

〈材料与器件〉

InSb 芯片表面抛光及腐蚀研究

郭 胜^{1,3}, 信思树², 龚晓霞², 袁 俊², 郭 杰^{1,3}

(1. 云南师范大学 物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500;

2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 3. 云南省光电信息技术重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 表面抛光及腐蚀是 InSb 红外焦平面探测器芯片制备的重要工艺。本文针对腐蚀后粗糙表面、腐蚀坑和精抛后“亮点”等问题, 分析了压力、转速、抛光料配比、滴料速度等工艺条件对 InSb 形貌的影响。实验发现, 在压力低于 4.5 N、转速低于 80 r/min、抛料配比为 1:1、滴料速度小于 1 滴/s 或加入氧化剂 H_2O_2 时, InSb 芯片表面“亮点”得到了有效的解决。采用自行研制的 AB 腐蚀液对抛光后的材料进行腐蚀, 消除损伤层, 处理后 InSb 芯片表面光亮、平整。经表面处理过的芯片制备而得器件所测 $I-V$ 曲线得出: 暗电流大幅降低, R_0A 为 $8.16 \times 10^2 \Omega \cdot cm^2$, 黑体探测率 D^* 为 $3.1 \times 10^{10} cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ 。

关键词: InSb 芯片; 表面亮点; 机械抛光; 材料腐蚀

中图分类号: TN304, TN215

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2018)02-0133-06

Research on Surface Polishing and Corrosion of InSb Chip

GUO Sheng^{1,3}, XIN Sishu², GONG Xiaoxia², YUAN Jun², GUO Jie^{1,3}

(1. College of Physics and Electronic, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Provincial Key Laboratory for Opto-electronic Information Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Surface polishing and etching are important processes in the manufacturing of InSb infrared focal plane detector chip. In this study, the problems of surface roughness, pitting corrosion, and bright spot after polishing are discussed. In addition, analysis of the influences of pressure, speed, ratio of polishing material, and dropping speed on the appearance of InSb are reported. It was found that when the pressure is less than 4.5 N, the speed is less than 80 r/min, the ratio of polishing material is 1:1, the dropping speed is less than 1 drops/s or the oxidant H_2O_2 is added, the “bright spot” on the surface of the InSb chip gets effectively resolved. The developed AB etching solution was used to etch the polished material and remove the damaged layer. After processing, the surface of InSb chip was bright and smooth. $I-V$ curve showed that the dark current decreased enormously. The R_0A was $8.16 \times 10^2 \Omega \cdot cm^2$ and the blackbody detection D^* was $3.1 \times 10^{10} cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$.

Key words: InSb chip, bright spot on the surface, mechanical polishing, material corrosion

0 引言

InSb 是重要的 III-V 族半导体材料, 其具有闪锌矿结构, 窄的禁带宽度和较高的电子迁移率, 在 77 K 时禁带宽度为 0.227 eV^[1], 其在 3~5 μm 红外波段具有良好的响应^[2], 被广泛应用于光电元件、磁阻元件

以及红外探测器等^[3-4]。InSb 材料的表面状态, 如划痕、粗糙度和平整度对 InSb 器件的性能有很大的影响^[5]。如果表面粗糙度不理想, 会使得表面悬挂键密度过大, 从而使得表面吸附力增强, 更容易吸附金属离子造成漏电流增大和性能下降^[6]。磨抛工艺虽能够降低粗糙度, 去除损伤层, 使表面达到较为理想的状态

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-10-26.

作者简介: 郭胜 (1992-), 男, 湖北当阳人, 硕士生, 主要从事 III-V 族半导体红外材料与器件的研究工作。E-mail: 075645507@qq.com。

通信作者: 郭杰 (1979-), 男, 河南安阳人, 副教授, 硕士生导师, 博士, 主要从事 III-V 族半导体红外材料与器件的研究工作。E-mail: jiegg1020@sina.com。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61274137, 11304274), 云南省教育厅基金资助项目 (2014Z043)。

态。但由于 InSb 材料相比于其他半导体材料的硬度低^[7]，在磨抛过程中表面状态不易控制，极易出现诸如裂纹、凹坑和橘皮等表面损伤以及相变、位错和残余应力等亚表面损伤^[8-9]，所以会导致表面态密度和暗电流的增大^[10]。因此，磨抛工艺一直是 InSb 器件，特别是中波红外焦平面探测器制作的关键工艺。该工艺虽重要，但也急需改善和被研究，针对 InSb 材料表面状态的研究在整个行业中的研究是比较少的，而且也缺乏一定的标准。相对于 InSb 材料的质量，磨抛工艺水平更制约着 InSb 焦平面探测器的均匀性和成品率的提高^[11-12]。

本文对研磨过程中，InSb 芯片表面极易出现的“亮点”（镜检发现：InSb 芯片表面的不规则缺陷或暗损伤在暗视场中微微发亮，故称之为亮点）问题和使用常规腐蚀液易出现的表面粗糙和腐蚀坑等问题进行了分析研究。通过改变压力、转速、滴料速度、抛料配比和加入 H₂O₂ 氧化剂，改善了精抛过程中“亮点”问题；研制出了新型 AB 腐蚀液对材料表面进行处理后，InSb 芯片得到了较好的表面状态，满足了器件制作的后续要求。

1 实验与分析

1.1 抛光实验

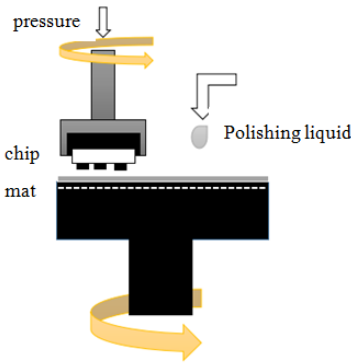


图1 化学机械抛光设备结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of chemical mechanical polishing device

InSb 材料粘到玻璃盘上后经过减薄、粗抛、精抛等工艺对材料表面进行处理，使材料表面达到生产要求，图 1 为抛光装置结构示意图。

在 InSb 材料精抛的过程中，发现其表面容易出现“亮点”问题，经激光显微镜观察后发现亮点是凸出表面的，其三维激光显微镜图如图 2 所示。如若“亮点”不能高效地去除将会增加磨抛工艺的周期。由于压力、转速、滴液速度和抛料配比等因素会对 InSb 材料表面粗糙度有很大影响，所以当影响表面的这些参数不当时，表面粗糙度就会过大，从而使表面出现“亮点”，综合考虑影响表面的磨抛参数，本文针对“亮点”去除问题设计了一系列实验。

1.1.1 转速的影响

实验条件：其他条件固化（压力为 0、硅溶胶：水为 1:1、滴液速度为 1 滴/s、无氧化剂），改变转速。做了大量重复试验。表 1 给出了不同转速下的 InSb 材料表面状况对比，图 3 给出了不同转速情况下 InSb 材料表面显微图像。

从表 1 和图 3 中发现随着转速增大“亮点”越明显，其实质是因为转速增大导致精抛速率过快，这样会使得材料与精抛液之间的机械作用不均匀而导致亮点的增多，可以得出转速小于 80 r/min 时 InSb 材料表面出现较好的状态。

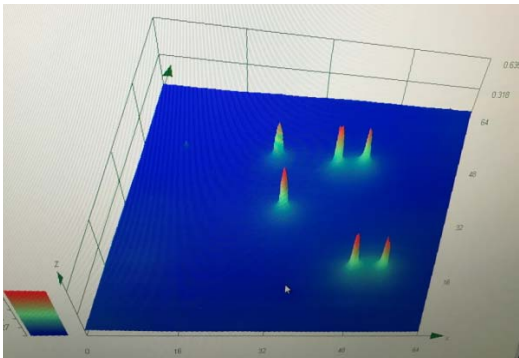


图2 产生亮点后材料表面三维激光显微镜图
Fig.2 Three dimensional laser micrograph of the material surface after bright spots is produced

表 1 材料表面在不同转速下状态对比

Table 1 Comparison of material surfaces at different speeds	
Speed/(r/min)	Surface appearance
40	Smooth surface, without any bright point and scratch
60	Smooth surface, without bright point and scratch
80	Few bright spots on the surface, no scratches
100	There are a lot of bright spots on the surface, without scratches
120	The surface bright spot becomes larger and more obvious, without scratches

1.1.2 压力的影响

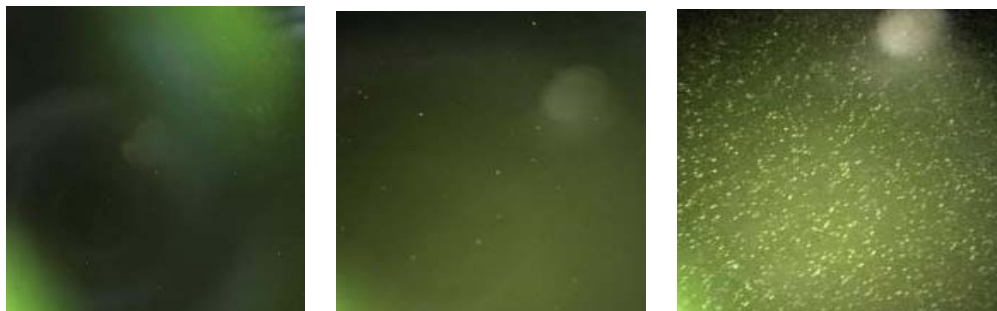
实验条件：其他条件固化（转速为 80 r/min、硅溶胶:水为 1:1、滴液速度为 1 滴/s、无氧化剂），改变压力。表 2 给出了不同压力下的 InSb 材料表面状况对比,图 4 给出了 3 种压力下材料表面的显微图像。

从表 2 和图 4 中发现随着压力增大,“亮点”快速增加,严重影响了材料的粗糙度。当压力增大时,其精抛速率随之增大,导致其机械作用不均匀,从而导致了“亮点”,通过上述实验可以看出,在精抛的过程中压力越小越不容易产生亮点。

1.1.3 滴液速度的影响

实验条件：其他条件固化（压力为 0、硅溶胶:水为 1:1、转速为 80 r/min、无氧化剂），改变滴液速度。表 3 给出了不同滴料速度下的 InSb 材料表面状况对比,图 5 给出了不同滴液速度下的显微图像。

从表 3 和图 5 中可以看出滴料的速度增加反而会使得“亮点”增多,相反速度越慢“亮点”现象越不明显,该实验同样说明了精抛速度快慢对产生亮点问题的影响,通过实验知道滴料速度小于 1 滴/s 可以有效避免“亮点”出现。



(a) 转速小于 80 r/min (b) 转速等于 80 r/min (c) 转速大于 80 r/min
(a) The speed is less than 80 r/min (b) The speed is equal to 80 r/min (c) The speed is more than 80 r/min

图 3 不同转速下显微图像 Fig.3 Microscopic images at the different speed

表 2 不同压力下材料表面状况对比

Table 2 Comparison of material surface conditions at different pressures	
Pressure/N	Surface appearance
4.5	Few bright point has appeared on the surface of the material
9.0	Bright spot becomes obvious, and the number is much more and bigger
13.5	The surface becomes rough and the bright spot is particularly serious



(a) 4.5 N 时芯片表面 (b) 9 N 时芯片表面 (c) 13.5 N 时芯片表面
(a) Chip surface when the pressure is 4.5 N (b) Chip surface when the pressure is 9 N (c) Chip surface when the pressure is 13.5 N

图 4 不同压力下材料显微图像 Fig. 4 Microscopic images under different pressures

表 3 不同滴料速度下材料表面状态对比

Table 3 Comparison of material surfaces at different drip speeds	
Dropping speed	Surface appearance
0.5 Drop/s	Smooth surface, without any bright point and scratch
1 Drop/s	The surface of the material does not appear bright spot and is smooth
2 Drop/s	The bright spot on the surface of the material is denser
3 Drop/s	The surface bright spot is serious and the spot is more dense

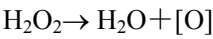
1.1.4 抛料配比的影响

实验条件：其他条件固化（压力为 0、转速为 80 r/min、滴液速度为 1 滴/s、无氧化剂），改变抛料配比。表 4 给出了不同抛料配比下的 InSb 材料表面状况对比情况。

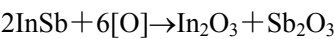
从表中可以看出整个实验过程中 InSb 材料表面没有出现“亮点”，但由于抛料配比不一样导致了材料表面出现了划痕，实验证明抛料配比为 1:1 时锑化铟材料表面达到无划痕状态，是较为合适的配比。

1.2 加入氧化剂的实验

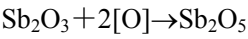
实验发现，由上述最优化条件组合对 InSb 芯片进行精抛，“亮点”问题也没有再出现，但是没有压力，降低了抛光速率，延长了磨抛的周期。所以设计在单项较优的精抛条件中加入氧化剂（H₂O₂）的实验。加入氧化剂后会发生一系列反应^[13]：



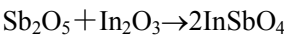
双氧水分解生成了游离态的原子氧，而原子氧有很强的氧化作用。表面锑和铟有很多的悬挂键，而这些悬挂键能与原子氧结合形成氧化物：



又因为 Sb₂O₃ 不稳定与原子氧继续发生反应生成 Sb₂O₅，即：



新生态的 Sb₂O₅ 又会与 In₂O₃ 相互作用生成 InSbO₄，即：



将抛光盘和材料清洗干净，进行改变转速、压力、滴料速率实验，抛料配比固定不变为 H₂O₂:硅溶胶= 1:1，改变压力为 13.5 N、转速为 120 r/min、滴料速度为 5 滴/s，进行实验。其表面状态如表 5。

从表中可以发现不论怎样改变条件都不会出现“亮点”，InSb 材料表面光滑无划痕，趋于镜面状态，而且能有效提高材料抛光速率和平整度。在精抛的过程中带有一定程度的化学腐蚀^[14]，试验中出现的“亮点”很有可能是因为精抛速率过快使得粗糙度过大造成的，而加入氧化剂后 InSb 材料表面不会出现“亮点”，可能是因为 InSb 材料表面生成的氧化物杜绝了精抛过程机械作用不均匀，H₂O₂ 是一种不稳定试剂，当双氧水开始作用时氧化反应不断进行，氧化物先以岛状形式形成^[15]，然后相互连结，慢慢覆盖整个 InSb 材料表面层，而 InSb 材料的氧化和溶解过程不平衡，且都比较缓慢，其氧化速率大于溶解速率，所以该氧化物可以有效避免机械作用的不均匀，使表面光滑。

1.3 腐蚀实验

机械抛光会不可避免地给材料造成一定的暗损伤，所以需要对抛光后的材料进行腐蚀，去除精抛过程留下的损伤。用自行配制的腐蚀液进行腐蚀实验发现腐蚀后的材料表面光滑平整。

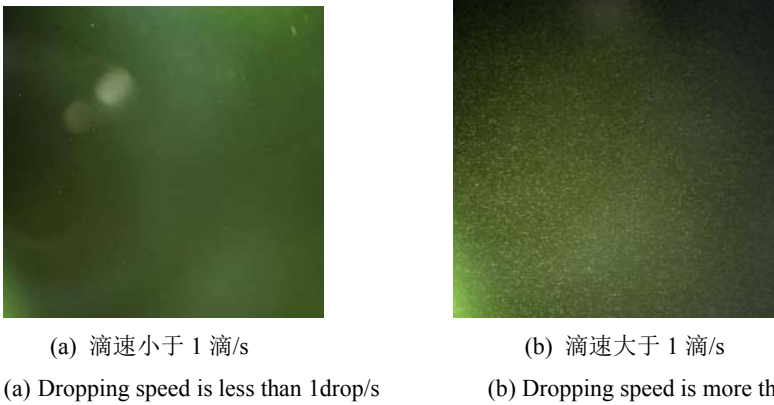


图 5 不同滴液速度下的显微图像 Fig. 5 Microscopic images at different drip speed

表 4 不同抛料配比下材料表面状态对比 Table 4 Comparison of material surfaces at different ratio of polishing liquid

Ratio of polishing liquid	Surface appearance
1:1（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	Smooth surface, without any bright point , there is a little scratch
2:1（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	There are fine scratches and no bright spots
3:1（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	Scratches become more obvious, without bright spots
4:1（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	The scratch becomes obvious and deeper, there is no bright spot
1:2（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	There is a lot of scratches on the surface of the material, without bright spots
1:3（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	Scratches have increased sharply and more clearly, without bright spots
1:4（Silica sol: H ₂ O ₂ ）	Scratches on the surface of the material are deeper and more obvious, without bright spots

本文选用两种传统腐蚀液对 InSb 进行处理，其金相显微镜图像如图 6 所示，用氢氟酸和双氧水配制成的 A 腐蚀液对 InSb 材料进行腐蚀，腐蚀后的表面图像如图 6(a)所示，其表面较为平整但有圆形的腐蚀坑出现；选用硝酸配成的 B 腐蚀液对材料进行腐蚀，腐蚀后的表面如图 6(b)所示，腐蚀后其表面粗糙，呈现橘皮状，倒装焊无法内找平，后续制作无法完成；利用自行研制的 AB 腐蚀液，对材料进行腐蚀实验，腐蚀后的表面如图 6(c)所示，表面比较光滑、平整、无腐蚀坑。

从以上配制的腐蚀液的腐蚀情况可以看出：要得到光滑平整的表面需要找到氧化物生成和去除速率的平衡，InSb 腐蚀有氧化物的形成和反应物溶解到溶液两个过程，这两个过程的平衡是关键。由氢氟酸和双氧水配制出来的 A 腐蚀液，其腐蚀速率较慢，该过程没有气体生成，但可能由于生成的氧化物不能快速的溶解而出现腐蚀坑；由硝酸配制出的 B 腐蚀液，腐蚀后的表面粗糙，可能是由于硝酸与 InSb 反应较为剧烈，有气体生成，产生的气泡不能及时脱离 InSb 表面而使得有气泡的地方反应滞后，使得有些地方反应快，从而造成图 6(c)中的情况，在实验中也可以观

察到此现象；配制成的 AB 腐蚀液，在反应速率上比 B 腐蚀液慢，可以避免因反应速率过快而造成表面粗糙度过大，而且 AB 腐蚀液也能有效地避免氧化物生成和反应物的溶解不平衡问题，使腐蚀后的表面光滑平整。

2 芯片性能的 I-V 特性

优化抛光参数后得到了表面光滑无划痕的 InSb 材料，采用 AB 腐蚀液进行湿法刻蚀，经过光刻、钝化、电极制备等工艺后，制作成中波红外光电二极管，二极管面积为 $3.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ，77 K 下进行 I-V 性能测试，测试结果如图 7 所示。可以看出，经芯片表面优化处理后，芯片的开启电压为 91.3 mV，零偏暗电流为 7.7 nA，零偏电阻与结面积乘积 R_0A 为 $8.16 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，其漏电率只有 5%，符合研制芯片的要求，说明该器件有很好的 I-V 特性，黑体探测率 D^* 达 $3.1 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。而表面有“亮点”的二极管有很大的漏电流， R_0A 只有 $97.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此可知优化抛光参数并经 AB 腐蚀液处理后材料表面质量良好，能制作出性能良好的器件。

表 5 加入氧化剂后不同压力、转速、滴液速率下表面状态对比

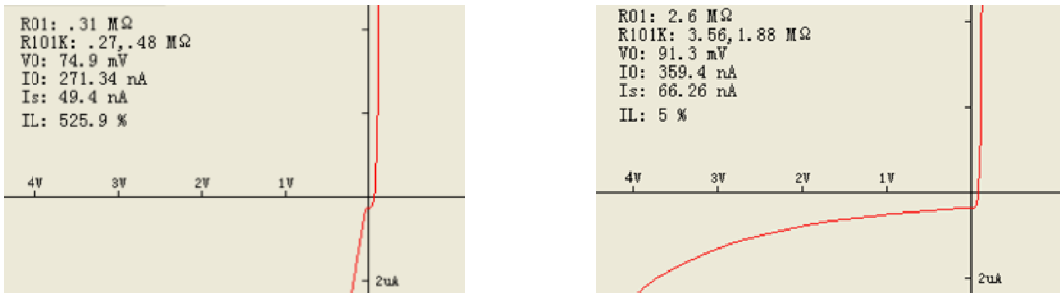
Table 5 Comparison of material surfaces at different pressure, speed, drip rate after adding oxidant				
Pressure/N	Ratio of polishing liquid	Dropping speed	Speed/(r/min)	Surface appearance
13.5	1:1 (H ₂ O ₂ : Silica sol)	1 Drop/s	80	Smooth surface, without any bright point
0	1:1 (H ₂ O ₂ : Silica sol)	1 Drop/s	120	Smooth surface, without any bright point
0	1:1 (H ₂ O ₂ : Silica sol)	5 Drop/s	80	Smooth surface, without any bright point



(a) A 腐蚀液 (a) A corrosion solution (b) B 腐蚀液 (b) B corrosion solution (c) AB 腐蚀液 (c) AB corrosion solution

图 6 不同腐蚀液腐蚀后材料表面显微图像

Fig.6 Topography of the surface after corrosion of different corrosion solutions



(a) 有“亮点”的材料 (a) Materials with "bright spots" (b) 表面光滑无划痕的材料(b) Smooth surface without scratching

图 7 不同表面状态材料的 I-V 曲线

Fig. 7 I-V curves of materials with different surface states

3 结论

通过对 InSb 芯片磨抛工艺条件的改善,发现在压力低于 4.5 N、转速低于 80 r/min、抛料配比为 1:1、滴料速度小于 1 滴/s 或加入氧化剂 H_2O_2 时 InSb 芯片上的“亮点”得到了彻底的解决。通过大量的腐蚀摸索实验,研制出对铋化锑有很好的腐蚀特性的 AB 腐蚀液,解决了采用常规腐蚀液引起的 InSb 芯片表面腐蚀坑或橘皮问题。腐蚀后 InSb 芯片表面光滑、平整。用该芯片制成的器件的 I - V 特性较好,黑体探测率 D^* 达 $3.1 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 胡鹤. 高压下 InSb 的电学性质和相变研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
HU He. Study on the electrical properties and phase transition of InSb under high pressure[D]. Changcun: Jilin University, 2011.
- [2] Wade T L, Vaidyanathan R, Happek U, et al. Electrochemical formation of a III-V compound semiconductor superlattice: InAs/InSb[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **500**(1): 322-332.
- [3] 张伟忠. 红外焦平面探测器发展战略研究[J]. *中国电子科学研究院学报*, 2004(5): 7-11.
ZHANG Weizhong. Research on the development strategy of infrared focal plane detector [J]. *Journal of China Institute of Electronic Science*, 2004(5): 7-11.
- [4] Simchi H. Optimisation of cooled InSb detectors[J]. *III-Vs Review*, 2004, **17**(7): 27-31.
- [5] Hishiki S, Kogetsu Y, Kanno I, et al. First detection of gamma-ray peaks by an undoped InSb Schottky detector[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2006, **559**(2): 558-560.
- [6] Oszwaldowski M, Berus T. Doping of InSb thin films with lead[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2000, **61**(6): 875-885.
- [7] Kim S H, LI S S. Theoretical investigation of InAs/GaInSb type-II superlattice infrared detectors for long wavelength and very long wavelength infrared applications[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2003, **16**(2): 199-208.
- [8] 赵超, 周立庆. InSb 晶片的表面状态参数研究[J]. *红外*, 2015, **36**(12): 18-26.
ZHAO Chao, ZHOU Liqing. InSb chip surface state parameters study[J]. *Infrared*, 2015, **36**(12): 18-26.
- [9] 郎艳菊. CZT 晶体加工表面/亚表面损伤研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
LANG Yanju. Study on the surface / subsurface damage of CZT crystal. [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.
- [10] Hopkins F K, Boyd J T. Dark current analysis of InSb photodiodes[J]. *Infrared Physics*, 1984, **24**(4): 391-395.
- [11] Bouslama M, Jardin C, Ghamnia M. The InSb(100) surface change during the argon ion bombardment and the electron stimulated oxidation[J]. *Vacuum*, 1995, **46**(2): 143-146.
- [12] 陈伯良. 红外焦平面成像器件发展现状[J]. *红外与激光工程*, 2005, **34**(1): 1-7.
CHEN Boliang. Development of infrared focal plane imaging devices [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, **34**(1): 1-7.
- [13] 陈坚邦, 王云春. GaAs 材料抛光机理的研究[J]. *稀有金属*, 1997(2): 144-148.
CHEN Jianbang, WANG Yunchun. GaAs. Research on the polishing mechanism of GaAs materials [J]. *Rare Metals*, 1997(2): 144-148.
- [14] 刘承霖, 刘玉岭, 张伟, 等. InSb 半导体材料的抛光液研究[J]. *半导体技术*, 2006, **31**(12): 912-914.
LIU Chenglin, LIU Yuling, ZHANG Wei, et al. Research on the polishing liquid of InSb semiconductor materials[J]. *Semiconductor Technology*, 2006, **31**(12): 912-914.
- [15] 刘承霖, 刘玉岭, 贾英茜, 等. InSb 抛光片表面粗糙度分析[J]. *微纳电子技术*, 2006, **43**(12): 592-594.
LIU Chenglin, LIU Yuling, JIA Yingqian, et al. InSb polishing sheet surface roughness analysis[J]. *Micro Nano Electronic Technology*, 2006, **43**(12): 592-594.