

# 化学腐蚀和硫处理对 InSb(111) 表面的影响\*

陆春明 李喆深 董国胜

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海, 200433

任 静 龚雅谦

中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083

1991年4月19日收到

本文应用俄歇电子能谱和 X 射线光电子能谱对化学腐蚀和硫处理的 InSb 表面进行了研究. 实验中发现经过 CP-4 腐蚀以后在样品的表面生成了 InSb 的氧化层, 氧化层中的组分是锑的氧化物明显多于铟的氧化物. 样品经过硫处理以后能够除去 InSb 表面的氧化层并且形成硫化物钝化层.

PACC: 8160C; 6848; 7920F; 7960

## 一、引 言

InSb 是一种窄禁带 III-V 族化合物半导体材料, 在制造红外探测器和霍耳器件等方面有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>. 为了做成 MIS 结构, 通常采用热生长或阳极氧化方法在 InSb 表面生长一层自然氧化层或者采用化学汽相淀积方法在 InSb 表面淀积一层  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{N}_x$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  或其它介质膜作为绝缘层. 目前器件的性能在很大程度上受限于 InSb 衬底和介质层之间的界面特性. 经验表明, 在生长或者淀积介质层之前, InSb 衬底的表面处理对于 InSb/介质层界面的特性有着重要的影响, 因此会直接影响到器件的电学特性. 化学腐蚀是器件制造工艺中常用的表面处理方法之一. 由于化合物半导体材料中 III 族元素与 V 族元素在化学性质上的差异, 使得 InSb 表面的化学腐蚀问题比硅材料要复杂得多. 因而各种表面分析测试手段包括 X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 已经被用来分析和评估各种不同的化学腐蚀方法对 InSb 表面的影响<sup>[2-10]</sup>.

硫钝化是近几年发展起来的一种新工艺<sup>[11]</sup>. GaAs 表面经硫处理以后, 表面特性得到改善, 制成器件的性能也得到提高. 同时在研究硫钝化的机理方面也已经做了大量的工作, 并在硫钝化可以去除 GaAs 表面的氧化层, 形成 S/GaAs 界面并降低表面态密度等方面取得了一致的看法. 但对硫是否与镓原子成键以及费密能级钉扎等方面尚有一些

\* 国家自然科学基金资助的课题.

分歧<sup>[12,13]</sup>。一些作者<sup>[14]</sup>还在 InP 半导体表面进行硫钝化的研究。但是有关 InSb 表面的硫钝化研究近年来未见到很多的报道。

本文应用 AES 和 XPS 对工艺中常用的 CP-4 (氢氟酸/硝酸/冰醋酸) 腐蚀液处理的 InSb 表面和硫化铵溶液处理的 InSb 表面进行了研究, 旨在了解化学腐蚀和硫处理对 InSb 表面的影响。在实验中发现经 CP-4 腐蚀液处理后在样品表面生成的氧化层中的组分是铟的氧化物明显多于锡的氧化物。样品经硫化铵处理以后能除去 InSb 表面的氧化层并且形成硫化物钝化层。硫在 InSb 表面的行为与它在 GaAs 表面的行为极为相似。

## 二、实 验

样品为(111)晶向的 InSb 单晶, 导电类型为 n 型, 载流子浓度为  $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 。样品经机械抛光和清洗之后分别按以下方式进行处理: (1) 用氢氟酸: 硝酸: 冰醋酸(3:5:3) 溶液腐蚀 3s, 然后用去离子水冲洗干净, 称为快 CP-4 处理; (2) 先用氢氟酸: 硝酸: 冰醋酸(1:1:12) 溶液腐蚀 2min, 接着再用氢氟酸: 硝酸: 冰醋酸(1:1:6) 溶液腐蚀 30s, 然后用去离子水冲洗干净, 称为慢 CP-4 处理; (3) 按慢 CP-4 方法处理后, 再放入硫化铵溶液中浸泡 24h, 取出后用去离子水冲洗干净并用氮气吹干, 称为硫化铵处理。

样品的测量在 VG ESCALAB-5 型电子能谱仪上进行, 真空室的基本压强优于  $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 。AES 和 XPS 测量所用的电子能量分析器为一个  $150^\circ$  的球形分析器。AES 测量时, 入射电子束能量为 3keV, 束流约为  $10 \mu\text{A}$ 。AES 记录的为一次微商谱  $dN(E)/dE$ , 采用固定减速比 (CRR) 模式, 减速比取 4。在 XPS 测量中采用  $\text{Mg}K_{\alpha}$  线 ( $h\nu = 1253.6 \text{eV}$ ) 为激发光源, 功率为 260W。电子能量分析器采用固定通能 (CAE) 模式, 通能取为 50eV, 能量分辨率约为 1eV。样品的法线和电子能量分析器之间的夹角, 在 XPS 和 AES 测量时分别为  $7^\circ$  和  $21^\circ$ 。根据 In (MNN) 和 Sb (MNN) 俄歇电子以及 In3d 和 Sb3d 芯态光电子的平均自由程, 样品法线与电子能量分析器之间的夹角, 可以估计 AES 和 XPS 的探测深度分别为  $30\text{\AA}$  和  $50\text{\AA}$ 。AES 图中的电子动能坐标和 XPS 图中的结合能坐标是根据 C (KLL) 俄歇峰 (273eV 电子动能) 和  $\text{Ag}3d \frac{5}{2}$  芯态电子峰 ( $368.29\text{eV} \pm 0.01$  结合能) 分别进行校正。

## 三、结果与讨论

### 1. AES 结果

图 1(b), (c) 和 (d) 分别为 InSb 样品经过快慢两种 CP-4 处理和硫化铵处理后测得的 AES 图。为了比较, 在图 1(a) 中也给出 InSb(111) 清洁表面的 AES 图。样品的清洁表面是通过氩离子溅射和退火处理后获得的。

对于 InSb 清洁表面, 如图 1(a) 所示, 铟的两个主要俄歇特征峰  $\text{In}_1$  和  $\text{In}_2$  的峰位分别为 402eV 和 408eV, 它们的峰顶到基线 (零线) 之间的高度比  $\text{In}_1/\text{In}_2$  为 1.18; 锡的两

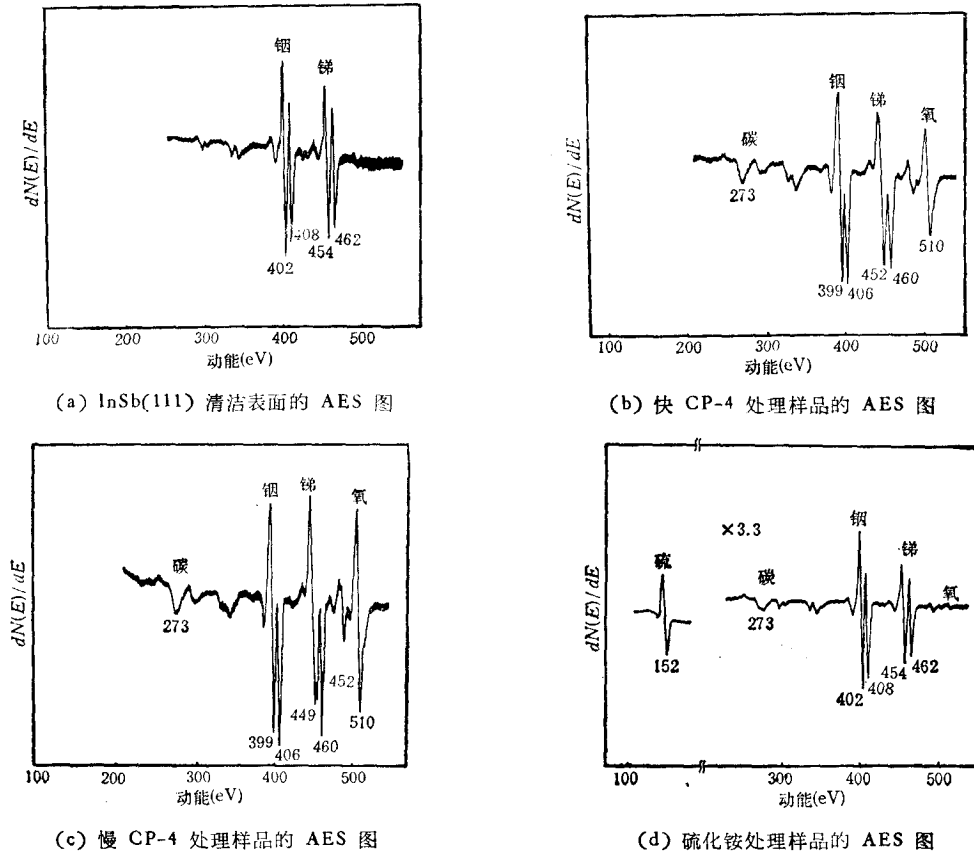


图 1

个主要俄歇特征峰  $Sb_1$  和  $Sb_2$  的峰位分别为 454eV 和 462eV, 它们的峰顶到基线之间的高度比  $Sb_1/Sb_2$  为 1.12. 这和其它作者<sup>[2,9,10]</sup>在 InSb 样品表面测得的结果相比是一致的.

InSb 样品经过快慢两种 CP-4 处理以后, 在图 1(b) 和 (c) 所示的 AES 图中均可观察到很强的氧的俄歇信号, 对于快慢两种 CP-4 处理的样品, 氧峰 (510 eV) 和铟峰 (399eV) 的峰高之比分别为 0.6 和 0.9. 说明经过 CP-4 处理后在 InSb 表面生成了一层氧化层.

除此之外, 在图 1(b) 和 (c) 中还可以观察到铟和锑的两个主要俄歇特征峰与清洁表面的俄歇特征峰相比在峰形上存在着明显的差别. 经过快慢两种 CP-4 处理后, 铟的两个主要俄歇峰  $In_1$  和  $In_2$  的峰位分别移至 399eV 和 406eV. 它们的峰高比  $In_1/In_2$  对于快 CP-4 和慢 CP-4 处理的样品分别为 0.99 和 0.91. 这和在  $In_2O_3$ -InSb 界面区域观察到的铟的俄歇峰相比在峰形上比较接近<sup>[2,9,10]</sup>. 经过 CP-4 处理后锑的俄歇特征峰在峰形上发生了更为明显的变化. 对于快 CP-4 处理的样品, 锑的主要俄歇峰仍为  $Sb_1$  和  $Sb_2$  两个峰, 但它们的峰位分别移至 452eV 和 460eV, 它们的峰高比  $Sb_1/Sb_2$  为 0.98. 这和在  $Sb_2O_3$ -InSb 界面区域中观察到的锑的俄歇特征峰极为相似<sup>[9]</sup>. 对于慢 CP-4 处理的样品, 锑的主要俄歇特征峰为  $Sb_0$ ,  $Sb_1$  和  $Sb_2$  三个峰, 它们的峰位分别为 449eV, 452eV

和 460eV。一般认为铟的俄歇特征峰出现三个峰的峰形是铟原子处于  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  氧化状态的一个典型标志<sup>[9,10]</sup>。这三个峰被认为是由于处于氧化状态而发生化学位移的铟的两个俄歇峰和两个处于金属态的铟的俄歇峰叠加的结果<sup>[11]</sup>。元素的俄歇特征峰在线形上的变化(包括峰位的移动,峰与峰之间的高度变化,某个峰的消失以及某个新峰的出现)实际上相当灵敏地反映了这种元素的原子所处的化学环境的变化<sup>[16]</sup>,因而也可以从俄歇峰的峰形变化来辨认原子所处的化学环境。通过铟和铟的俄歇特征峰的峰形变化的比较,也说明了经过 CP-4 处理以后在样品表面生成了一层 InSb 的氧化层。根据图 1(c) 中观察到的氧峰和铟峰之比明显大于 (b) 中氧峰与铟峰之比以及在 (c) 中铟的俄歇峰具有与氧化态中铟的俄歇峰相一致的三个峰的峰形,还可以推断经过慢 CP-4 处理以后在 InSb 样品表面生成的氧化层比较厚。

对于硫化铵处理的样品,从图 1(d) 所示的 AES 图中可以观察到铟的两个俄歇峰  $\text{In}_1$  和  $\text{In}_2$  的峰位为 402eV 和 408eV,峰高比  $\text{In}_1/\text{In}_2$  为 1.14; 铟的两个俄歇峰  $\text{Sb}_1$  和  $\text{Sb}_2$  的峰位为 454eV 和 462eV,它们的峰高比  $\text{Sb}_1/\text{Sb}_2$  也为 1.14。这些数据和在 InSb 清洁表面测得的数据相比比较接近。此外,在图 1(d) 中还能观察到氧的俄歇信号明显地减小。氧峰(510eV)和铟峰(402eV)的峰高之比仅为 0.04。而且在谱图中还可以观察到明显的硫的俄歇特征峰。由此说明样品在硫化铵溶液中浸泡之后可以去除样品表面的氧化层,同时又在表面生成一层新的硫化物钝化层。在图 1(b), (c) 和 (d) 所示的 AES 图中,还可以观察到碳的俄歇信号。碳峰和铟峰的峰高之比对于三种不同处理的样品均在 0.1 左右。碳沾污很可能是在样品表面处理之后以及样品传递到真空室之前的那段时间内因暴露空气引起的。

## 2. XPS 结果

图 2(a) 和 (b) 为 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS 图。图 2 中的曲线 A, B 和 C 是 InSb 样品经过快慢两种 CP-4 处理和硫化铵处理后用 XPS 测得的。在 InSb 清洁表面测得的 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS 在图 2 中用虚线表示。

如图 2 所示,对于 InSb 清洁表面,在 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS 中均可观察到由自旋-轨道耦合引起 3d 能级分裂的两个峰  $\text{In}3d \frac{3}{2}$  (451.9eV B. E.),  $\text{In}3d \frac{5}{2}$  (444.3 eV B. E.) 和  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  (537.1eV B. E.),  $\text{Sb}3d \frac{5}{2}$  (527.8eV B. E.)。毫无疑问它们分别来自于 InSb 中的 In3d 和 Sb3d 芯态能级。

对于快慢两种 CP-4 处理的样品,在图 2(b) 的曲线 A 和 B 中可以发现  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  和  $\text{Sb}3d \frac{5}{2}$  峰在高结合能端都有一个化学位移约为 2.6eV 的位移峰。根据 Vasquez 等人<sup>[5,6]</sup>和 Iwasaki 等人<sup>[9]</sup>的研究,氧与 InSb 反应生成  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  引起 Sb3d 芯态能级发生的化学位移分别为 2.8eV 和 2.6eV,和我们观察到的结果相当接近。于是可以认为位移峰是来自于  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  中铟的贡献,而未位移峰是来自于 InSb 衬底中的铟的贡献。应该说明的是  $\text{Sb}3d \frac{5}{2}$  芯态峰的位移峰的峰位大约在 530.4eV (B. E.) 处,而 O1s 峰的峰位大约在 531

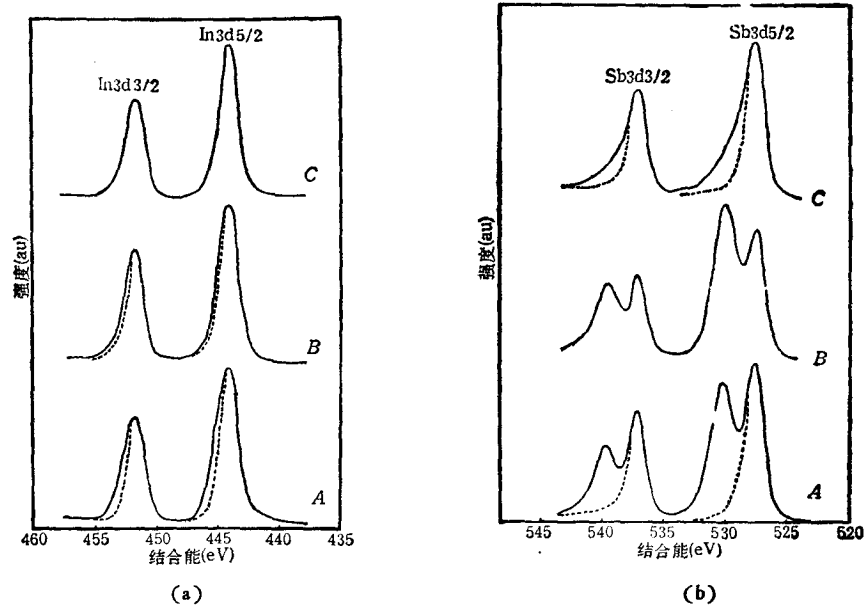


图 2

(a) 和 (b) 分别为用不同方法处理的 InSb 样品的 In3d 和 Sb3d 芯态 XPS; 曲线 A、B 和 C 分别对应于快慢两种 CP-4 处理和硫化铵处理的样品; 虚线表示的曲线对应于 InSb 清洁表面

eV(B. E.) 处, 所以在图 2(b) 的曲线 A 和 B 中所观察到的  $\text{Sb}3d \frac{5}{2}$  峰的位移峰中还应该叠加了  $\text{O}1s$  信号。从 CP-4 处理样品的 In3d 芯态谱, 如图 2(a) 的曲线 A 和 B 所示, 可以发现  $\text{In}3d \frac{3}{2}$  和  $\text{In}3d \frac{5}{2}$  峰与清洁表面的 In3d 峰相比在高结合能端都有明显的展宽现象。根据前面 AES 的测量结果, 经过 CP-4 处理以后样品表面存在着铟的氧化物, 因此展宽部分应该来自于  $\text{In}_2\text{O}_3$  中的铟的贡献。已经有人报道  $\text{In}_2\text{O}_3$  中的 In3d 能级和 InSb 中的 In3d 能级之间有  $1.3\text{eV}$  的化学位移<sup>[9]</sup>。由于仪器能量分辨率的限制, 在我们的实验中不能够把氧化态的 In3d 峰和衬底中的 In3d 峰区分开来。XPS 的结果也说明了经过 CP-4 处理后在 InSb 表面生成了氧化层。这和我们前面 AES 的结果是一致的。

为了估算 CP-4 腐蚀以后在 InSb 表面生成的氧化层中铟的氧化物和锑的氧化物的相对浓度, 现作如下近似: (1) 假定氩离子溅射和退火处理以及化学腐蚀对 InSb 衬底表面的化学配比的影响可以忽略, 因此 InSb 衬底表面的铟和锑的原子数之比被确定为 1; (2) 假定化学腐蚀生成的表面氧化层对于来自衬底的  $\text{In}3d \frac{3}{2}$  峰和  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  峰的衰减相同。根据上述假定, 氧化层中锑和铟的原子数之比  $x(\text{Sb}/\text{In})$  可以用下面简单的式子进行粗略地估算:

$$x(\text{Sb}/\text{In}) = \frac{A_{\text{InB}}}{A_{\text{SbB}}} \cdot \frac{A_{\text{SbS}}}{A_{\text{InS}}}$$

式中  $A_{\text{InB}}$  为清洁表面  $\text{In}3d \frac{3}{2}$  峰的面积,  $A_{\text{SbB}}$  为清洁表面  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  峰的面积,  $A_{\text{InS}}$  为

$\text{In}3d \frac{3}{2}$  峰展宽部分的面积,  $A_{\text{Sb}3d}$  为  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  位移峰的面积。计算结果得到氧化层中铟和锑的原子数之比  $x(\text{Sb}/\text{In})$  对于快 CP-4 和慢 CP-4 处理的样品分别为 3 和 8。结果表明经过 CP-4 处理后在 InSb 表面生成的氧化层中铟的氧化物明显多于锑的氧化物,而且慢 CP-4 处理的样品表面氧化层中铟的氧化物成分更多。这和用热氧化<sup>[1,2]</sup>或者阳极氧化方法<sup>[2,9,10]</sup>在 InSb 表面生成氧化层中的情况恰好相反。用上述方法生成的氧化层的组分被认为是锑的氧化物明显多于铟的氧化物。一种可能的解释是由于化学腐蚀方法和热氧化或者阳极氧化方法在 InSb 表面生成氧化层的机理不同。一般认为 CP-4 腐蚀液中,氢氟酸是被用来作为腐蚀剂以去除 InSb 表面的氧化物;硝酸是被用来作为氧化剂使得 InSb 表面的铟原子和锑原子发生氧化生成氧化物;冰醋酸是作为络合剂用来调整腐蚀液中氢氟酸和硝酸的浓度从而控制腐蚀速率和氧化速率。InSb 样品在 CP-4 处理的过程中,如果铟的氧化物比锑的氧化物更容易被腐蚀,或者锑原子比铟原子更容易氧化,或者上述情况同时发生,都会造成表面氧化层中铟的氧化物多于锑的氧化物的状况。

Vasquez 等人<sup>[9]</sup>也曾使用 XPS 研究经 CP-4 腐蚀的 InSb 表面。他们发现经过化学腐蚀以后  $\text{Sb}3d$  和  $\text{In}3d$  都有很大的化学位移(分别为 3.7eV 和 1.7eV)。他们把这归结为生成了铟和锑的氟化物并认为没有氧化物成分。但是在我们的  $\text{Sb}3d$  芯态谱中没有发现他们所报道的化学位移为 3.7eV 的位移峰,而且在 XPS 和 AES 中也没有发现  $\text{F}1s$  峰和  $\text{F}(KLL)$  俄歇峰。正如 Vasquez 等人在分析中所指出的,很多因素如带电效应、末态弛豫等都会影响化学位移的值。而且有证据表明同一种化学状态可以有不同的化学位移,不同的化学状态也可以有相同的化学位移。他们对 CP-4 腐蚀以后在 InSb 样品表面生成  $\text{SbF}_3$  和  $\text{InF}_3$  的指认也仅仅是一种猜测。而我们的实验结果表明 CP-4 腐蚀后 InSb 样品表面并不会形成氟化物。

对于经过硫化铵处理的 InSb 样品,在图 2(a) 中曲线 C 所示的  $\text{In}3d$  芯态谱中,可以看到硫处理样品的  $\text{In}3d$  芯态峰基本上和 InSb 清洁表面的  $\text{In}3d$  芯态峰相同,没有观察到明显的峰形展宽。说明经过硫处理后 InSb 表面的铟原子不存在与氧成键的状态。在硫处理样品的  $\text{Sb}3d$  芯态谱中,如图 2(b) 中曲线 C 所示,可以观察到  $\text{Sb}3d \frac{3}{2}$  和  $\text{Sb}3d \frac{5}{2}$  峰在高结合能端由于叠加了一个位移峰而出现了明显的肩膀。根据我们的 AES 结果,经过硫处理以后在样品表面观察到的氧的俄歇信号比处理之前减小 20 倍,并且还可以观察到明显的硫的俄歇峰,我们可以认为在  $\text{Sb}3d$  芯态谱中观察到的肩膀是由于与硫成键的表面锑原子的贡献。这和 Vasquez 等人<sup>[9]</sup>报道的结果一致。我们的 AES 和 XPS 结果都说明经过硫处理以后可以除去 InSb 样品表面的氧化层,同时又在样品表面形成一层新的硫化物钝化层。XPS 的实验结果给出了硫处理后硫与 InSb 表面的锑原子成键的直接证据。由于没有观察到硫处理后  $\text{In}3d$  芯态峰有明显的展宽,因此 XPS 的结果还不能确认硫处理后硫也与 InSb 表面的铟原子成键。在用紫外光电子能谱 (UPS) 测得的硫处理样品的  $\text{In}4d$  芯态谱中,我们观察到有一个化学位移约为 0.7eV 的位移峰,说明硫与 InSb 表面的铟原子也是成键的(细节另文发表)。在 XPS 测量中没有观察到硫与 InSb 表面的铟原子成键而引起的化学位移峰可能是因为 XPS 的表面探测灵敏度

和能量分辨率都不如 UPS。在 GaAs 表面硫钝化研究中, 人们已经一致认为硫处理可以除去 GaAs 表面的氧化层并且形成 S/GaAs 界面层。Sandroff 等人<sup>[11,13]</sup>根据他们的研究结果认为硫处理以后硫只与 GaAs 表面的砷原子成键, 而不与表面的镓原子成键。但是 Spindt 等人<sup>[12]</sup>的实验结果表明硫处理以后硫既与 GaAs 表面的砷原子成键, 也与表面的镓原子成键。在硫是否与镓原子成键这个问题上, 目前还没有一致的看法。与 GaAs 表面硫处理的研究结果相比较, 我们发现硫在 InSb 表面的行为与硫在 GaAs 表面的行为极为相似。

- [ 1 ] C. W. Wilmsen, *Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces*, Plenum Press, New York, (1985).
- [ 2 ] C. W. Wilmsen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 64.
- [ 3 ] J. D. Langan and C. R. Viswanathan, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1479.
- [ 4 ] H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura, *Surf. Sci.*, **26**(1979), 811.
- [ 5 ] R. P. Vasquez and F. J. Gruthaner, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 3509.
- [ 6 ] R. P. Vasquez and F. J. Gruthaner, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 431.
- [ 7 ] F. D. Auret, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 2752.
- [ 8 ] F. D. Auret, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 2115.
- [ 9 ] J. Bragman and Y. Shapira, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(1985), 959.
- [ 10 ] J. Bragman, Y. Shapira and Z. Calahorra, *Thin Solid Film*, **125**(1985), 347.
- [ 11 ] C. J. Sandroff, N. N. Notteburg, J. C. Bischoff and R. Bhat, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 33.
- [ 12 ] C. J. Spindt, D. Liu, K. Miyano, P. L. Meissner, T. T. Chiang, T. Kendelewicz, I. Lindau and W. E. Spicer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989), 861.
- [ 13 ] C. J. Sandroff, M. S. Hedge and C. C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**(1989), 847.
- [ 14 ] C. W. Wilmsen, K. M. Geib, J. Shin, R. Lyer and D. L. Lile, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**(1989), 851.
- [ 15 ] P. Legare, L. Hilaire and C. Maire, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **5**(1980), 771.
- [ 16 ] H. H. Madden, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 677.

## INFLUENCE OF CHEMICAL ETCHING AND SULFIDE TREATMENT ON InSb(111) SURFACES

LU CHUN-MING LI ZHE-SHEN DONG GUO-SHENG

*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433*

REN JING GONG YA-QIAN

*Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083*

(Received 19 April 1991)

### ABSTRACT

The chemical etched and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -treated InSb(111) surfaces have been studied using Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. It is found that after etching in the CP-4 solution the InSb surfaces are covered by a native oxide overlayer in which the amounts of Sb oxide are obviously more than In oxide. The native oxide layer on the InSb surfaces is completely removed by sulfide treatment and then a sulfide passivation layer forms on the sample surfaces.

**PACC:** 8160C; 6848; 7920F; 7960