

化学腐蚀对锑化铟表面的影响

于福聚 张月琴

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——测量与分析表明, 锑化铟晶片的表面状况与化学腐蚀密切相关, 起因于腐蚀液对表面的择优腐蚀及氧化。讨论了制备高性能器件的合理腐蚀步骤。

一、引 言

在 InSb $p-n$ 结器件制备过程中, 通常要采用化学腐蚀。只有选用适当的腐蚀剂和合理的腐蚀步骤, 才能制得高性能器件。H. L. Henneke^[1] 曾报道酸、碱腐蚀剂的腐蚀导致 $p-n$ 结的不同反向漏电特性, 并进行了某些分析工作。W. S. Chen^[2], R. G. Copperthwaite 等^[3] 曾进行了表面分析测试。E. W. Kreutz 等^[4] 对表面氧化状况进行了讨论。所有这些结果都说明: 经过酸性、碱性腐蚀剂腐蚀后表面的状况有很大差别。本文介绍用 AES 法和 ESCA 法对经 CP₄ 酸性腐蚀剂和 H-100 碱性腐蚀剂腐蚀后的锑化铟表面进行的分析测试, 并讨论了经不同性质的腐蚀剂腐蚀后, 由于器件表面化学计量比偏离及氧化状况的不同而给器件性能带来不同的影响。还讨论了制作高性能探测器的合理的腐蚀步骤。

二、实 验 方 法

选用晶体学方向为 $\langle 111 \rangle$ 的 n 型 InSb 晶片数片, 区分 A、B 面。经细金刚砂研磨及清洗烘干后, 分别用 CP₄ 和 H-100 腐蚀不同时间。用俄歇电子能谱仪测定样品表面 In 和 Sb 的浓度, 并测量其深度分布; 用光电子能谱仪分析样品表面 In 和 Sb 的含量及氧化、沾污状况; 测量经不同腐蚀剂腐蚀后器件的伏安特性。

俄歇电子在样品表面的发射深度约为 $5 \sim 50 \text{ \AA}$ 。通过测定俄歇电子的能量可检测表面所含的元素。特定俄歇电子谱峰强度与所对应元素的浓度有关。ESCA 法则是测定固体样品表面深度约 $5 \sim 20 \text{ \AA}$ 内元素及其键合状况的好方法。它利用光电子的动能 (与固体中某束缚能相对应) 来测定样品表面元素的电子状态, 从而可判断键合状况。

三、实验结果与分析

1. 经两种腐蚀剂处理后的 InSb 样品表面都含有相当数量的氧和碳 (见图 1、图 2)。表

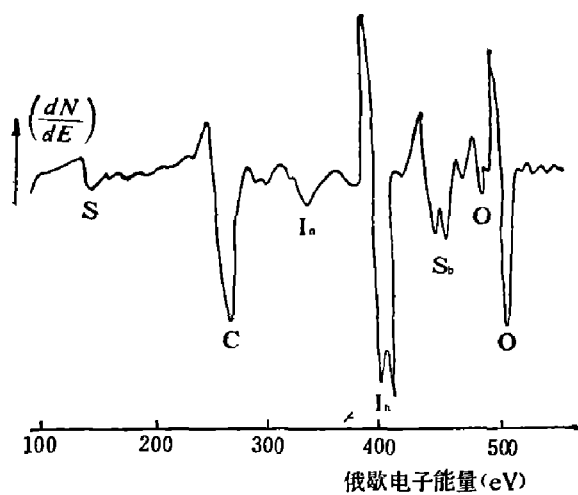


图1 经CP₄(3:5:5)腐蚀后InSb(III)面的俄歇电子能谱($E_p=3\text{keV}$, $I_p=1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

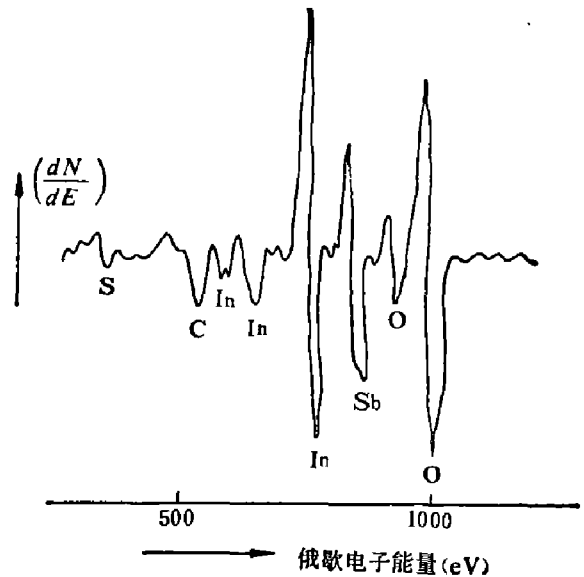


图2 经H-100腐蚀后InSb(111)面的俄歇电子能谱($E_p=3\text{keV}$, $I_p=1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

面的氧分为物理吸附和化学吸附两种状态。表面吸附的碳主要来自空气中的二氧化碳及有机溶剂。经H-100处理的片子表面含有少量的硫,也属表面沾污。

2. 用Ar⁺溅射剥层,同时测定铟+氧化铟中In、Sb+氧化锑中Sb、O和C的俄歇信号,就可得到成分随深度分布的情况,见图3、图4。

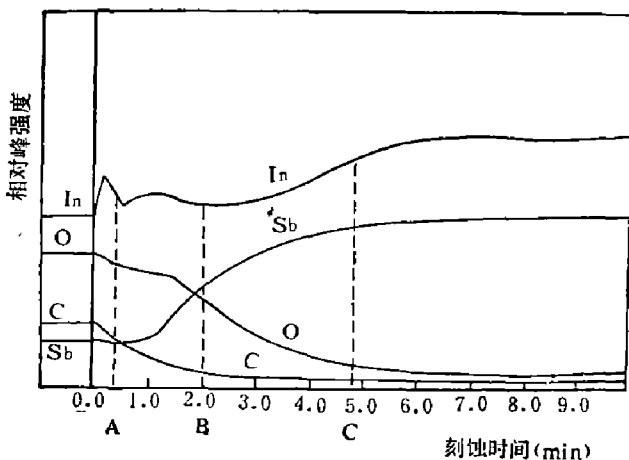


图3 经CP₄(3:5:5)腐蚀后InSb(111)面In和Sb的深度分布($E_p=3\text{keV}$, $I_p=1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$; Ar⁺刻蚀条件: $V_I=1\text{kV}$, $I_I=40\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

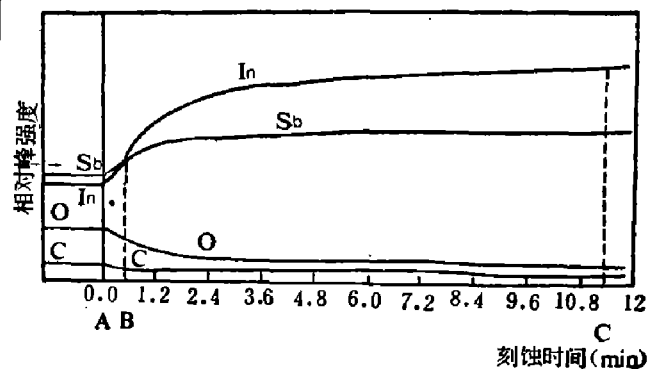


图4 经H-100腐蚀后InSb(111)面In和Sb的深度分布(工作条件同图3)

在某一特定深度同时检测In和Sb两元素,可根据下式估算元素的浓度:

$$\text{In 原子的百分浓度} = \frac{I_{(\text{In})}/S_{(\text{In})}}{I_{(\text{O})}/S_{(\text{O})} + I_{(\text{In})}/S_{(\text{In})} + I_{(\text{Sb})}/S_{(\text{Sb})} + I_{(\text{C})}/S_{(\text{C})}}$$

$$\text{Sb 原子的百分浓度} = \frac{I_{(\text{Sb})}/S_{(\text{Sb})}}{I_{(\text{O})}/S_{(\text{O})} + I_{(\text{In})}/S_{(\text{In})} + I_{(\text{Sb})}/S_{(\text{Sb})} + I_{(\text{C})}/S_{(\text{C})}}$$

式中 $I_{(\text{In})}$ 、 $I_{(\text{Sb})}$ 、 $I_{(\text{O})}$ 和 $I_{(\text{C})}$ 分别为In、Sb、O和C俄歇峰的相对强度, $S_{(\text{In})}$ 、 $S_{(\text{Sb})}$ 、 $S_{(\text{O})}$ 和 $S_{(\text{C})}$ 分别为In、Sb、O和C的灵敏度因子。图3、图4中A、B、C各点的元素浓度见表1。

从图3、图4及表1中A点的元素浓度可明显地看出,CP₄处理的晶片表面富集In,用

表 1 不同深度下元素的浓度

谱 图		图 3		图 4	
腐 蚀 液		OP ₄ (酸性)		H-100 (碱性)	
元 素 浓 度		In (%)	Sb (%)	In (%)	Sb (%)
在谱图中的部位	A	24.7	11.7	23.4	40.0
	B	34.9	14.5	28.3	44.8
	C	37.9	46.1	44.5	48.5

H-100 腐蚀的晶片表面富集 Sb。这可能是 InSb 表面组分在这两种不同腐蚀液 中的 选择 性 腐 蚀 而 造 成 的。

用上述估算方法,可给出半定量结果。图 3 和图 4 中体内 O, C 是本底噪声。In(A)面 和 Sb(B)面虽然化学势有差别,但经酸液或碱液处理后,表 面 富 In 或 富 Sb 情 况 有 同 样 的 趋 势。

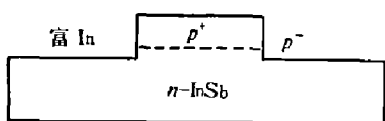


图 5 台面型 p-n 结剖面图

上述结果可用来解释台面型 p-n 结红外探测器光敏面 扩 大 (或 多 元 串 音) 的 原 因。如 图 5 所 示,元 件 在 腐 蚀 台 面

以及腐蚀寻求最佳结深的过程中,采用酸性腐蚀液 OP₄,导致了 n 型衬底表面富 In,这种微小的富 In 量可能在 InSb 中起到受主杂质的作用,从而使 n 型衬底的表面一层变成 p⁻ 型,至使单元光敏面扩大和多元列阵器件各光敏元之间发生串音。

采用 H-100 碱性腐蚀液择优腐蚀 In。先经酸性液腐蚀过的元件,再用 H-100 腐 蚀 一 下 后,可 消 除 器 件 表 面 富 In 的 影 响,从 而 改 善 器 件 的 性 能。这 在 制 作 器 件 的 实 验 中 已 观 察 到。

选用晶向为 <111> 的 n 型 InSb 晶片,用热扩散方法制作台面型 p-n 结,元件直径为 φ0.06 cm,其光电流理论值 $I_{sc} \approx 6 \mu A$ 。表 2 中列出三只元件(编号:1、2、3)分别先经 OP₄ 腐 蚀,再 经 H-100 腐 蚀 后 的 V-I 特 性。

从表 2 可见,元件经 OP₄ 腐蚀后,光电流超过理论值 2~5 倍,表明存在光敏面扩大现象。而又经 H-100 腐蚀后,光电流接近理论值,零偏压阻抗 R₀ 明显提高。这可能是由于 H-100 的作用,消除了表面富 In,限制了光敏面扩大,使 p-n 结的反向漏电特性有所改善。

3. 用 OP₄ 或 H-100 腐蚀后,样品表面氧化都较严重。

(1) 通过光电子能谱仪测试发现,经 OP₄ 和 H-100 腐蚀后,铈化钢样品的表面氧化均

表 2 三只元件先经 CP₄ 再经 H-100 腐蚀后的特性

编 号	腐 蚀 剂	$I_{sc}(\mu A)$	$R_0(k\Omega)$
1	CP ₄	14	1.2
	H-100	6	33
2	CP ₄	17	4
	H-100	6	13
3	CP ₄	29	1.3
	H-100	11	35

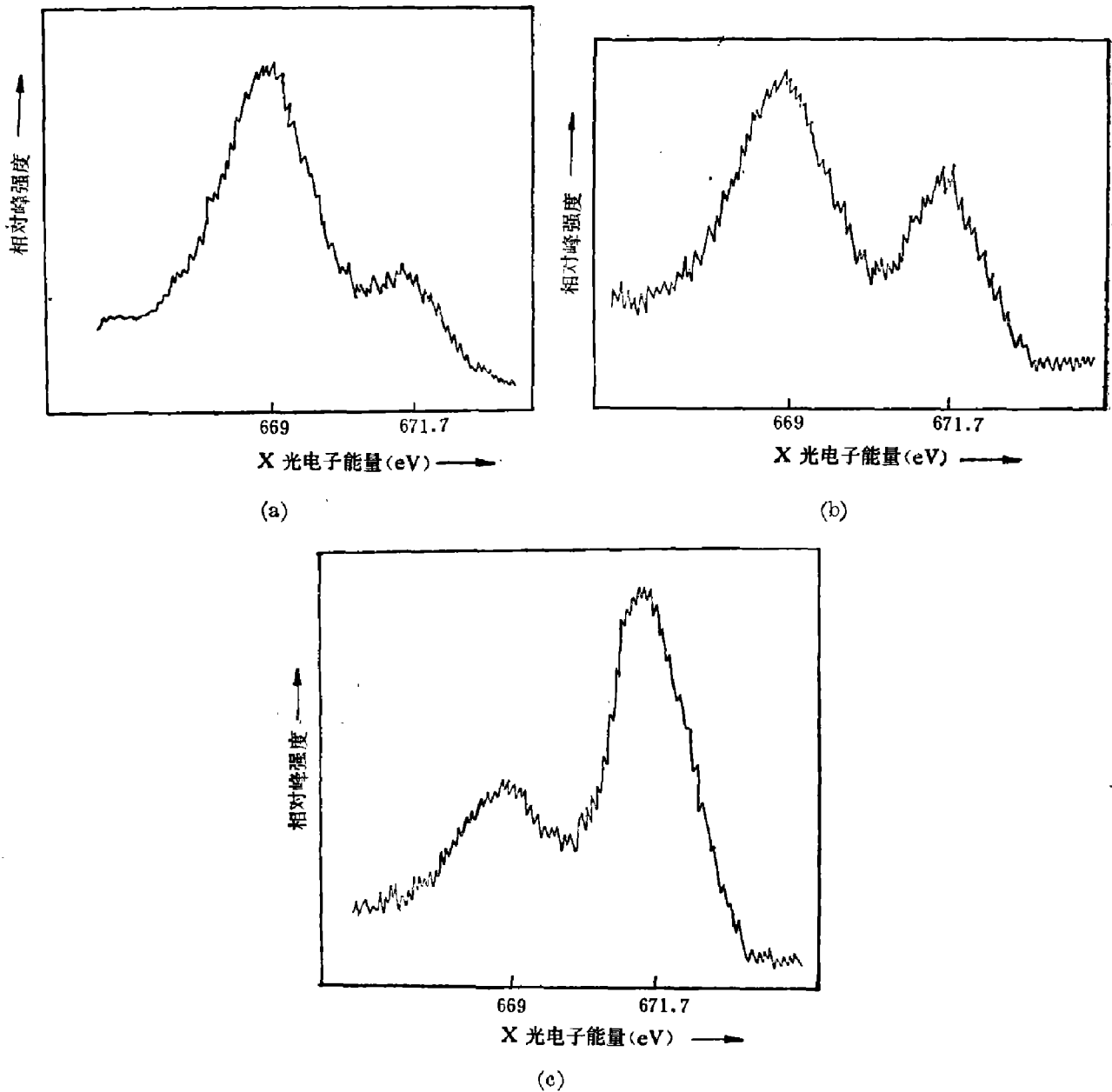


图6 InSb(111)面 $Sb 3d_{3/2}$ 的 X 光电子能谱(Mg 靶, $E_p=65\text{eV}$, F.A.T. 方式, 下同)
 (a) 经 $CP_4(1:1:4)$ 腐蚀后 (b) 经 H-100 腐蚀后 (c) 经金刚砂纸研磨后

表3 样品经不同腐蚀液处理后的氧化状况

表面处理	Sb $3d_{3/2}$ 峰的强度(面积)		氧化程度 (氧化态峰/还原态峰)
	氧化态	还原态	
CP_4 腐蚀后	1.02	0.30	3.4
H-100 腐蚀后	0.9	0.45	2
金刚砂纸研磨后	0.56	1.18	0.47

比用细金刚砂纸研磨后的严重, 见图 6(a)、(b)、(c) 及表 3。氧化深度估计为数十埃到一百多埃^[5]。

(2) 从光电子能谱图上可看到, 经 $CP_4(1:1:4)$ 腐蚀后的样品表面氧化程度比用 $CP_4(3:5:5)$ 腐蚀的严重得多, 见图 7(a)、(b)。这可能是由于 $CP_4(3:5:5)$ 为快腐蚀剂, 在腐蚀

过程中氧化层被快速剥落,致使氧化不易深入。CP₄(1:1:4)为慢腐蚀剂,氧化层被剥落得慢,使表面的氧化向深处发展。

经 CP₄ 和 H-100 腐蚀后, InSb 表面都有较严重的氧化,这是腐蚀液中的强氧化剂(CP₄ 中的 HNO₃ 或 H₂O₂; H-100 中的 H₂O₂)造成的。另外,即使器件放在低真空中,其性能也会因表面吸附氧而变坏。

器件表面氧化的机理大致是: InSb 表面吸附氧分子(或原子),而被吸附的氧获得电子,具有负电性。这样表面吸附的大量带负电氧分子(或原子)在表面形成空间电荷层,从而使表面电导增加,导致器件性能变坏。

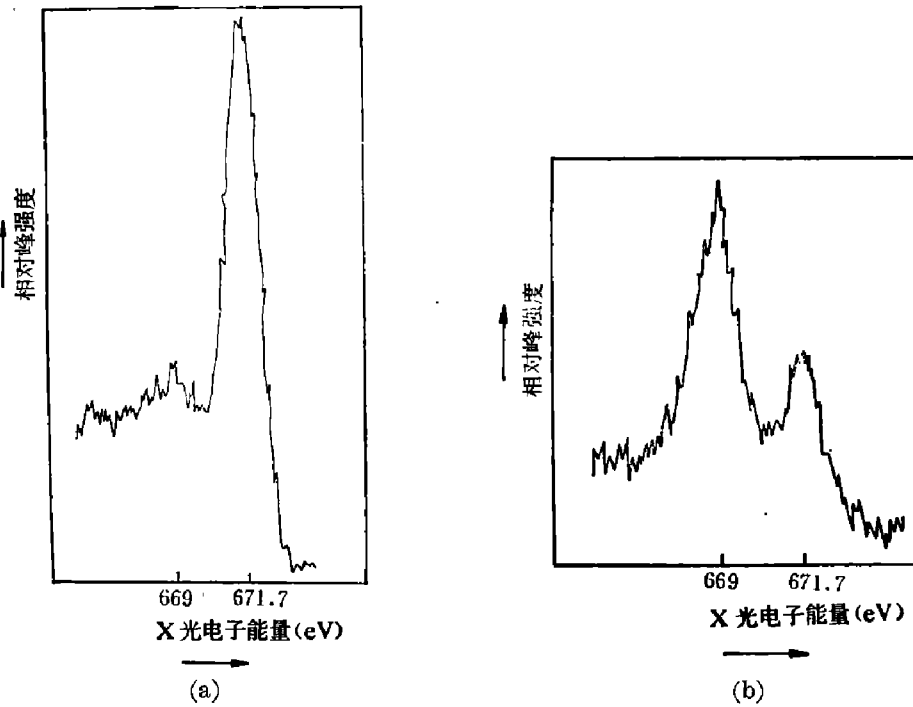


图7 InSb(111)面 Sb 3d_{3/2} 的 X 光电子能谱

(a) 经 CP₄(3:5:5) 腐蚀 6 秒后 (b) 经 CP₄(1:1:4) 腐蚀 5 秒后

(CP₄(3:5:5) 成分为: HF:HNO₃:HAC=3:5:5; CP₄(1:1:4) 成分为: HF:H₂O₂:H₂O=1:1:4)

四、讨 论

由实验得到,经 CP₄ 和 H-100 腐蚀液处理后, InSb 晶片表面分别富集 In 和 Sb,这对获得优良的红外探测器极为不利。为得到正常的化学计量比,必须采取合理的腐蚀步骤,或者选取适当的腐蚀液,使器件表面保持正常的化学计量比。腐蚀液组分为乳酸:硝酸:氢氟酸=50:5:2 时,可使表面化学计量比接近正常。

在器件制作过程中,表面氧化是难免的,但可设法减小氧化程度。氧化随表面缺陷密度的增加而加剧,这是因为表面缺陷起着吸附中心的作用,从而使表面电导随着缺陷密度的增加而递增^[4],造成器件表面漏电。为此,必须减少晶片的表面缺陷,除材料的固有缺陷外,在器件工艺中应尽量避免引入表面损伤。另外,在器件制作中采用控制结深的扩散方法,这样可以不必采用传统的逐次腐蚀 p 型层以寻求最佳结深,从而减少表面氧化机会;采用氮气吹干,以减少与空气中氧的接触;元件制成后,及时作表面钝化处理,以减少表面杂质的吸附,从而提高器件性能。

致谢——上海石油化工总厂研究院江绍尤、张永福同志及上海测试技术研究所董锡威、邹惠良同志给予我们大力支持,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Henneke H. L., *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 9:2967.
- [2] Longshore R. E., **AD-A030278**. (1972), 73~81.
- [3] Copperthwaite R. G. et al., *Zeits. für Naturforschung(A)*, **33** (1978), 5:523~527.
- [4] Krentz E. W. et al., *Surface Science*, **68**(1977), 1:392.
- [5] Wagner C. D. et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation Physical-Electronics Division, 1979, 25.

EFFECT OF CHEMICAL ETCH ON THE SURFACE OF INDIUM ANTIMONIDE

YU FUJU, ZHANG YUEQIN

(Shanghai Institute of Technical physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

It is indicated from measurements that surface conditions of indium antimonide wafers are closely related to chemical etching, coming from preferential etching to surface and oxidation of surface. Reasonable etch steps for preparation of good-quality devices are also discussed.