

文章编号: 1672-8785(2017)01-0012-06

InSb 衬底表面的氧化层研究

赵 超 赵秀峰 柏 伟

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 能在高温下工作的 InSb 基 InAlSb 红外探测器是新一代红外探测器的发展方向。对衬底表面氧化层的研究是该研究方向的基础。利用椭偏仪 (Spectroscopic Ellipsometry, SE)、X 射线光电子能谱分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 对用现工艺生长的 InSb 衬底表面氧化层进行了分析。从常用的腐蚀液中挑选了较优的腐蚀液, 调节配比, 试验加入无机酸后的效果, 获得了较优的表面氧化层处理液。对处理后的表面氧化层的稳定性进行了对比, 分析了其主要成分的变化, 最终获得了满足 Epi-ready InSb 晶片表面氧化层参数的衬底, 为后面高温工作探测组件的研究打好了基础。

关键词: 高工作温度; InSb; 表面氧化层; CP4A

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2017.01.003

Study of Surface Oxide Layer of InSb Substrate

ZHAO Chao, ZHAO Xiu-feng, BAI Wei

(North China Research Institute of Electro-optics, Beijing 100015, China)

Abstract: InSb-based high operation temperature InAlSb infrared detectors are the development direction of a new generation of infrared detectors. The study of surface oxide layers of detector substrates is the basis of the direction. Spectroscopic Ellipsometry (SE) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) are used to analyze the surface oxide layers of the detector substrates grown by the existing processing. By selecting better corrosion liquid from common corrosion liquid, adjusting its ratio and adding inorganic acid, better surface oxidation treatment liquid is obtained. The stability of the surface oxide layer after treatment is compared and the variation of the main components is analyzed. Finally, the substrates which meet the parameters of surface oxide layers for Epi-ready InSb wafers are obtained. This work lays the foundation for subsequent study of high operation temperature detection components.

Key words: high operation temperature; InSb; surface oxide layer; CP4A

0 引言

为了适应军事需要, 新一代红外探测器需具备读出电路技术先进且分辨力高、工作温度高、空间均匀性高、稳定性高和多光谱等特点。其中高温下工作是第三代红外探测器发展的一个重要分支^[1]。

InSb 是一种 III - V 族化合物半导体材料。与其他半导体材料相比, 它具有电子迁移率极高、禁带宽度小和电子有效质量很小等独特的性质^[2], 被应用于红外探测、磁阻元件和霍尔器件等^[3]。InSb 基 InAlSb 红外探测器是高温工作红外探测器的一个发展方向。通过调节 Al 组分,

收稿日期: 2016-11-11

作者简介: 赵超 (1986-), 男, 山东临沂人, 学士, 主要从事铟化镉材料方面的研究。

E-mail: zhaochaod@163.com

其暗电流最多可减小 50 倍, 从而能大大提高探测器的工作温度。

目前, 人们一般是通过用分子束外延生长 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 方法在 InSb 衬底上进行多层结构生长来得到性能较优的高温工作 InAlSb 红外探测器的。对于外延法生长, 所用衬底的性能很大程度上决定了外延材料的质量。InSb 材料表面的化学不稳定性很高, 极易与其他物质反应。当表面暴露于空气中或经不同工艺处理后, 生成的表面氧化层的厚度、组成成分、均匀性和致密性等有很大的差异。对 MBE 工艺来说, 表面氧化层的性质会直接影响工艺的脱氧温度, 不优的表面氧化层的脱氧温度很高, 而脱氧温度高会导致 In 析出, 从而形成外延膜的缺陷^[4], 脱氧温度有时超过 InSb 的熔点 (527 °C) 时还不能完全去除衬底的表面氧化层。衬底表面不均匀的氧化层会导致分子束外延时脱氧不完全。由残留的氧化层形成的岛状形核位置, 在外延过程中会形成微结构缺陷, 从而严重影响外延层的结晶质量^[5]。表面氧化层的结构不稳定性会使其在暴露空气中时厚度不断增加, 造成外延时无法脱氧等问题。

本文对不同的表面氧化层处理液进行试验, 采用多种测试方法对处理后的 InSb 衬底表面氧化层进行分析对比, 找出较优的 InSb 衬底表面氧化层处理液, 最终获得适合分子束外延生长使用的 InSb 衬底。

1 试验

InSb 衬底的制备经过材料合成提纯、单晶生长、晶片切割、晶片倒角、晶片研磨、晶片抛光、晶片清洗和表面氧化层处理^[2]。因为现有的表面氧化层处理工艺尚不成熟, 而 InSb 抛光片以及清洗片在外延工艺脱氧过程中又无法完全脱氧, 所以需要寻找较优的处理液对 InSb 进行处理, 以获得表面氧化层符合要求的衬底。我们可使用椭偏仪 (Spectroscopic Ellipsometry, SE) 来对经这两种工艺处理后的 InSb 衬底表面氧化层的厚度进行测量, 并使用 X 射线光电子能谱分

析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 来分析清洗后衬底表面氧化层的组成。

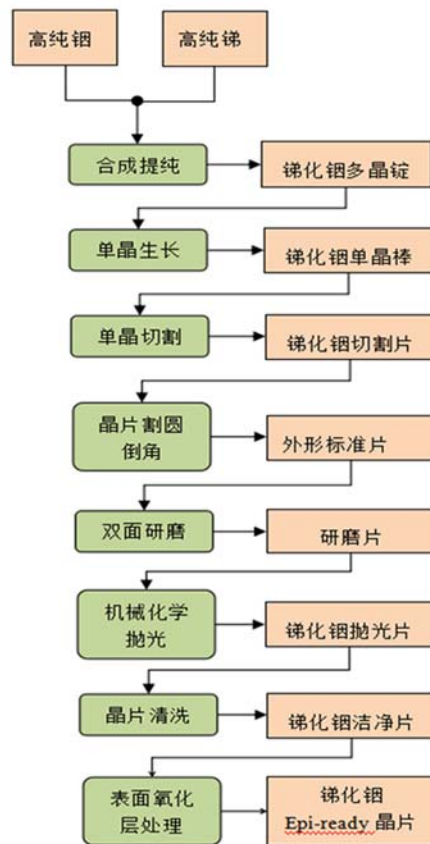


图 1 InSb 衬底制备的流程图

III -Sb 半导体化合物的氧化速度比其它 III -V 族半导体化合物的氧化速度要快很多, 这主要是因为 V 族元素的氧化特性具有差异。Sb 形成的氧化物主要是八面体结构, 而 As 或者 P 形成的氧化物为四面体结构, III 元素的氧化物都是八面体结构。Papis 等认为 InSb 在空气中和在化学反应中的氧化物主要是 In_2O_3 和 Sb_2O_3 ^[6], Tang 等则认为 InSb 晶片表面氧化层的组成成分为 In_2O_3 、 Sb_2O_3 和 Sb_2O_5 ^[7]。Liu 等在文章中指出, InSb 衬底表面氧化层中的 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 在高温下比较容易脱氧, 而 In_2O_3 在高温下很难去除^[8]。所以如果要降低脱氧温度而不降低表面氧化层的厚度, 还需针对 In 的氧化物设计处理液。

选取清洗完的 2 in InSb(100) 晶片作为测试用样品。首先, 根据 InSb 的基本性质及常用的腐

蚀液来配置氧化层处理液,对经这些腐蚀液处理后的 InSb 衬底的表面状态进行比较,选取最优的表面氧化层处理液。因为 In 的氧化物易溶于无机酸,可通过调整处理液中的无机酸比例,并单独添加无机酸处理步骤来减少表面氧化层中氧化铟的成分。在每步的试验过程中使用 SE、XPS 来对比经这些处理液处理后衬底表面氧化层的状态,从而获得最优的表面氧化层处理液。

2 工艺研究和结果

2.1 现工艺生长的 InSb 衬底表面氧化层分析

现在使用的 InSb 衬底大多是机械化学抛光片和清洗片。MBE 工艺脱氧实验证明,这两种衬底在脱氧温度升高到 InSb 材料的熔点时都没法脱氧。我们分别选取 InSb(100) 机械化学抛光片和清洗片各一片进行椭偏仪检测,测量出了衬底表面氧化层的厚度,见表 1。可以看出,现有工艺制备出的机械化学抛光衬底和清洗后的衬底的表面氧化层都非常厚,其厚度是 WT 公司生产的 Epi-ready 晶片的表面氧化层的几倍,导致衬底在 MBE 工艺脱氧过程中很难脱氧。因此需要对表面进行处理,通过降低表面氧化层的厚度来获得容易脱氧的表面氧化层。

表 1 机械化学抛光片和清洗片表面氧化层的厚度

处理工艺	表面氧化层的厚度 (nm)
机械化学抛光	9.48
清洗片	7.3
WT 公司 Epi-ready 晶片	1.2~1.5

图 2 为清洗完的成片表面的 In 元素的光电子能谱图。可以看出, In3d 在 452.5 eV 和 444.5 eV 附近的峰为氧化铟中的 In 元素峰, 451.5 eV 和 444 eV 附近的峰为 InSb 化合物中的 In 元素峰,所以可以明显看出清洗完的 InSb 衬底的表面氧化层中有氧化铟的存在。从图 3 中可以看出, 539.5 eV 和 530.3 eV 附近的峰为氧化锑的峰, 536.8 eV 和 530.2 eV 附近的峰为 InSb 化合物中的 Sb 元素峰,说明氧化层中也存在明显的氧化锑。综上,清洗完的 InSb 衬底的表面氧化层在脱氧过程中难以去除不仅是因为氧化层厚还因为其组成成分中明显含有氧化铟,所以在减少氧化层厚度的同时还需减少氧化层中的氧化铟。

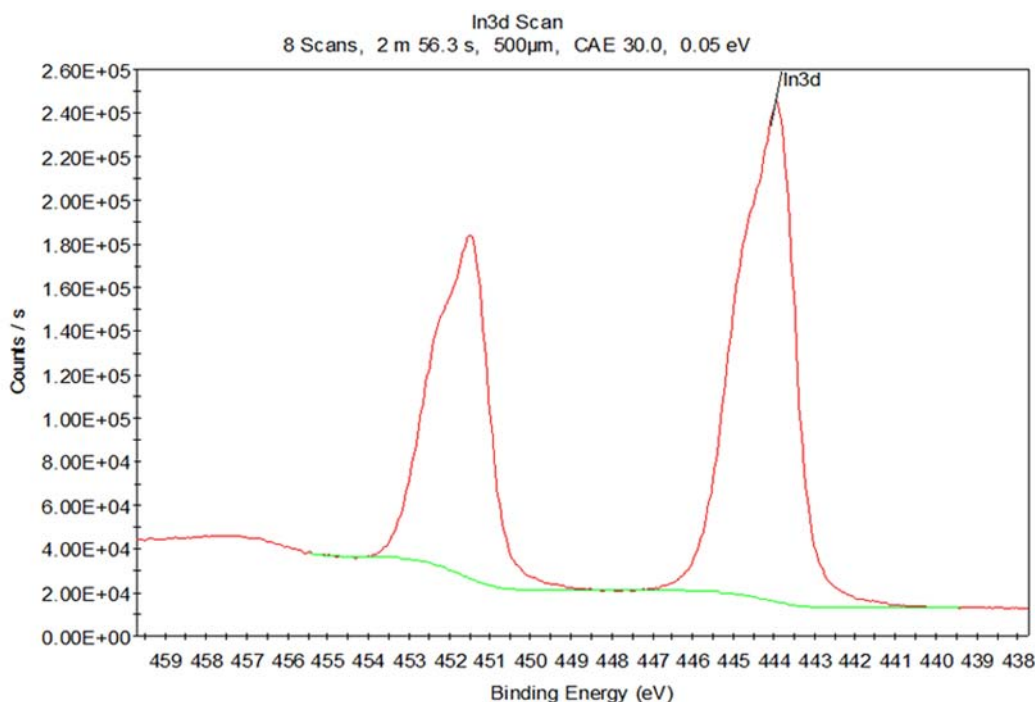


图 2 清洗完成片表面 In 元素的光电子能谱

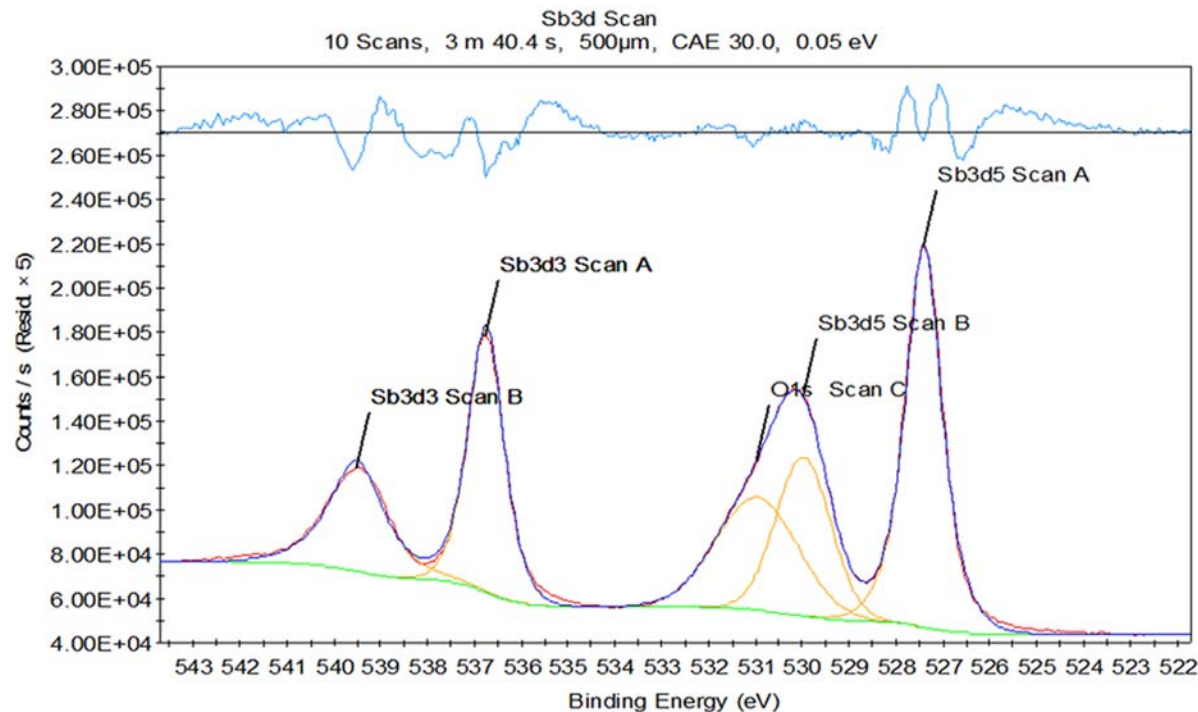


图 3 清洗完的成片表面的 Sb 元素的光电子能谱

表 2 常用 InSb 衬底经腐蚀液处理后晶片表面氧化层的厚度

序号	处理液及配比	表面氧化层厚度 (nm)
1	乳酸: HF/HCl:HNO ₃ =25:4:1	12.23
2	Br-MeOH(Br: 0.4%)	25.64
3	H ₂ O ₂ :HF: 乳酸 =30%~60%:20%~70%:2%~20%	35.44
4	HCl:H ₂ O=1:1~10	15.78
5	HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:1~10	5.67
6	使用浓 HCl/HF 腐蚀后, 使用异丙醇冲洗, 同时异丙醇液封直至放入生长腔室	16.34
7	HNO ₃ :HF:CH ₃ COOH:H ₂ O=2:1:1:10	1.695

2.2 处理液及处理方法

2.2.1 处理液的选取

一般腐蚀 InSb 材料的处理液都包含氧化剂、腐蚀剂、酸性调和剂和稀释剂等成分。我们选取常用的几种 InSb 表面腐蚀液来处理衬底, 然后观察处理后衬底表面氧化层的厚度, 结果见表 2。

从表 2 中可以明显看出, 经过 1~6 种处理液处理后的 InSb 衬底的表面氧化层均较厚, 而经过第 7 种处理液处理后的 InSb 衬底表面的氧化层较薄。对于该结果, Paris 等指出, 晶片腐蚀速率越低越易生成薄的表面氧化层 [6], 同

时腐蚀速率低时得到的晶片表面粗糙度较好。我们选取黏度较乳酸小的 CH₃COOH, 将腐蚀速率快而且在反应时会产生大量气泡的氧化剂 H₂O₂ 换成 HNO₃, 添加 InSb 材料常用的腐蚀剂 HF, 同时添加去离子水来稀释试剂降低反应速率, 最终降低了衬底表面氧化层的厚度, 后面称 HNO₃:HF:CH₃COOH:H₂O 试剂体系为试剂 A 体系。

2.2.2 处理液比例的选取

针对氧化铟易溶于无机酸的特性, 调整处理液成分, 增加无机酸的占比, 再进行腐蚀试验。处理完成后, 我们用椭偏仪测量了实验衬底的表面氧化层厚度, 结果见表 3。

表3 不同配比的试剂 A 体系表面氧化层的处理效果

序号	试剂 A 体系配比	表面氧化层厚度 (nm)
1	2:1:1:10	1.695
2	1:1:1:10	1.356
3	0.5:1:1:10	0.89

从表 3 中可以得出, 随着 $\text{HNO}_3:\text{HF}$ 比例的减小, 晶片表面氧化层的厚度也随之减小, 可能是因为增加无机酸的占比后, 腐蚀液能够腐蚀掉更多表面氧化层中的氧化铟成分, 从而降低表面氧化层的厚度, 所以我们将试剂 A 体系的比例设定为 0.5:1:1:10。

2.2.3 增加无机酸处理步骤

同时为了更多地去氧化层中的氧化铟成分, 在试剂 A 体系之前或者之后, 我们通过加入无机酸处理步骤进行了表面氧化层处理实验, 并使用 SE 和 XPS 测量了实验片表面的氧化层状态。

从表 4 中可以看出, 对于试剂 A 体系中的第 3 种配比法, 添加无机酸处理工艺前后衬底表面氧化层的厚度的变化不大, 可能是因为 HCl 跟 InSb 反应形成的氯化物极易与空气中的水和氧气反应, 生成氧化物。所以在此配方中添加无机酸对表面氧化层的处理无益。我们将 3 号处理液称为 CP4A 处理液。

2.3 衬底表面氧化层的稳定性

对于 Epi-ready 晶片来说, 晶片表面氧化层的稳定性很重要, 需要做到不容易与空气中的

水、氧气等发生反应, 而且不容易被沾污。我们进行了一个表面氧化层稳定性实验, 对 $\text{InSb}(100)$ 晶片使用 $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=0.5:1:1:10$ 处理液进行表面氧化层处理, 在未封装的情况下将其放置于百级净化间中。经不同时间后, 使用 SE 测试了晶片表面氧化层的厚度, 实验结果见表 5。从表 5 中可以得出, 经该处理液处理后的 $\text{InSb}(100)$ 晶片的表面氧化层较稳定。随着时间的推移, 其厚度变化不大。

2.4 结果

从表 6 中可以看出, 原有清洗完的成片的氧化层很厚, 在空气中放置时厚度会继续增加。在 MBE 工艺中将其加热至 InSb 熔点也无法脱氧。而在经过 CP4A 处理液处理后, 晶片表面氧化层的厚度仅不到 1 nm, 放在空气中时也较稳定。通过 In 元素的光电子能谱 (图 4) 可以看出, 铟元素的两个峰变得尖锐, 氧化铟中铟元素的峰几乎消失。从 Sb 元素的光电子能谱 (图 5) 中可以看出, 氧化锑中锑元素的峰减小了, 说明表面氧化层的组成中氧化铟、氧化锑的占比都下降了。对用该处理液处理后的衬底进行的 MBE 脱氧实验证明, 该衬底在 400 °C 附近即能完全脱氧, 符合 Epi-ready 晶片对表面氧化层参数的要求。

3 结论

通过 SE 与 XPS 测试, 从经常使用的 InSb 材料腐蚀液中选择了一种具有较优氧化层的试剂

表4 加入无机酸处理后衬底表面氧化层的厚度

序号	处理步骤	表面氧化层厚度 (nm)
1	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$;	1.06
	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=0.5:1:1:10$;	
2	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=0.5:1:1:10$;	5.84
	$\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$;	
3	$\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=0.5:1:1:10$;	0.94

表5 InSb 晶片表面氧化层的稳定性实验结果

	0	12 h	24 h	48 h	96 h	10 d
表面氧化层厚度 (nm)	0.94	1.06	1.12	1.14	1.13	1.15

A 腐蚀液体系。针对性地去除了氧化层中影响脱氧温度的成分, 确定了试剂 A 体系的配比以及是否需要添加无机酸处理步骤, 最终获得了 CP4A 处理液。经过该处理液处理后的 InSb 衬底

表面氧化层的厚度仅为 0.94 nm, 且氧化铟的成分较低, 在空气中长期放置后也很稳定, 从而获得了适合 MBE 工艺使用的 InSb(100) 衬底, 为后面高温工作探测组件的研究打好了基础。

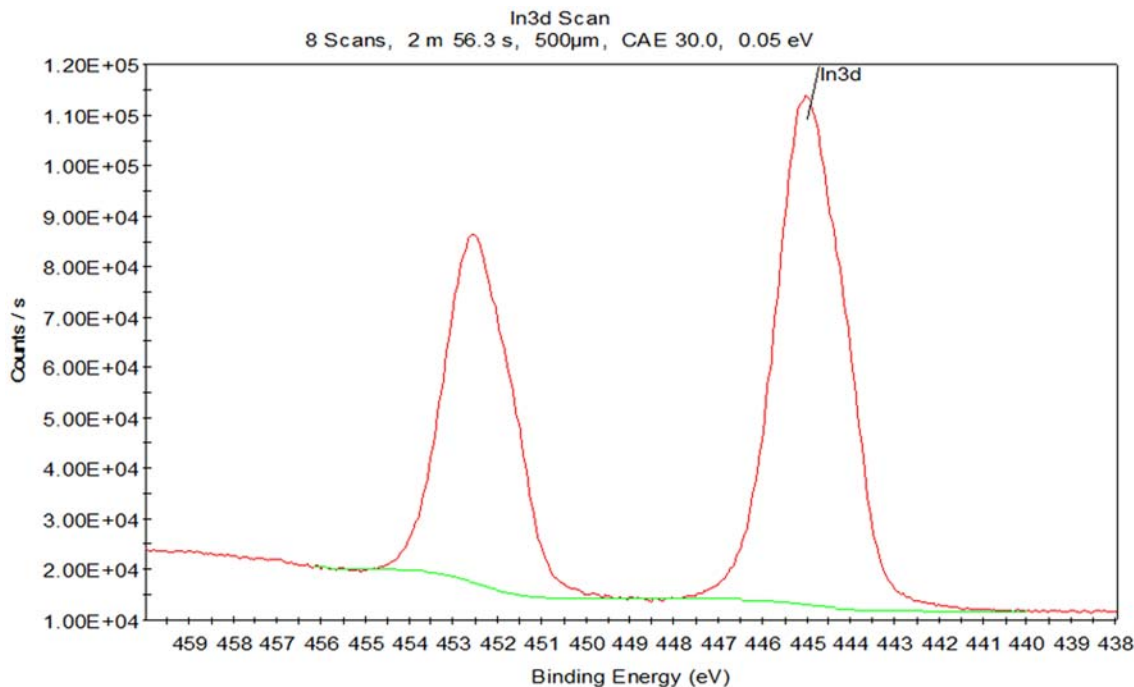


图 4 经过 CP4A 处理液处理后的衬底表面 In 元素的光电子能谱

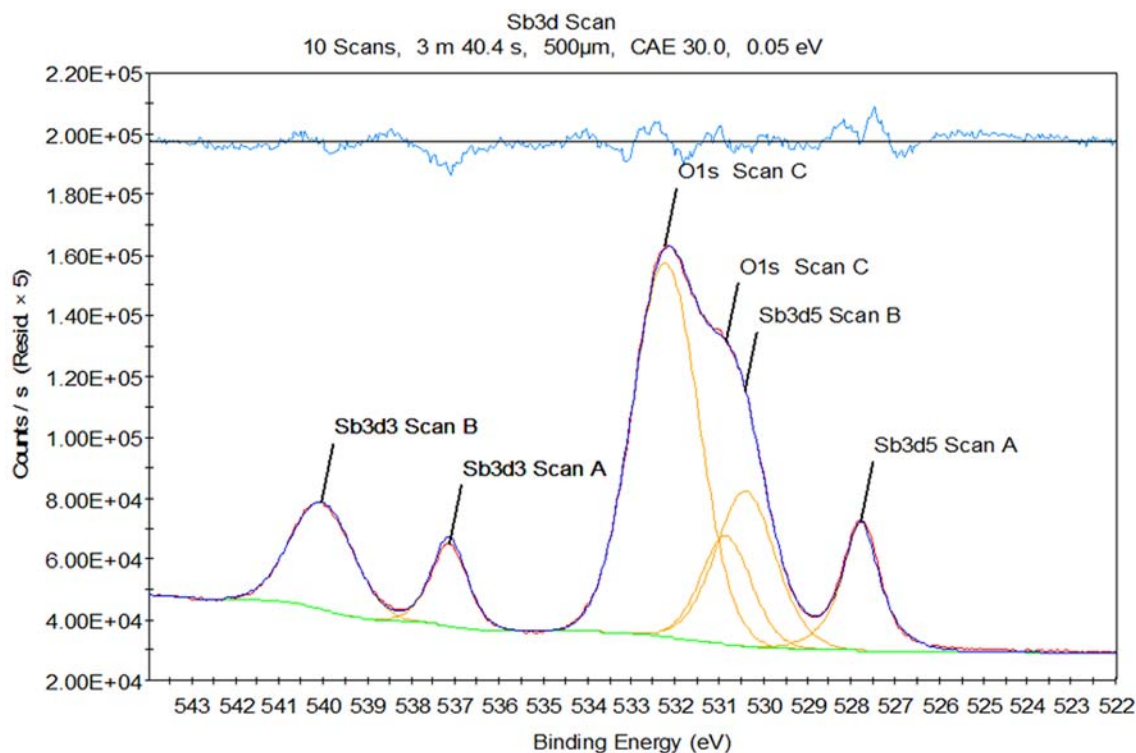


图 5 经过 CP4A 处理液处理后的衬底表面 Sb 元素的光电子能谱

(下转第 22 页)