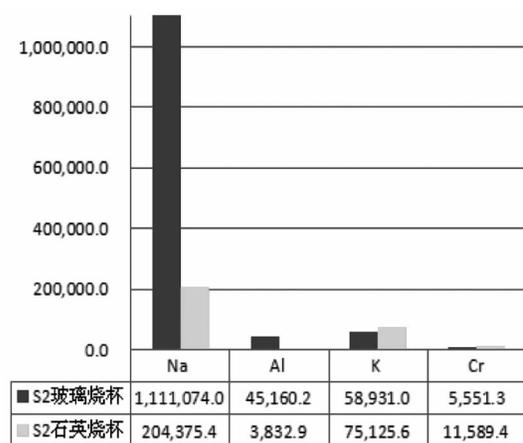
3.2 不同器皿材质对金属离子残留影响

实验过程中发现相同清洗方法下石英器皿金属离子残留低于玻璃器皿内的金属离子残留,分别对三种清洗方式下,石英与玻璃器皿内金属离子残留量进行了比对,结果如图1所示。

从图1可看出三种清洗方法下石英器皿内大部分金属离子残留低于玻璃器皿,S1、S2清洗方法下Cu元素残留玻璃低于石英、S3清洗方法下Te元素残留玻璃低于石英,怀疑与清洗方式以及Cu元素化合物活性有关,S3中Te残留对芯片性能影响较小,可忽略。



(a) S1方法



(b) S2方法

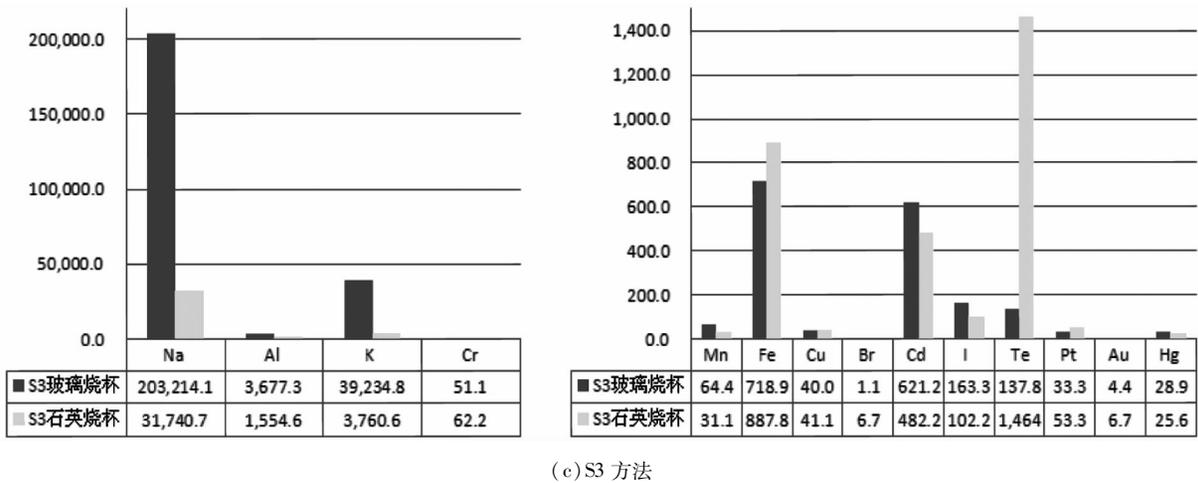


图1 相同清洗方式下不同器皿材质金属离子含量

Fig. 1 Metal ion content in different utensils under the same cleaning method

4 结论

通过 ICP - MS 对不同清洗方法下不同材质器皿内金属离子残留进行测试分析。最终测试结果表明不同清洗方法对金属离子残留有较大影响,王水清洗方式金属离子残留最少,这主要与去除机理以及所用溶液的酸性强弱有关;不同器皿材质对金属离子残留也有影响,石英器皿金属离子残留低于玻璃器皿。但即使使用王水清洗、石英器皿后,与去离子水本身相比仍有较多的金属离子残留,存在进一步提升的可能。

参考文献:

[1] 李陈鑫. 电感耦合等离子体质谱在半导体高纯材料分

析中的应用 [J]. 化学工程与装备, 2010, (1): 161 - 163.

[2] CHEN Xian. Cleaning technology in production of semiconductor integrated circuits [J]. Cleaning Technology, 2004, 2(7): 4 - 12. (in Chinese)

陈贤. 半导体集成电路生产中的洁净技术 [J]. 洗净技术, 2004, 2(7): 4 - 12.

[3] LIU Yuling, LI Weiwei, et al. Cleaning technology in microelectronics [J]. Cleaning Technology, 2003, 1(5): 15 - 19. (in Chinese)

刘玉岭, 李薇薇, 等. 微电子工艺中的清洁技术 [J]. 洗净技术, 2003, 1(5): 15 - 19.