

〈材料与器件〉

N₂对碲镉汞干法刻蚀诱导损伤的影响

龚晓丹, 韩福忠

(昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

摘要: 报道了碲镉汞(HgCdTe)干法刻蚀诱导损伤的相关研究。由于干法刻蚀过程中, 刻蚀剂主要采用CH₄/H₂, 其裂解产生的H容易扩散到材料内部引起材料的电学性质发生改变, 从而产生刻蚀诱导损伤。通过在刻蚀剂中引入一定量的N₂, 可以抑制H对材料电学性质的改变作用。

关键字: 碲镉汞; 干法刻蚀; 诱导损伤; N₂

中图分类号: TN305.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2015)04-0315-04

The Effect of N₂ for Dry Etching Induced Damage of HgCdTe

GONG Xiao-dan, HAN Fu-zhong

(Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: This article reports some researches of etch induced damage on HgCdTe. Since in the dry etching process, the main etchant is CH₄/H₂, the cleavage resulting H is easily diffused into the interior of the material to change the electrical properties of the material, which will cause the etching induced damage. By introducing a certain amount of N₂, which can suppress the change of the electrical properties of the material.

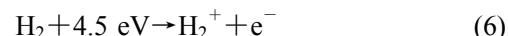
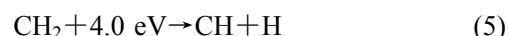
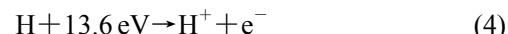
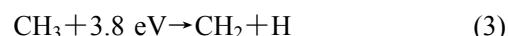
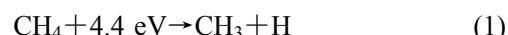
Key words: HgCdTe, dry etching, induced damage, N₂

0 引言

HgCdTe材料^[1-2]是由HgTe和CdTe混合而成的一种窄禁带半导体材料, HgTe和CdTe都是闪锌矿立方晶体结构, HgTe的晶格常数是6.46Å, CdTe的晶格常数为6.48Å, 它们能以任意配比形成连续固溶体(HgTe)_{1-x}(CdTe)_x, 通过改变x的值, Hg_{1-x}Cd_xTe材料的禁带宽度从-0.3 eV变到1.6 eV, 它所对应的吸收波长可以覆盖红外探测器的整个波段, HgCdTe材料发明以后就成为了一种制造红外探测器的首选材料, 但HgCdTe材料的损伤阈值很小, 其Hg-Te键很容易断裂产生游离态的Hg, 而HgCdTe材料中Hg填隙缺陷表现为n型本征掺杂, 而Hg空位缺陷表现为p型本征掺杂^[3]。

碲镉汞的刻蚀有干法刻蚀和湿法腐蚀两种, 但湿法腐蚀^[4]存在腐蚀速率不均匀、控制难度大、金属离子玷污较严重, 且是各向同性的刻蚀, 无法满足像元间距减小后的工艺需求, 因此普遍采用干法刻蚀, 由

于碲镉汞材料干法刻蚀过程中刻蚀剂主要采用CH₄/H₂, CH₄和H₂刻蚀碲镉汞的刻蚀机理都是先分解离化, 其反应方程式为^[3,5-6]:



这两种物质分解离化后都产生H, H离子(质子)体积小、质量轻、速度快, 其极可能对刻蚀诱导损伤有重要作用, 由于H具有很强的穿透能力和活性, 没有及时参与反应的H离子可能扩散进入碲镉汞材料内部与其他原子发生相互作用, 从而引起材料电学性质发生改变, 从而形成诱导损伤层^[7-10]。另外, 增加刻蚀剂中H₂的含量有利于刻蚀速率的提高, 但增加H₂的含量势必会引起等离子体中H离子的含量增多, 从而引起刻蚀诱导损伤。通过在刻蚀剂中引入N₂, 工

艺气体中 N_2 的作用主要是：①稳定和稀释等离子体，在一定程度上减少刻蚀离子的能量；② N_2 能改变刻蚀等离子体中 H 离子的能量。

本文研究包括：①不同的 H_2 浓度下的刻蚀诱导损伤情况；②引入 N_2 后的刻蚀诱导损伤情况。

1 实验

刻蚀设备采用的是法国公司的 ICP 等离子体刻蚀设备，ICP 等离子刻蚀设备有两个 RF 源，一个将射频线圈缠绕在柱状放电室的侧面，其作用是产生等离子体并控制等离子体的密度；另一个 RF 源置于样品盘下，用于控制到达样品表面的等离子体的能量。刻蚀过程中采用的等离子体^[11-12]是由放电产生的非平衡等离子体，这种等离子体的特点是不同种类的粒子具有不同的能量，即电子的温度很高，高能的电子引起非平衡化学反应生成大量的温度很低的离子和其他活性粒子团，由于 RF 源下电极为阴极，阴极对电子有排斥作用，因此高能电子无法到达样品表面，而由高能电子产生的等离子体，经过加速电场到达样品，从而实现刻蚀目的。

刻蚀实验样品采用 LPE (Liquid Phase Epitaxy) 技术生长的 Hg 空位掺杂的长波 p 型 $HgCdTe$ 材料。

实验过程为：材料划片→材料表面处理→光刻 1 (制作公用电极)→电极沉积 1→剥离光刻胶 1→测量基底 $I-V$ →光刻 2 (刻蚀图形)→刻蚀→去除光刻胶→光刻 3 (刻蚀区域制作金属电极)→电极沉积 2→剥离光刻胶 2→ $I-V$ 测试→焊金属焊盘→LBIC 测试。

研究表征方法主要包括：

台阶仪：台阶仪测试刻蚀深度，根据刻蚀深度与刻蚀时间，得到刻蚀速率。但只能检测深宽比不太大的刻蚀图形。

$I-V$ 特性测试：在同一样品上，在刻蚀区域和未刻蚀区域制作金属电极，通过测量对比未刻蚀区域-未刻蚀区域以及未刻蚀区域-刻蚀区域的 $I-V$ 曲线来判

表 1 不同 H_2 含量的条件下刻蚀前后霍尔测试结果

Table 1 The Hall test results before and after etching under the condition of different hydrogen contents

不同 H_2 含量/sccm	电阻率/($\Omega \cdot cm$)	N/P	浓度/(cm^{-3})	迁移率/(cm^2/Vs)
15	刻蚀前	3.2×10^{-1}	P	$7.71 \times 10^{+16}$
	刻蚀后	2.88×10^{-1}	P	$7.1 \times 10^{+16}$
30	刻蚀前	3.49×10^{-1}	P	$4.32 \times 10^{+16}$
	刻蚀后	1.59×10^{-1}	N	$1.87 \times 10^{+16}$
40	刻蚀前	2.25×10^{-1}	P	$7.21 \times 10^{+16}$
	刻蚀后	9.64×10^{-2}	N	$1.96 \times 10^{+16}$
	刻蚀前	8.93×10^{-2}	N	$5.22 \times 10^{+14}$
	刻蚀后	4.97×10^{-2}	N	$1.95 \times 10^{+15}$

断是否产生刻蚀诱导损伤。

霍尔测试：霍尔测试可以测量材料的载流子浓度、迁移率、电阻率以及霍尔系数等重要参数，这些参数是研究材料电学性质的关键因素。

电极采用多层金属组合而成的电极体系，从功能上将电极体系的金属层分为欧姆接触层、黏附层、阻挡层、导电层。电极采用 Cr-Au-Pt 电极，公用电极为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的正方形方块，刻蚀区域尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的正方形方块，刻蚀区域的电极大小为 $0.6\text{ cm} \times 0.6\text{ cm}$ 。

$I-V$ 测试电极图形如图 1 所示。

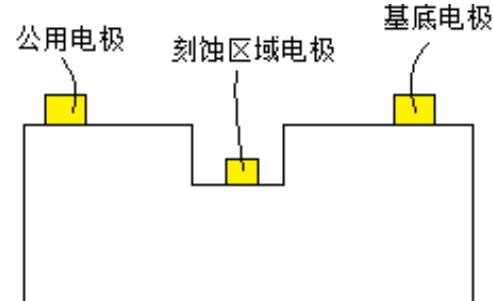


图 1 $I-V$ 测试电极图形

Fig.1 The electrode figure of $I-V$ test

2 结果与讨论

2.1 不同 H_2 剂量下的刻蚀诱导损伤研究

实验采用不存在刻蚀诱导损伤的功率条件，即 $RF=10\text{ W}$ 、 $LF=400\text{ W}$ ，分别选择 H_2 含量为 15 sccm 、 30 sccm 、 40 sccm 进行刻蚀实验。不同 H_2 含量的条件下刻蚀前后霍尔测试结果如表 1 所示。

由表 1 可知，采用 H_2 含量为 15 sccm 的刻蚀条件，刻蚀完成后载流子浓度略有降低，但其迁移率数量级增加约一个数量级，从霍尔测试结果可知其电阻率降低。图 2 表示 H_2 含量为 15 sccm 的刻蚀条件下，刻蚀前后的 $I-V$ 特性曲线，从图像上看，在该条件下，刻蚀前后 $I-V$ 为线性关系，但刻蚀后的电阻大于刻蚀前

的电阻, 这与霍尔测试结果电阻率降低相矛盾, 结合霍尔测试结果分析原因一方面可能是载流子浓度和迁移率的变化的共同作用引起材料的电阻降低; 另一方面, 在大剂量的 H_2 的刻蚀条件下, 由于 H 刻蚀 Hg 、 Te 、 Cd 的速率存在很大差异, 刻蚀过程中很容易产生表面富 Cd 现象, 从而使刻蚀后材料形成一定的寄生电阻, 这还需要进一步的实验验证。

而当 H_2 含量为 30 sccm 时, 已经出现反型现象, 刻蚀前后的 $I-V$ 曲线如图 3 所示, 其已经出现二极管特性, 说明刻蚀区域与未刻蚀区域之间存在 pn 结。图 4 表示 H_2 含量为 40 sccm 时, 刻蚀后的 $I-V$ 曲线, 其具有明显的二极管特性, 当 H_2 含量为 40 sccm 时, 刻蚀后霍尔测试表明其载流子浓度变化很小, 但 p 型碲镉汞已经反型成 n 型碲镉汞, 迁移率由刻蚀前的 $384\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 增大到 $3310\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

当 H_2 含量只有 15 sccm 时, 刻蚀并没有引起材料反型或者电学性质改变很大的现象, 但当 H_2 含量达到 30 sccm 时, p 型碲镉汞材料已经出现反型现象且在 H_2 含量为 40 sccm 时, n 型碲镉汞材料虽不反型, 但其电学性质变化十分明显, 分析原因可能是等离子体中含大量的 H 原子 (离子), 由于其体积小、质量轻, 具有很强的穿透能力和活性, 可能扩散到碲镉汞材料内部, 其相当于引入一个正电荷分布在晶格中心, 形成正电中心, 相当于 n 型掺杂, 当 n 型掺杂作用十分显著时, 使 p 型碲镉汞材料出现反型现象, 或者 n 型碲镉汞材料变成 n^+ , 从而引起材料电学性质改变^[6-7]。由于刻蚀引起的材料电学性质的这种改变对器件的影响十分显著: 一方面可能引起制作完成后的器件与设计的不符合, 可能使 p -on- n 器件变成 n -on- n ; 另一方面, 对于 n 型半导体, 当电子浓度达到 10^{16} cm^{-3} 时, 半导体开始出现简并现象^[13], 即费米能级 (E_F) 进入了导带, 从而使半导体导带以上的一定能带范围内的量子态被电子占据, 从而影响跃迁电子的吸收, 进而引起器件的设计波长与实际吸收波长不符合, 从而使制作的器件不达标。另外, n 型碲镉汞材料的迁移率应达到十万/万量级, 当载流子浓度很高时易引起载流子散射, 从而使迁移率降低。当 H_2 含量为 40 sccm 时, n 型碲镉汞材料刻蚀完成后的载流子浓度增加一个数量级而迁移率由刻蚀前的 $134000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 降低到 $64500\text{ cm}^2/\text{Vs}$, 其迁移率下降约一半, 可能原因是 H 离子在材料内部形成的正电中心, 在其周围形成一个库仑势场, 破坏了原来的周期性势场, 从而使载流子的运动方向发生改变, 使其散射概率增大, 从而引起材料的迁移率降低, 霍尔测试结果表明其电阻率也略有降低, 最后得到该条件下, 刻蚀完成后的电阻小于

刻蚀前的电阻, 该结果对应于刻蚀前后的 $I-V$ 测试结果, 但其没有反型。

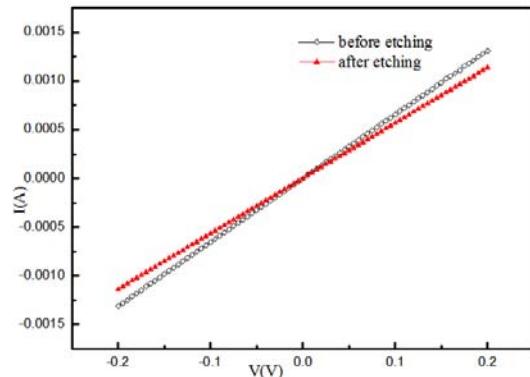


图 2 H_2 含量为 15 sccm 时, 刻蚀前后 $I-V$ 曲线

Fig.2 $I-V$ curves before and after etching when the content of H_2 is 15sccm

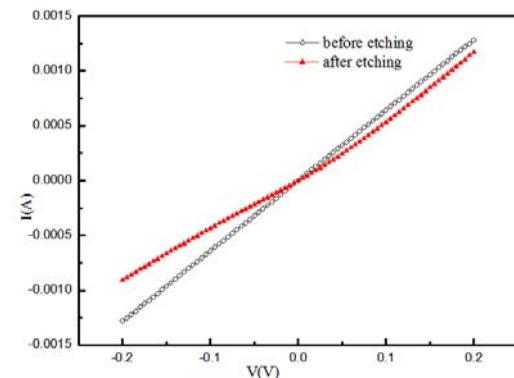


图 3 H_2 为 30 sccm 时, 刻蚀前后 $I-V$ 曲线

Fig.3 $I-V$ curves before and after etching when the content of H_2 is 30sccm

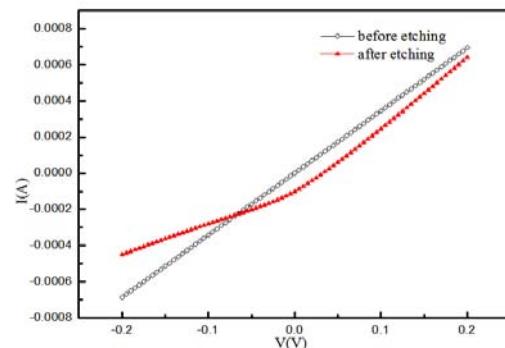


图 4 H_2 为 40 sccm 时, 刻蚀前后 $I-V$ 曲线

Fig.4 $I-V$ curves before and after etching when the content of H_2 is 40sccm

2.2 引入 N_2 后的刻蚀诱导损伤研究

本实验刻蚀条件采用 $RF=10\text{ W}$ 、 $LF=400\text{ W}$, $H_2=40(30)$ sccm 时, 引入不同剂量的 N_2 , N_2 含量分别采用 1 sccm、2 sccm、3 sccm、4 sccm、5 sccm。

当 H_2 含量为 40 sccm (30 sccm) 时, 引入 1 sccm、

3 sccm 以及 5 sccm N₂ 的刻蚀条件, 刻蚀完后的霍尔测试结果表明, 当 H₂ 含量为 30 sccm 时, 引入 1 sccm N₂ 的情况下刻蚀后, p 型碲镉汞材料反型, 当 N₂ 含量增加到 3 sccm 和 5 sccm 时, 反型现象消失。当 H₂ 含量为 30 sccm, N₂ 含量为 3 sccm 时, 其 I-V 曲线如图 5 所示, 刻蚀完成后 I-V 曲线, 并没有出现二极管的现象, 而是刻蚀前后均为线性关系, 说明在该条件下刻蚀完成后, 几乎不存在刻蚀诱导损伤。而刻蚀后的电阻大于刻蚀前的电阻, 对比图 3, 刻蚀完成后的变化规律一致, 这说明加入一定量的 N₂ 后, 即使在 30 sccm H₂ 的刻蚀条件下刻蚀, 刻蚀完成后的效果等同于 15 sccm H₂ 的刻蚀条件下刻蚀。

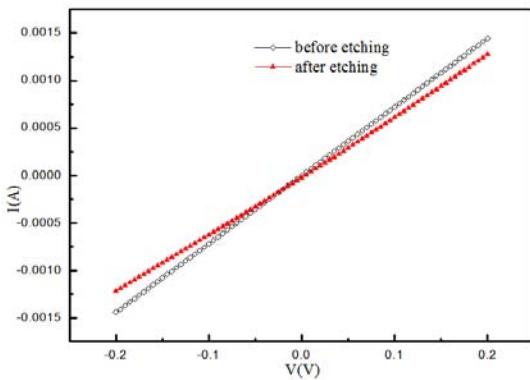


图 5 H₂ 含量为 30sccm, N₂ 含量为 3sccm 时, 刻蚀前后 I-V 曲线

Fig.5 I-V curves before and after etching when the content of H₂ is 30sccm and N₂ is 3sccm

当 H₂ 含量为 40 sccm 时, 在引入 1 sccm 和 3 sccm N₂ 的情况下刻蚀后, p 型碲镉汞材料仍存在反型的现象, 但当 N₂ 含量增加到 5 sccm 时, 这种反型现象消失。当 H₂ 含量为 40 sccm 时, 引入 3 sccm 和 5 sccm 的 N₂ 刻蚀后的 I-V 测试结果, 当 H₂ 含量为 40 sccm, N₂ 含量为 3 sccm 时, 其 I-V 曲线如图 6 所示, 从图像上看, 引入 3 sccm N₂ 的刻蚀条件, 刻蚀完成仍出现二极管的现象, 但相对于图 4, 其二极管特性有所减弱。而图 7 表示 H₂ 含量为 40 sccm, N₂ 含量为 5 sccm 时, 刻蚀完成后的 I-V 曲线, 没有出现二极管的现象, 且在 H₂ 含量为 40 sccm 时引入 5 sccm N₂ 的刻蚀条件下刻蚀完成后的霍尔测试结果表明, 载流子浓度由 $8.89 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增大到 $9.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 而迁移率略有下降, 电阻率有所降低, 而 I-V 测试结果表明刻蚀后材料的电阻略有增大。由于该条件下刻蚀后表面有残留物, 这可能会引起寄生电阻, 从而使材料的电阻增大。在刻蚀剂中引入 N₂ 能减弱甚至消除刻蚀过程中的 H 离子对材料的电学性质的影响。这是因为, 在刻蚀剂中引入一定的 N₂, N₂ 在等离子体中解离形成 N⁻ 以及受等离子体的作用由 N₂ 激活而成的 N₂^{*}, 在等离

子体中的 N⁻ 以及 N₂^{*} 能与等离子体中的 H 原子或者 H 离子结合, 形成可挥发的 NH₃ 或者 NH₄⁺, 从而使等离子体中的 H 含量降低, 达到减弱其对材料电学性质的影响。

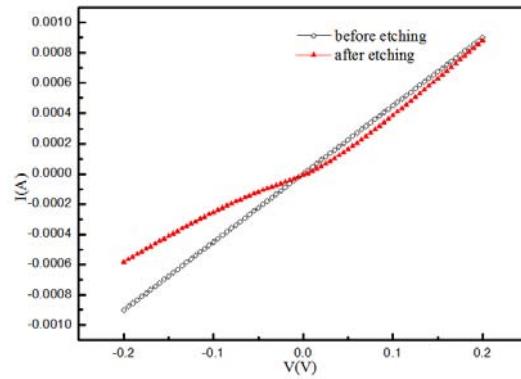


图 6 H₂ 含量为 40sccm, N₂ 含量为 3sccm 时, 刻蚀前后 I-V 曲线

Fig.6 I-V curves before and after etching when the content of H₂ is 40sccm and N₂ is 3sccm

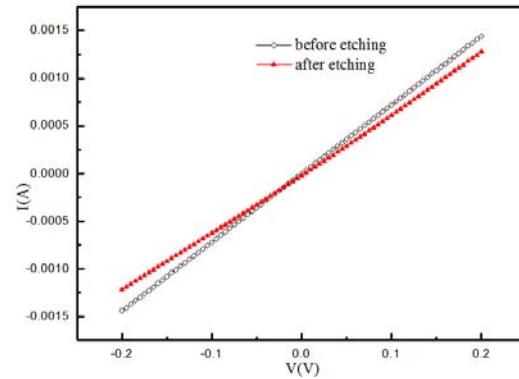


图 7 H₂ 含量为 40sccm, N₂ 含量为 5sccm 时, 刻蚀前后 I-V 曲线

Fig.7 I-V curves before and after etching when the content of H₂ is 40sccm and N₂ is 5sccm

虽然刻蚀剂中引入了 N₂, 能减少等离子体中的 H 离子, 从而减小刻蚀速率, 但其刻蚀速率仍比较理想, 因此, 引入一定量的 N₂ 不仅不会影响刻蚀速率, 在一定程度上能改善刻蚀对材料电学性质的影响。

3 结论

①对于 p 型碲镉汞材料, 刻蚀剂中一定量的 H₂ 能引起 p 型碲镉汞材料出现反型现象, 而对于 n 型碲镉汞材料, 刻蚀剂中一定量的 H₂ 能引起载流子浓度发生很大变化, 当载流子浓度达到使材料发生简并现象时, 将影响材料对光波的吸收, 从而使器件的设

(下转 322 页)

- [2] Jun Dai. Low temperature fabrication of VO_x thin films for uncooled IR detectors by direct current reactive magnetron sputtering method[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2008, **51**: 287-291.
- [3] Black S H. Advances in high rate uncooled detector fabrication at Raytheon[J]. *Proc. of SPIE*, 2010, **7660**: 76600X-1-76600X-12.
- [4] Chien J H. Progress in DRS production line for uncooled focal plane arrays[J]. *Proc. of SPIE*, 2004, **5406**: 483-490.
- [5] 雷述宇, 方辉, 刘俊, 等. 国产640×512非制冷氧化钒红外焦平面探测器的研制[J]. 红外技术, 2013, **35**(12): 759-763.
- [6] Cole B. High performance infrared detector arrays using thin film microstructures[J]. *IEEE*, 1995, **3416**: 653-656.
- [7] Kevin Robert Coffey. anocomposite semiconducting material with reduced resistivity: US 8228159 B1[P]. 2012-07-24.
- [8] Tanrikulu M Y. An uncooled infrared microbolometer array using surface micromachined MEMS technology[D]. Ankara: Middle East Technical University, 2007.
- [9] 唐晓红, 黄美东, 杜娟, 等. 氧分压对溅射氧化钒薄膜结构和透光性的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2014(6): 198-203.

(上接第 318 页)

计波长与实际波长存在差异。不论是对 p 型碲镉汞还是 n 型碲镉汞, 这些影响都将为器件的制作带来很大的麻烦。

②在刻蚀剂中引入一定量的 N_2 能缓解由于刻蚀剂中 H_2 含量的增多而引起的刻蚀诱导损伤, 从而缓解甚至消除由刻蚀过程引起的对材料电学性质的不良影响。

参考文献:

- [1] 褚君浩. 窄禁带半导体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 龚晓丹, 韩福忠. 碲镉汞干法刻蚀速率的微负载效应研究[J]. 红外技术, 2014, **36**(10): 832-835.
- [3] E. Laffosse, J. Baylet, J. P. Chamonal, et al. Inductively Coupled Plasma Etching of HgCdTe Using a CH₄-Based Mixture[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, **34**(6): 740-744.
- [4] 王忆锋, 唐利斌. 碲镉汞 pn 结制备技术的研究进展[J]. 红外技术, 2009, **31**(9): 497-503.
- [5] K. H. Sonag, T. H. Yoon, S. R. Hahn, et al. Change in Surface Characteristics of HgCdTe by Dry Etching[C]//*Proc. of SPIE*, 1998, **3436**: 77-83.
- [6] A. J. Stolz, J. D. Benson, P. J. Smith, et al. Morphology of Inductively Coupled Plasma Processed HgCdTe Surfaces[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, **37**(9): 1225-1230.
- [7] 何力, 杨定江, 倪国强. 先进焦平面技术导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [8] 叶振华, 郭靖, 胡晓宁, 等. HgCdTe 焦平面探测阵列干法技术的刻蚀速率研究[J]. 激光与红外, 2005, **35**(11): 829-831.
- [9] 叶振华. 集成 HgCdTe 双色探测芯片技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理所, 2005.
- [10] 周文洪. 碲镉汞微台面干法隔离的 ICP 技术研究[D]. 上海: 中国科学院上海技术物理所, 2009.
- [11] 戴忠玲, 毛明, 王友年. 等离子体刻蚀工艺的物理基础[J]. 物理学与高新技术, 2006, **35**(8): 393-398.
- [12] 张琨, 岳远斌, 李彤, 等. 感应耦合等离子体刻蚀在聚合物光波导制作中的应用 [J]. 中国光学, 2012, **5**(1): 64-70.
- [13] 王俊. 碲镉汞红外探测器光电响应特性的机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.