

文章编号: 1001-5078 (2005) 11-0832-03

# ICP刻蚀 HgCdTe表面的微区 XPS分析

郭 靖<sup>1</sup>, 叶振华<sup>1</sup>, 胡晓宁<sup>1</sup>, 汤丁亮<sup>2</sup>, 王水菊<sup>2</sup>

(1. 上海技术物理研究所, 上海 200083; 2. 厦门大学分析测试中心, 福建 厦门 361005)

**摘 要:**文章将 ICP刻蚀技术应用于刻蚀 HgCdTe, 使用微区 X射线光电子光谱学 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 等表面分析技术研究了 ICP各工艺参数, 包括 ICP功率、气体成分与配比、腔体压力等对刻蚀表面形貌、刻蚀后表面成分、聚合物形成的影响。XPS分析结果发现, 使用光刻胶作掩模时, 刻蚀气体  $\text{CH}_4$  会与光刻胶发生反应, 生成物可能为  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 。如果腔体压力较高, 生成物不能及时被带走, 就会附着在样品表面上, 使样品表面发黑; 当腔体压力较低时, 生成物被及时带走, 则样品表面光亮, 无聚合物残留。光刻胶也会与  $\text{H}_2$  发生反应, 生成多种含 C 有机物。 $\text{SiO}_2$  作掩模时, 在一定的条件下,  $\text{CH}_4$  会与  $\text{SiO}_2$  或者真空硅脂发生反应, 生成聚脂薄膜。

**关键词:**刻蚀; HgCdTe; 光电子光谱学; 扫描电镜

**中图分类号:** TN305. 7; TN304. 2<sup>+</sup> 5 **文献标识码:** A

## XPS Analysis of the HgCdTe Surface Etched by ICP

GUO Jing<sup>1</sup>, YE Zhen-hua<sup>1</sup>, HU Xiao-ning<sup>1</sup>, TANG Ding-liang<sup>2</sup>, WANG Shui-ju<sup>2</sup>

(1. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200083, China;

2. Analysis and Test centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** ICP (Inductively Coupled Plasma) etching technique has been applied to HgCdTe providing significant benefits such as high uniformity, low damage and anisotropic profile, etc. We have studied the dependence of surface profile, post-etch composition, formation of polymer on the effect of ICP parameters (ICP power, gas ratio, chamber pressure) by using micro regional XPS and SEM (scanning electron microscopy). We have found that methane can react with photoresist (PR) which is used as mask, the product may be  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ . The product can't be pumped out if the chamber pressure is high, then it will be left on the sample surface forming so-called polymer. Otherwise if the chamber pressure is low, the product is pumped away the chamber in time, and there is no polymer on the surface.  $\text{H}_2$  can react with PR, and the products are several organic compounds with carbon. Under certain condition, methane can react with  $\text{SiO}_2$  or high vacuum grease, generating Mylar Polyester.

**Key words:** ICP; HgCdTe; XPS; SEM

### 1 引 言

ICP (Inductively Coupled Plasma) 刻蚀技术是制备第三代碲镉汞红外焦平面探测器的关键技术之一。它对于高密度深台面的形成、红外焦平面探测器的单元尺寸的减小、焦平面阵列规模的扩大, 以及红外探测器性能的提高都具有重要意义<sup>[1,2]</sup>。ICP 刻蚀技术克服了湿法腐蚀各向同性、均匀性差和传

统干法刻蚀损伤大的缺点, 因而在双色红外焦平面探测器的制备中受到广泛关注。在将 ICP 刻蚀技术应用于 HgCdTe 时有一些亟需解决的问题, 如聚合物的形成与去除等。本文通过 XPS、SEM 等方法研

作者简介: 郭 靖 (1979 - ), 女, 硕士研究生。

收稿日期: 2005-08-26

究了 IC P各工艺参数对刻蚀效果的影响,期望能进一步了解 IC P刻蚀工艺,并能够对工艺进行改进。

XPS是表面分析的重要手段。它最显著的特点不仅是能测定表面的组成元素,而且能确定各元素的化学状态。而且样品表面受辐照损伤小,它能检测除 H、He以外周期表中所有元素,且具有很高的绝对灵敏度。XPS实验过程大致如下:将制备好的样品引入样品室,用一束单色的 X射线激发。只要光子的能量  $h\nu$  大于样品中某原子轨道电子的结合能  $E_b$ ,便能将电子激发而离开,得到具有一定动能的光电子。根据光电子的动能可以得到该原子轨道电子的结合能,由结合能就可以得到元素的种类和它的化学状态。由于 X射线能量较高,所以得到的主要是来自原子的内层轨道的电子<sup>[3]</sup>。

### 2 实验

本研究中采用的是 OXFORD 公司 IC P增强型 RIE设备,型号为 Plasmalab 80Plus。XPS仪器采用了美国 PHI公司生产的 QUANTUM2000 SCANNING ESCA MICROPROBE光电子能谱仪。分析室本底真空度优于  $5 \times 10^{-8}$  Pa,激发源为单色 Al阳极靶,能量为 1458.6eV。X-ray束斑为 10 $\mu$ m,功率 2.5W。溅射条件为:能量 1kV的 [Ar<sup>+</sup>]离子溅射 1min,溅射面积为 2mm  $\times$  2mm。样品表面形貌用 SEM (TESCAN公司的 TS5136设备)检测。实验样品采用 MBE生长的 p型 HgCdTe,光刻胶或 SiO<sub>2</sub>作掩模,刻蚀气体为 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar。

XPS分析的样品,从样品制备到分析有较长的时间间隔,且这段时间内样品并未保存在真空中,因此样品表面 C、O沾污比较严重。为了得到准确的信息,我们在分析中采用 1kV [Ar<sup>+</sup>]离子溅射 1min后的数据。相同条件下溅射 Si表面,溅射后约去掉 2nm的 Si<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>经用 Si样品对溅射速率进行标定,可以判断在该溅射条件下 HgCdTe样品被溅射掉几纳米。所以可以认为溅射后的数据仍然是样品表面信息的反映<sup>[4]</sup>。微区 XPS分析 X射线的束斑为 10 $\mu$ m,进行实验时,将束斑辐射在 IC P刻蚀过的表面,因此得到的信息是刻蚀后 HgCdTe表面的信息。

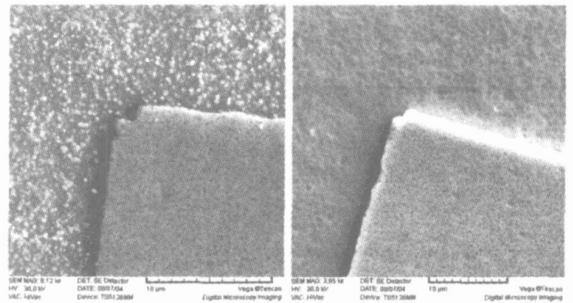
### 3 结果与讨论

#### 3.1 腔体压力对刻蚀表面残留物的影响

光刻胶做掩模,刻蚀气体为 CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Ar = 1 0 5 20,当腔体压力较高时 (10mTorr, 一注 1Torr = 133, 3224Pa),表面发黑,有沉积物形成;而在其它条件完全相同,当腔体压力较低时 (3mTorr),样品表面

光亮,刻蚀效果很好 (如图 1所示)。从 SEM图像可以看到,腔体压力较高时,刻蚀区域有残留物存在,而腔体压力较低时刻蚀区域没有残留物。

XPS分析表面发黑的样品 (图 1(a)),根据 C的结合能推断表面的沉积物可能为 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>)<sup>[5]</sup>。这时刻蚀气体中未含有 H<sub>2</sub>,因此推断 CH<sub>4</sub>能与光刻胶发生反应,生成 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>)。XPS分析表面光亮的样品 (图 1(b)),Cl<sub>1s</sub> O<sub>1s</sub>都没有明显谱峰,C、O原子含量百分比分别为 2.6%和小于 0.1%;而 Hg、Cd、Te原子含量百分比分别为 33.7%、16.9%和 46.7%,含量很高。因此判断该样品表面为 HgCdTe,而非聚合物。这两轮实验中除了腔体压力不同,其余条件完全相同,而刻蚀效果截然不同。由此可以看到,腔体压力对于刻蚀后聚合物的形成影响很大,腔体压力低,生成物被及时带走,刻蚀表面光亮;腔体压力高,生成物不能及时带走,就会附着在样品表面上。



(a)腔体压力 10mTorr时样品表面 (b)腔体压力 3mTorr时样品表面

图 1 腔体压力不同时样品表面状况的 SEM 图像

#### 3.2 H<sub>2</sub>与光刻胶反应对表面残留物的影响

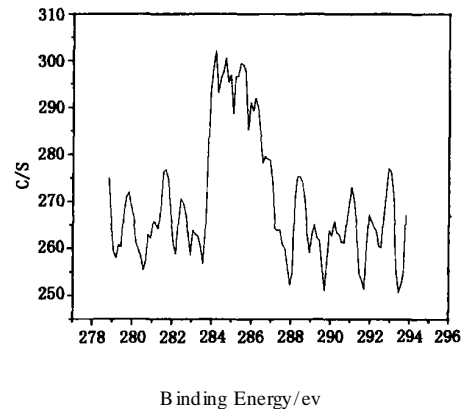


图 2 刻蚀气体中不含 CH<sub>4</sub>的样品表面 C<sub>1s</sub>的 XPS谱图

实验中,当刻蚀气体比例为 CH<sub>4</sub> H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Ar = 0 2 5 20,采用光刻胶做掩模时,这时没有 CH<sub>4</sub>参与反应,但是 C的含量很高。微区 XPS分析发现,C<sub>1s</sub>谱图多峰,如图 2所示,且通过 C的结合能可以看

到 C 以有机物的形式存在。SEM 观察形貌发现刻蚀区域有很多颗粒状残留物,如图 3 所示。在该刻蚀条件下,腔体中只有光刻胶和真空硅脂两种有机物(样品使用真空硅脂粘附在样品台上),因此推断表面 C 应为  $H_2$ ,与光刻胶或者真空硅脂反应所致。在下面的 run51 实验中,由结合能得到生成物为甲基硅脂和苯基硅脂,而此时 O 的含量很高。但在该轮实验中 XPS 谱图中,发现 O 的含量很低,可以推断本轮实验中表面的聚合物可能为  $H_2$ ,与光刻胶反应所致。

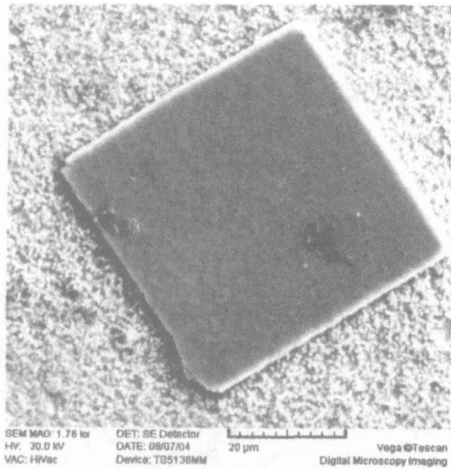


图 3 刻蚀气体中不含  $CH_4$  的样品表面的 SEM 图像

### 3.3 $CH_4$ 参与反应的残留物对表面影响

观察  $O_{1s}$  的 XPS 谱图(图 4),可以看到 run51 的 O 的含量很高,结合能为  $532.6 \sim 533.1$  eV,可能生成了甲基硅脂( $532.6$  eV)和苯基硅脂( $532.7$  eV)。<sup>[5]</sup>因为有机物中都含有 C,为了验证这一结论,再看该轮中 C 的结合能。观察  $C_{1s}$  的谱图,得到 C 的结合能为  $284.85$  eV<sup>[5]</sup>,与聚酯薄膜中 C-H 键中 C 的结合能完全吻合。

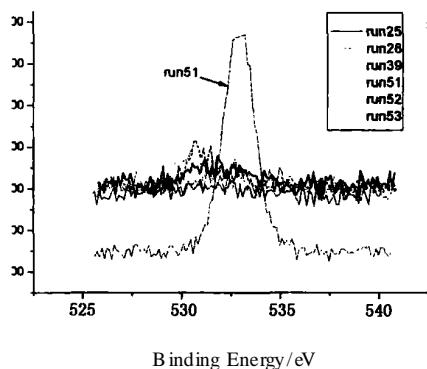


图 4 各轮实验中  $O_{1s}$  的 XPS 谱图

Run51 使用  $SiO_2$  做掩模,与其他各轮实验条件

不同的是,ICP 功率使用了  $500W$ ,在该条件下,可能  $SiO_2$  参与反应,生成的聚合物残留在表面上,而使得刻蚀效果不理想。在实验中样品使用真空硅脂粘附在样品台上,所以该轮实验中的有机物有可能是真空硅脂与  $CH_4$  反应生成,因此本结论有待进一步验证。

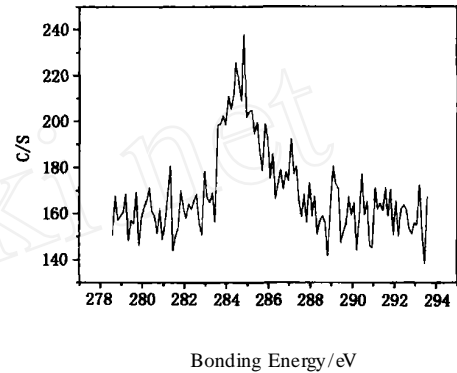


图 5  $C_{1s}$  的 XPS 谱图

## 4 小结

通过微区 XPS、SEM 分析 ICP 刻蚀的 HgCdTe 样品表面,我们发现不同刻蚀条件下刻蚀表面残留物并不相同,对不同残留物的产生原因进行了分析,得到了以下几个结论:

腔体压力对表面聚合物的残留有很大影响,当腔体压力为  $3mTorr$  时,生成的聚合物能够被及时抽出腔体,因此样品表面没有聚合物残留,腔体压力为  $10mTorr$  时,生成物不能及时排出腔体,会附着在样品表面。

$H_2$  能够与做掩模的光刻胶发生反应,生成多种含碳有机物,这有可能造成部分含碳有机物残留在样品表面,而使得样品表面有颗粒状残余。

由我们的实验,在特定的条件下, $CH_4$  会与  $SiO_2$  掩膜或者真空硅脂发生反应。

## 参考文献:

- [1] 叶振华. 集成 HgCdTe 双色探测芯片技术研究 [D]. 上海技术物理研究所博士论文, 2005.
- [2] E P G Smith, J K Gleason, L T Patten, et al Welkowsky, Inductively Coupled Plasma Etching of HgCdTe [J]. Journal of Electronic Materials, 2003, 32, (7): 816 - 820.
- [3] 陆家和, 陈长彦, 等. 表面分析技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1987: 213 - 225.
- [4] Jaehwa Kim, T S KOGA, H P Gillis, et al Low-Energy Electron-Enhanced Etching of HgCdTe, Journal of Electronic Materials [J]. 2003, 32 (7): 677 - 685.
- [5] John F Moulder, William F Stickle, Peter E Sobol, et al Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M].