

文章编号: 1672-8785(2023)12-0015-09

InSb 晶片表面有机物沾污清洗的 分子动力学研究

马腾达¹ 冯晓宇¹ 宁 提¹ 王 慧¹ 李浩冉¹
徐 港¹ 檀柏梅² 李兰兰²

(1. 华北光电技术研究所, 北京 100015;

2. 河北工业大学, 天津 300000)

摘 要: 清洗是混成式探测器芯片器件制造过程中的一道关键工序。探测器芯片表面所吸附的有机物沾污是清洗的主要目标。使用第一性原理与分子动力学相结合的方法研究了丙酮、乙酸乙酯对 InSb 晶面有机物沾污(主要成分为 502)的清洗机理。第一性原理计算结果表明, 丙酮与乙酸乙酯的分子反应活性位点均离域在杂原子上, 两者可通过杂原子对吸附在 InSb 表面的 502 解吸附以达到清洗的目的。分子动力学模拟结果表明, 乙酸乙酯可以促进丙酮分子在 502 膜层中的扩散能力, 以此加强丙酮对 502 的去除作用。

关键词: InSb; 清洗; 混成式芯片; 第一性原理; 分子动力学

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2023.12.003

Molecular Dynamics Study of Organic Contamination Cleaning on InSb Surface

MA Teng-da¹, FENG Xiao-yu¹, NING Ti¹, WANG Hui¹, LI Hao-ran¹,
XU Gang¹, TAN Bai-mei², LI Lan-lan²

(1. North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China;

2. Hebei University of Technology, Tianjin 300000, China)

Abstract: Cleaning is a key process in the manufacturing process of hybrid detector chip devices. The organic contamination adsorbed on the surface of the detector chip is the main target of cleaning. The cleaning mechanism of organic contaminations (mainly composed of 502) on the InSb surface by acetone and ethyl acetate was studied using a combination of first principle and molecular dynamics. The first principles calculation results indicate that the molecular reaction active sites of acetone and ethyl acetate are both delocalized on heteroatoms, and both can achieve the purpose of cleaning by desorbing 502 adsorbed on the InSb surface through heteroatoms. The molecular dynamics simulation results indicate that ethyl acetate can promote the diffusion ability of acetone molecules in the 502 film layer, thereby enhancing the removal effect of acetone on 502.

Key words: InSb; cleaning; hybrid detector chip; first principle theory; molecular dynamics

收稿日期: 2023-07-18

作者简介: 马腾达(1995-), 男, 山西临汾人, 博士, 主要从事化学机械平坦化、红外器件及材料、分子模拟及仿真领域的研究。E-mail: 1498695847@qq.com

0 引言

铟化锡(InSb)是一种 III-VI 族窄禁带半导体材料,具有优异的电子迁移率及窄禁带等特性,所以被广泛应用于大面阵红外焦平面探测器和霍尔器件的制造工艺中^[1-3]。近年来,铟化锡基红外探测器的发展方向以像元数的增加和线宽的减小为主。因此,人们对铟化锡晶片的表面质量要求越来越高,尤其对铟化锡晶片抛光后的表面质量要求更严格。影响铟化锡抛光片质量的主要因素包含磨料/铟化锡粉末颗粒残留、有机物沾污、自然氧化层以及表面粗糙度等。这些因素降低了器件的可靠性、稳定性和成品率^[4-7]。所以抛光后铟化锡晶片的表面清洗工艺成为其生产过程中不可或缺的一步。

在铟化锡晶片的生产过程中,由于晶片的厚度、形状和尺寸的限制,通常需在抛光工艺前引入粘接工艺。这不可避免地会在铟化锡表面上形成有机物沾污^[8],其主要成分为石蜡和 α -氰基丙烯酸乙酯(502)等有机物。一般情况下,晶片表面的有机物沾污直接关系到下一工序的几何特征和电特性,且有机物覆盖在晶片表面有可能使清洗液无法快速渗透,从而降低清洗效果^[9-11]。

近年来,有关铟化锡表面清洗工艺的报道以实验表征为主。赵超等人^[12]提出了一种超声清洗 InSb 晶片的方法,并对清洗后的晶片表面形貌与有机物残留进行了测试。结果表明,清洗液中的 NH_4OH 与 H_2O_2 成分可有效降低 InSb 晶片表面的 C 元素含量,清洗效果较好。翟树礼^[13]对铟化锡表面的腐蚀和清洗方法进行了俄歇评价。为避免 InSb 晶片表面的 C 杂质对腐蚀工艺产生不必要的影响,他分别使用丙酮(Acetone, ACE)、三氯乙烯等试剂对 InSb 晶片进行了清洗。上述作者均未对 InSb 表面有机物沾污的去除机理进行深入阐释。

在 InSb 清洗方面,研究人员主要利用表面形态学、光谱学等实验表征手段研究有机物在 InSb 表面的吸附和解吸特性。这些方法无

法从微观层面解释有机物的吸附和解吸机理^[14-16]。因此,从原子层面阐释清洗液对 InSb 晶片表面有机物沾污的去除机理是有必要的。本文使用量子化学计算方法探究了工业常用清洗液(主要成分为丙酮、乙酸乙酯(CHO))的分子结构与清洗效率的构效关系,并借助分子动力学研究了其在 InSb 表面的扩散与解吸附等机理。

1 计算与模拟

1.1 量子化学计算

每次计算前,使用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对丙酮、乙酸乙酯及 502(主要成分为 α -氰基丙烯酸乙酯)的分子结构进行能量最小优化。以 6-311++G(d,p)为基组,引入溶剂效应,采用 B3LYP 泛函计算分子的量化参数,然后对其分子的最高已占有分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)及最低未占有分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)进行可视化,并对分子的 Fukui 函数进行计算。有机物分子构型的频率振动值均为正值,无虚频,表明所计算分子的最终构型均为处于基态能量的最优解。

1.2 分子动力学模拟

利用 Material Studio 中的 Forcite 模块并通过基于 Universal 力场的经典分子动力学对丙酮、乙酸乙酯分子在 InSb(111)表面的动态扩散行为进行评估。模型分为三部分:采用 5×5 的 InSb(111)表面作为基底,并在其上方建立 20 Å 的真空层,以避免邻层的相互作用对模拟结果的影响。溶质/溶剂模型根据实际建模需求构建。

分子动力学模拟过程中,基底的最上层 InSb 原子保持松弛,保证其物理化学意义上的自由反应,固定下层原子的空间属性。利用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)中的广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)泛函研究了丙酮、乙酸乙酯分子与 InSb 表面的相互作用;采用 Monkhorst-Pack 方法生成 6

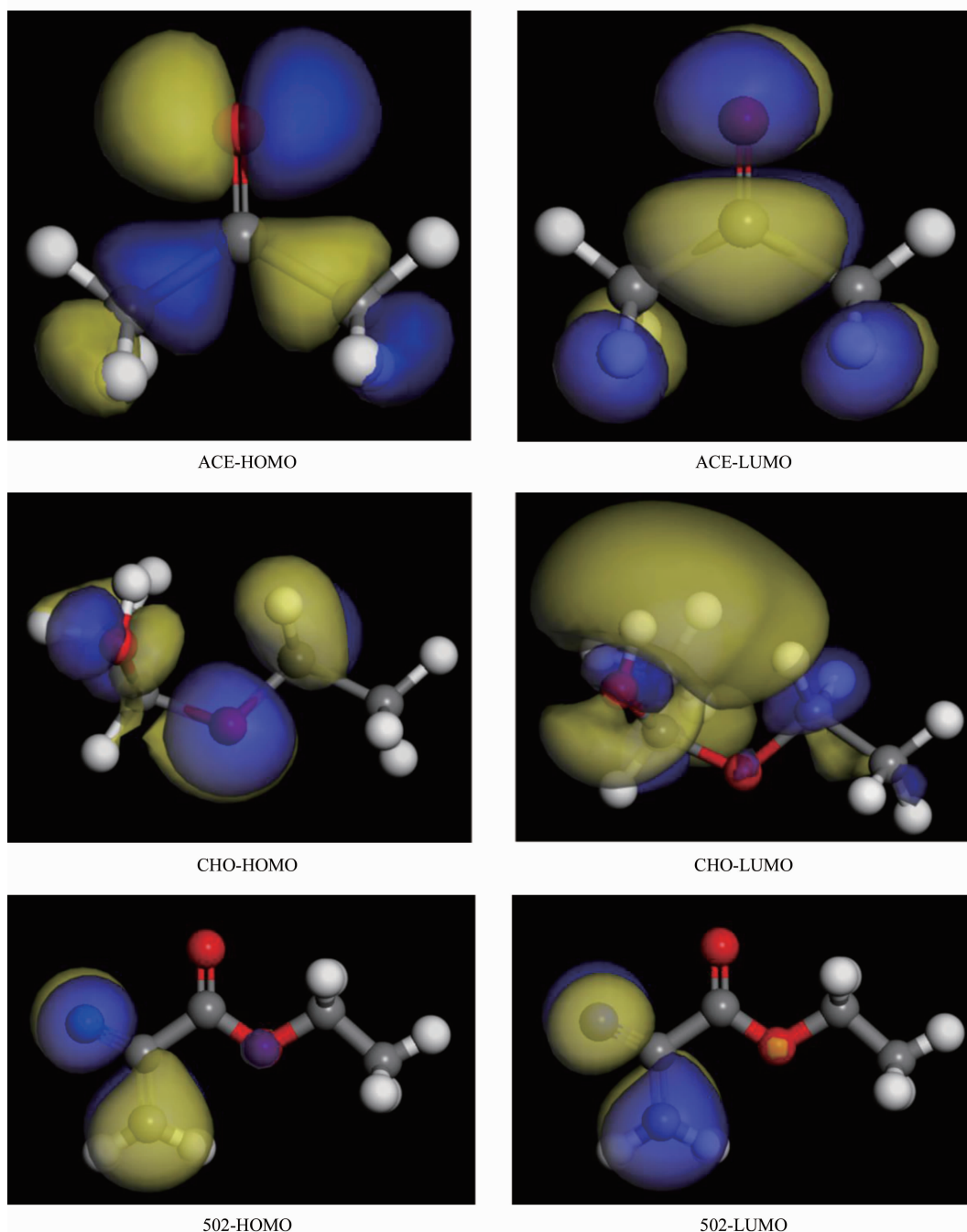


图 1 三种分子的 HOMO 与 LUMO 轨道能量图

$\times 6 \times 1$ 的 k-point; 收敛能量、梯度和位移标准分别为 1×10^{-5} Ha、 2×10^{-3} Ha/Å 和 5×10^{-3} Å。模拟时长为 1000 ps, 时间步长为 1 fs。采用 NVT 系综(Nose-Hoover 恒温器)控制模型的温度和压力参数, 利用 Ewald 方法计算静电相互作用力, 并基于原子计算范德华力。

1.3 自由体积分数计算

在模拟盒中放置一定比例的 ACE 和

CHO, 其总数固定为 20 个, 再放入 100 个 502 以模拟芯片表面胶水残留环境。采用 Forcite 模块对模型进行优化和运算。环境温度为 298 K, 模拟压力 1 MPa。采用 Universal 力场并将截断半径设置为 1.25 nm。以 502 为探针对自由体积分数(Fractional Free Volume, FFV)值进行测试。根据体系的温度、压力及能量稳定度判断体系的平衡性。

1.4 扩散模型模拟

模拟参数同 1.2 节。在 InSb(111)上方建立 20 Å 的真空层,以保证分子有足够的位移空间。在真空层中放置 20 个经能量最小化的 502,并分别引入 ACE、CHO 和 ACE/CHO 的混合质(分子数量均为 1 个)。

2 结果与讨论

2.1 ACE、CHO 与 502 的反应活性位点分析

根据分子前线轨道理论, HOMO 代表分子提供电子的能力,而 LUMO 可以表示分子接受电子的能力^[17]。化学反应过程中,两个分子之间的相互作用仅发生在前线轨道。因此,分子的活性更多体现在分子的前线轨道中, HOMO 与 LUMO 的轨道分布及能量值体现了分子的整体反应活性^[18]。

图 1 显示了 ACE、CHO 和 502 的 HOMO 与 LUMO 等值面图。可以看出, ACE 的 HOMO 与 LUMO 轨道分布在整个分子结构上,表明分子整体具有较大的反应活性。CHO 的 HOMO 与 LUMO 轨道主要离域在以氧元素为核心的官能团上,而 CHO 分子中含有两个氧

原子,说明 CHO 分子将大概率以平行形式吸附在基底分子上。此外, 502 的 HOMO 与 LUMO 轨道则集中在以氮元素为中心的官能团上,说明 502 与 InSb 基底的吸附主要依靠 N 原子的化学吸附作用。

Fukui 函数值可用于对分子中各原子的活性及得失电子能力的大小进行量化,是细化吸附质分子的局部反应位点的重要参数^[19]。 $f_i(r)^-$ 和 $f_i(r)^+$ 分别是亲电和亲核 Fukui 指数。前者可表征原子失去电子的能力;数值越大,说明该原子失电子的能力越强。后者可表征原子接受电子的能力;数值越大,说明该原子接受电子的能力越强。

从表 1 中可以看出, 502 中 C(6)与 N(7)两个原子的 $f_i(r)^-$ 、 $f_i(r)^+$ 值均较大。这说明 C(6)与 N(7)在 502 中既是亲电活性中心又是亲核活性中心,具体取决于与其吸附原子的电子性质。同理, ACE 的亲电和亲核中心为 O(2)原子; CHO 分子中 O(4)相对于 O(1)具有更强的失电子能力,而 O(1)原子则具有一定的亲核和亲电属性。

表 1 三种分子中杂原子的 Fukui 指数计算值

	原子	$f_i(r)^-$	$f_i(r)^+$	$f_i(r)^0$
502	C(1)	-0.008	0.036	0.014
	C(2)	0.036	0.034	0.035
	O(3)	-0.006	-0.002	-0.004
	C(4)	-0.026	-0.024	-0.025
	C(5)	-0.013	-0.009	-0.011
	C(6)	0.277	0.242	0.26
	N(7)	0.314	0.271	0.293
	O(8)	0.073	0.08	0.076
ACE	C(1)	0.05	0.24	0.145
	O(2)	0.393	0.248	0.32
	C(3)	-0.007	-0.055	-0.031
	C(4)	-0.007	-0.055	-0.031
CHO	O(1)	0.092	-0.117	-0.013
	C(2)	-0.027	-0.097	-0.062
	C(3)	-0.038	-0.082	-0.06
	O(4)	0.328	0.035	0.182
	C(5)	-0.091	-0.117	-0.104
	C(6)	-0.032	-0.013	-0.023

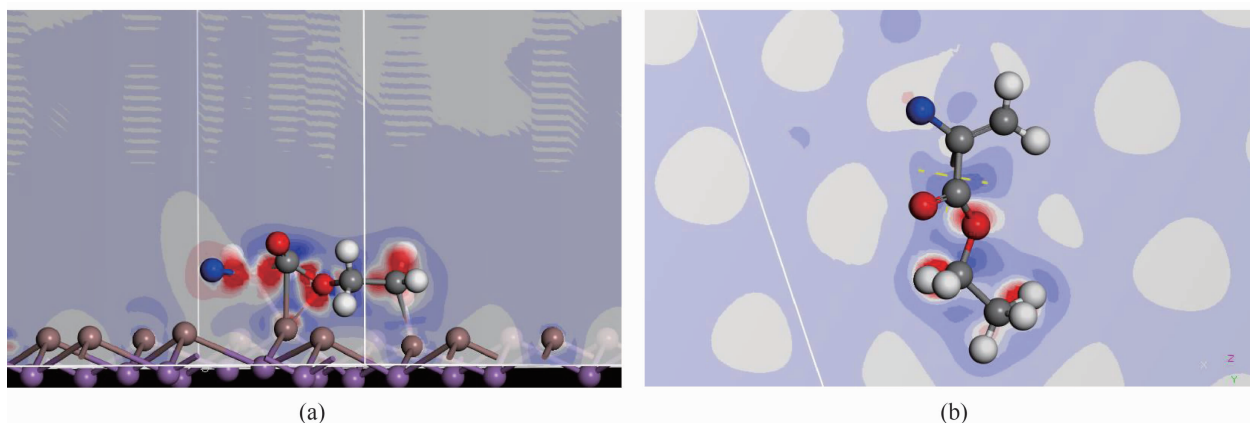


图 2 502 在 InSb(111) 表面的稳定平行吸附构型: (a) 侧视图; (b) 俯视图

2.2 502 在 InSb(111) 表面的差分电荷密度

为了进一步研究 502 与 InSb 衬底吸附过程中的电子转移现象与共价键形成类型, 评估了 502 吸附于 InSb 表面时的差分电荷密度。通过对体系的总电荷密度与每个原子的电荷密度进行差值运算, 计算了其二次差分电荷密度 $\Delta\rho$ 分布。 $\Delta\rho$ 的表达式为^[20]

$$\Delta\rho = \rho_{mol/surf} - (\rho_{mol} + \rho_{surf}) \quad (1)$$

式中, $\rho_{mol/surf}$ 为模型系统的总电荷密度, ρ_{mol} 为吸附质的电荷密度, ρ_{surf} 为吸附基底的电荷密度。

差分电荷密度的可视化图可以清晰地反映电子转移与成键过程。图 2 显示了 502 在 InSb 表面吸附的能量最小化平行吸附构型。其中, 红色区域代表电荷密度富集, 而蓝色区域反映电荷密度的降低。可以看出, 成键后 502 周围的电子云分布在 O 原子、N 原子和 In 原子之间(忽略分子内电子交换现象), 两者具有较强的电子云重叠。这说明吸附过程中 502 中的 O 原子、N 原子与基底表面的 In 原子产生了强相互作用, 具有极大的成键概率。

2.3 ACE、CHO 对 502 在 InSb(111) 表面吸附力的影响

有机胶水与金属表面的结合强度是衡量胶水粘附性能的重要指标, 而结合能是反映其结合强度的一个重要参数。通过对比 ACE、CHO 引入前后 502 与 InSb 表面的吸附能, 可以精确地反映出 ACE 与 CHO 对 502 的解吸附

作用。吸附能的计算式为^[20]

$$E_a = -E_i = -[E_t - (E_o + E_s)] \quad (2)$$

式中, E_a 为有机物分子在 InSb 表面的吸附能; E_i 为相互作用能, 它是吸附能的负值; E_t 为整个模拟体系的总能量; E_o 为发生吸附行为前有机物分子的能量; E_s 为 InSb 表面的能量。

图 3 显示了经 1000 ps 分子动力学模拟后不同溶质分子在 InSb(111) 表面的稳定吸附构型。其中, 图 3(a)~图 3(d) 中的溶质分子分别为 502, 502 与 ACE, 502 与 CHO, 502、ACE、CHO 三种物质的混合质。模拟后 502 与 InSb 基底的吸附能计算值列于表 2 中。可以看出, 单个 502 与基底的吸附能的绝对值为 361.5 kcal/mol; 在引入 ACE、CHO 或 ACE/CHO 的混合质后, 吸附能的绝对值分别降至 210.95 kcal/mol、178.1 kcal/mol 和 175.5 kcal/mol。这说明清洗剂分子可以弱化 502 与 InSb 之间的吸附力, 且 ACE/CHO 的混合质对其吸附力的影响最大, 即解吸附能力最强。

2.4 ACE、CHO 在 502 膜层中的穿透能力

清洗剂在有机物分子层中的穿透能力对去除器件表面的沾污残留起到至关重要的作用。FFV 常用来描述工业缓蚀剂分子膜层的致密程度。空洞数量越少, 说明缓蚀层的致密程度越高, 腐蚀介质穿过缓蚀膜的概率就越低。本文中, FFV 值可反映 ACE 与 CHO 两种清洗剂分子在 502 膜层中的穿透能力, 其计算公式为^[21]

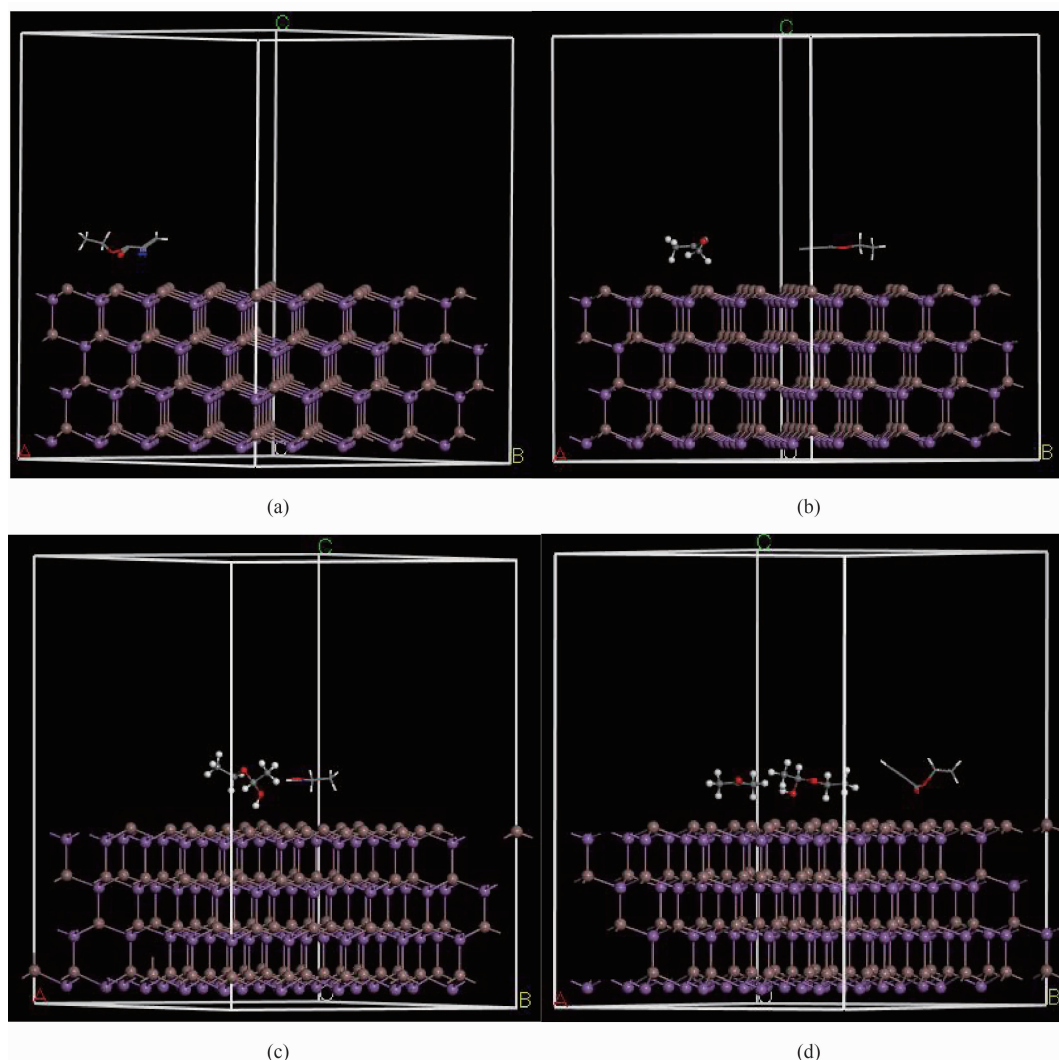


图 3 不同分子在 InSb(111)表面的吸附构型(1000 ps 模拟后)

表 2 不同溶剂体系中 502 与 InSb(111)基底的吸附能计算值(单位: kcal/mol)

溶剂	E_t	E_o	E_s	E_i	E_a
502	1631	39	1230.5	361.5	-361.5
502+ACE	1483.1	41.6	1230.5	210.95	-210.95
502+CHO	1464.9	56.3	1230.5	178.1	-178.1
502+ACE+CHO	1464.9	58.9	1230.5	175.5	-175.5

$$FFV = \frac{V_f}{V_f + V_o} \quad (3)$$

式中, N_a 代表扩散分子的数量, $R_i(0)$ 和 $R_i(t)$ 分别为物质在时间 0 和 t 的位置。此外, 模拟盒的体积为 V_f , 502 的体积为 V_o 。

将 ACE 与 CHO 分别以摩尔比 10:10、0:20和 20:0 混合, 得到溶剂 AC11、AC020 和

AC200。图 4 显示了 AC11、AC120 和 AC201 三种溶剂膜层的模拟计算结果。其中, 蓝色区域代表自由体积, 相应的 FFV 值列于表 3 中。结果表明, ACE 相对于 CHO 具有小分子体积的优势, 使 ACE 在 502 膜层中的位移变得更加容易, 即 ACE 穿过 502 膜层的概率更大。

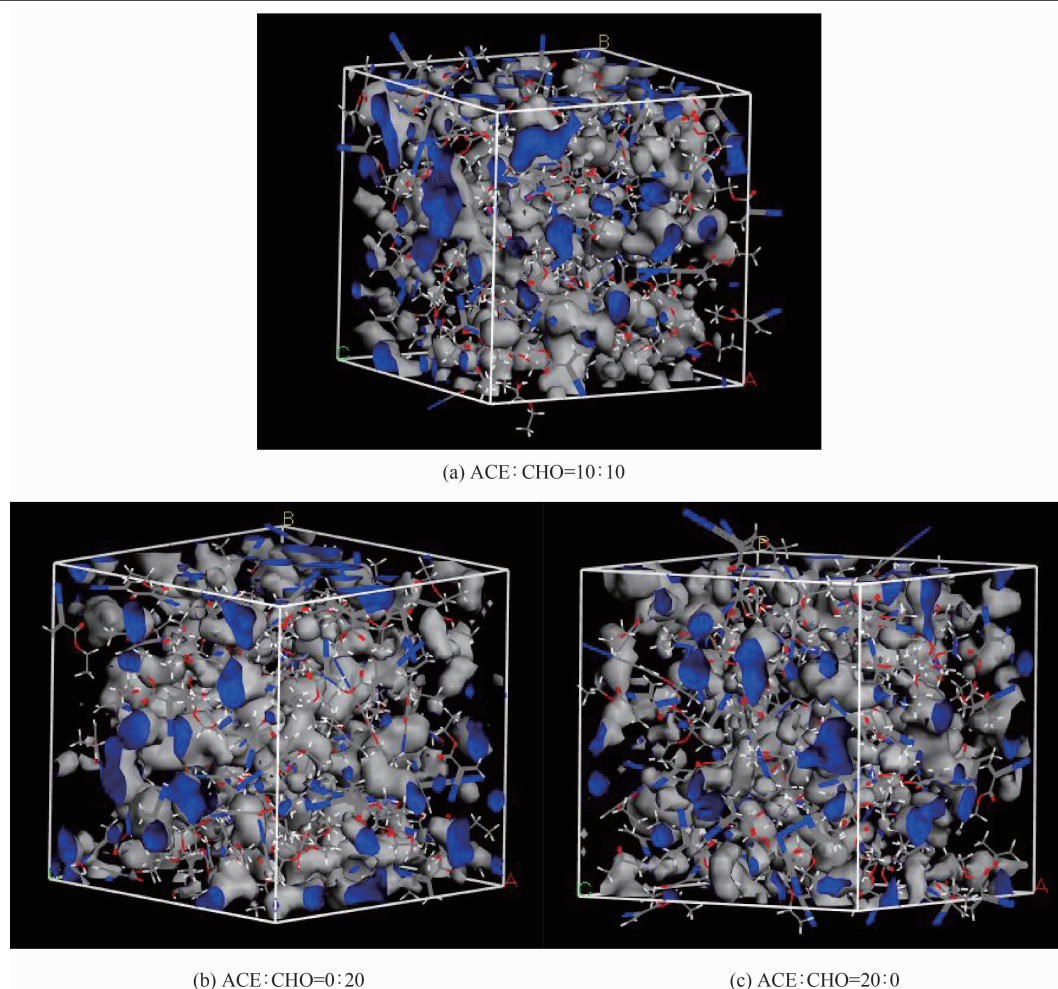


图 4 以 502 为探针的三种模型的自由体积分布

表 3 ACE 与 CHO 在 502 体系中的 FFV 模拟结果

溶剂	$V_o/\text{\AA}^3$	$V_f/\text{\AA}^3$	FFV/%
ACE:CHO=10:10	18384.21	2890.02	13.6
ACE:CHO=0:20	18781.30	3121.44	14.2
ACE:CHO=20:0	18156.44	2735.37	13.1

2.5 ACE、CHO 在 502 膜层中的扩散能力

ACE 与 CHO 分子在 502 膜层中的扩散能力可以更好地反映其对 502 残留层的去除能力。模拟体系的运行过程中, 由于分子的热运动及相互作用力的影响, 体系中的各分子和原子是不断产生位移的。位移的距离程度可由均方位移 (Mean Square Displacement, MSD) 描述^[22]:

$$MSD = \langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \rangle \quad (4)$$

式中, $R_i(t)$ 和 $R_i(0)$ 分别代表第 i 个分子或粒子在 t 及 0 时刻的位置。

图 5 显示了 ACE、CHO 两种分子在不同模拟环境中呈现出的不同动力学运动过程。图 5(a) 中溶质分子仅为 ACE, 图 5(b) 中溶质分子仅为 CHO, 图 5(c) 中溶质分子为 ACE 与 CHO 的混合质。多种溶质环境下 ACE、CHO 在 502 膜层中的 MSD 曲线如图 6 所示。当 ACE 与 CHO 以 1:1 的比例混合时, ACE 分子在 502 膜层中的 MSD 曲线振荡较大, 而在模型中仅引入 ACE 分子时, 其 MSD 曲线坡度较缓, 说明混合溶剂中 CHO 分子可对 ACE 在 502 膜层中的扩散起到促进作用。此外, 当溶

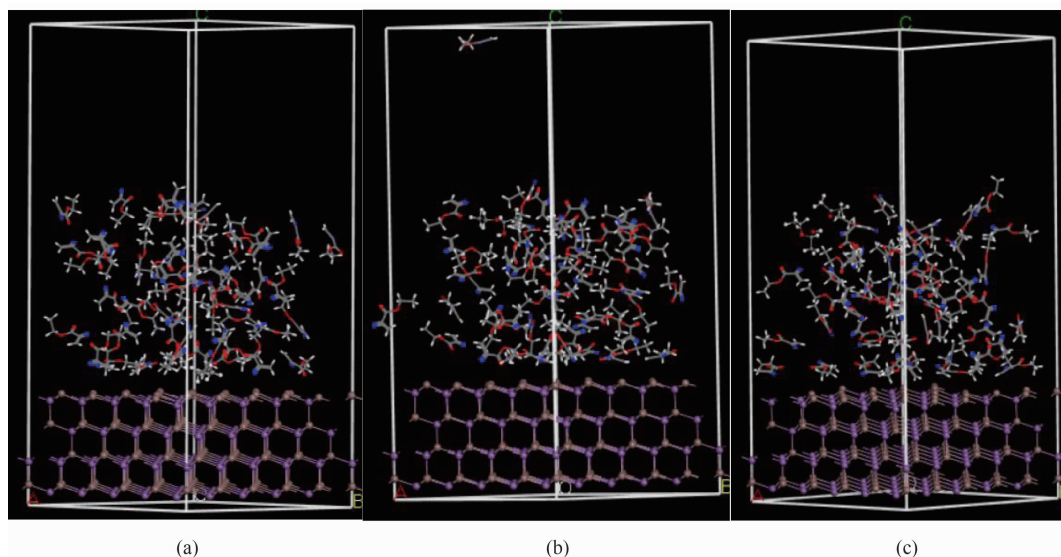


图 5 ACE、CHO 两种分子在 502 膜层中的扩散模拟：(a)ACE；(b)CHO；(c)CHO:ACE=1:1

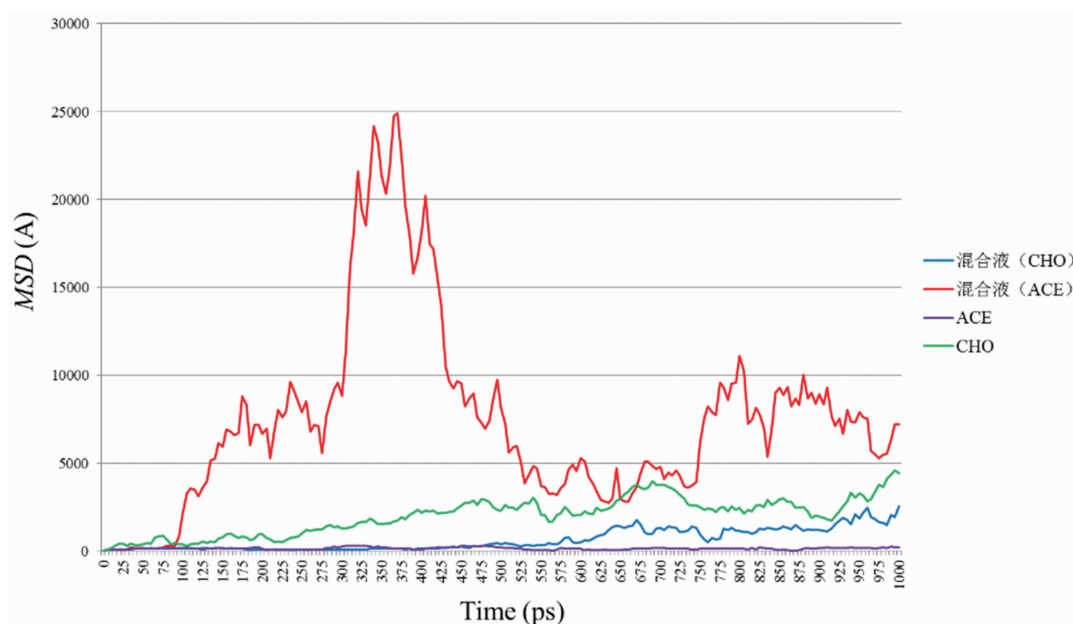


图 6 多种溶质环境下 ACE 和 CHO 在 502 膜层中的 MSD 曲线

剂中仅含 ACE 或 CHO 时，相应的 MSD 曲线坡度均较缓，说明两种分子单独存在时扩散能力较弱。

3 结束语

本文旨在深入理解清洗剂对 InSb 表面有机物沾污的去除机理。基于第一性原理计算了 ACE、CHO 与 502 三种有机分子的反应活性位点。结果表明，三种分子的亲核或亲电活性中心均位于其分子中的杂原子周围。使用分子动力学手段计算了 ACE、CHO 引入前后 502

与 InSb 基底的吸附能。结果表明，ACE、CHO 均可削弱 502 在 InSb 表面的粘附力，进而达到清洗效果。同时，研究了 502 在 InSb (111) 表面的吸附模式。结果表明，502 主要依赖其 N 原子与 In 原子的强作用力而吸附于 InSb 基底。此外，通过扩散模型评估了 ACE、CHO 及其混合质在 502 膜层中的扩散能力。结果表明，CHO 可促进 ACE 在 502 膜层中的扩散能力，进而达到更好的清洗效果。这些结论对于优化 InSb 红外探测器芯片的清洗剂成

分具有重要的指导意义。未来将继续研究分子模拟手段在红外探测器芯片上的应用。

参考文献

- [1] 柏伟, 赵超, 刘铭. 铟化镉晶体材料的发展及应用 [J]. *人工晶体学报*, 2020, **49**(12): 14.
- [2] 李晓霞. InSb 薄膜的制备及其在光电探测器中的应用 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2020.
- [3] 钱银银. 铟化镉孪晶超格子纳米线的液相控制制备、生长机理及性质研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [4] 赵建忠. InSb 焦平面探测器的发展现状与趋势 [J]. *红外技术*, 2016, **38**(11): 905-913.
- [5] 肖钰, 李家发, 王淑艳, 等. 铟化镉焦平面器件背面减薄后的表面处理方法研究 [J]. *红外*, 2020, **41**(6): 7-11.
- [6] 张伟婷, 宁提, 李忠贺, 等. 基于可靠性试验的 InSb 红外探测器失效机理研究 [J]. *红外*, 2022, **43**(7): 15-20.
- [7] 周静, 郝瑞亭, 潘新昌, 等. 高工作温度铟化物红外探测器研究进展 [J]. *激光与红外*, 2022, **52**(8): 1119-1127.
- [8] 宋泉珍. 离子探针分析铟化镉器件表面沾污 [J]. *红外与激光技术*, 1987, **16**(4): 14-19.
- [9] 徐世海, 边子夫, 高飞, 等. 清洗工艺对 AlN 单晶抛光片表面有机沾污的影响 [J]. *微纳电子技术*, 2021, **58**(5): 452-457.
- [10] 林晓杰, 王维升, 刘汝刚. 硅片沾污检测及清洗技术研究进展 [J]. *微处理机*, 2012, **44**(3): 7-10.
- [11] 关宏武, 段成龙, 冯小强, 等. 半导体化学清洗沾污来源分析 [J]. *科技创新与应用*, 2014, **4**(4): 285.
- [12] 赵超, 于增辉, 程鹏. InSb 晶片清洗研究 [J]. *红外*, 2012, **33**(7): 34-38.
- [13] 翟树礼. 铟化镉表面腐蚀和清洗方法的俄歇评价 [J]. *红外与激光技术*, 1983, **12**(3): 39-44.
- [14] Cheng L W, Cui J L, Li J, et al. High Efficient Development of Green Kinetic Hydrate Inhibitors via Combined Molecular Dynamic Simulation and Experimental Test Approach [J]. *Green Chemical Engineering*, 2022, **3**(1): 34-43.
- [15] Moradi H, Azizpour H, Bahmanyar H, et al. Molecular Dynamic Simulation of Carbon Dioxide, Methane, and Nitrogen Adsorption on Faujasite Zeolite [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, **43**(3): 70-76.
- [16] Zhang X, Wang Y, Ru X, et al. Effect of Chain Configuration on Thermal Conductivity of Polyethylene-A Molecular Dynamic Simulation Study [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, **38**(12): 1418-1425.
- [17] 王欣, 王发展, 雷哲锋, 等. 氧化锌纳米线场发射第一性原理研究 [J]. *人工晶体学报*, 2014, **43**(1): 173-179.
- [18] 叶近婷. 金属离子及有机分子构型/构象调控非线性光学性质的理论研究 [D]. 长春: 东北师范大学, 2019.
- [19] 蒲小华, 吴艳波. 三种小檗碱衍生物的结构性质及与 DNA 作用的理论研究 [J]. *化学试剂*, 2021, **43**(4): 441-446.
- [20] 郭雷. 含杂环有机缓蚀剂缓蚀机理及新型半导体材料物性的理论研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [21] 陆原. 利用 FFV 预测缓蚀剂在不同体系中的协同效应 [J]. *表面技术*, 2020, **49**(11): 58-65.
- [22] 张艳芳, 杜泓志, 李后英, 等. 采用分子动力学模拟技术研究聚乙烯/脲醛树脂复合材料中水分的扩散 [J]. *绝缘材料*, 2020, **53**(9): 37-41.