

УДК 621.315.5

## Влияние режимов химической обработки монокристаллов InSb на состав и структуру поверхности

Л. В. Киселева, А. А. Лопухин, Ю. С. Мезин, А. В. Савостин, П. В. Власов, О. С. Вяткина

*Многочисленные исследования показали, что параметры приборов на основе узкозонных полупроводников могут существенно зависеть от обработки и состояния поверхности. Были проведены исследования поверхности (100) InSb после химико-механической и химико-динамической полировки с использованием травителей на основе водных растворов перекиси водорода и винной кислоты. Состав контролировался методами ЭСХА и Оже-спектроскопии. Показано, что образующиеся на поверхности окислы индия и сурьмы зависят от обработки, а в некоторых случаях дополняются соединениями элементов основной матрицы с углеродом.*

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz

**Ключевые слова:** матричный фотоприемник, МФП, фоточувствительный элемент, ФЧЭ, химико-механическая полировка, ХМП, химико-динамическая полировка, ХДП, InSb, электронная спектроскопия для химического анализа, ЭСХА, Оже-спектры.

### Введение

Изготовление МФП на основе узкозонных материалов требует утоньшения базовой области до толщины 10—20 мкм с сохранением геометрических размеров ФЧЭ. Процесс утоньшения включает химико-механическую полировку (ХМП) до толщины 80—100 мкм и последующую химико-динамическую полировку (ХДП) до конечной толщины 10—20 мкм.

Целью данной работы являлось комплексное исследование поверхности (100) монокристалла InSb после химико-механической и химико-динамической полировки.

### Экспериментальная часть

При исследовании поверхности монокристалла InSb после ХМП с различным содержанием компонентов травителей, в том числе винной кислоты и хлорида натрия (NaCl), решались три основных задачи:

– исследование кинетических и полирующих свойств раствора;

– определение элементного состава поверхности;

– определение кристаллической структуры материала.

Химико-механическое полирование — процесс полирования, совмещающий механическое воздействие абразивных частиц и химическое — в виде активных компонентов суспензии, подаваемой в зазор между поверхностями подложки и полировальника [1].

В большинстве публикаций по ХМП полупроводниковых материалов использованы суспензии с различными размерами частиц абразива [2]. Принимая во внимание низкую микротвердость материала InSb и конечную рабочую толщину образца 10—20 мкм, в работе использовалась бездефектная ХМП, исключающая загрязнения поверхности и пластические деформации поверхностного слоя. За основу был взят безабразивный раствор винной кислоты и перекиси водорода [3]. Винная кислота является комплексообразователем, а перекись водорода — окислителем. Однако скорость растворения InSb в таком растворе была низка и составляла всего порядка 0,08 мкм/мин, что не позволяет его использовать в промышленном производстве.

Как известно, при наличии окислителя и комплексообразователя поверхность (100) монокристалла InSb находится в пассивном состоянии. Поэтому необходимо было найти недостающий компонент, который бы активировал поверхность. Для этого был проведен предварительный анализ известных химических травителей для InSb. Оказалось, что почти все травители содержат плавиковую кислоту (HF) или соляную кислоту (HCl).

---

**Киселева Лариса Васильевна**, старший научный сотрудник.  
**Лопухин Алексей Алексеевич**, начальник участка измерений.  
**Мезин Юрий Сергеевич**, главный специалист.  
**Савостин Александр Викторович**, ведущий инженер-технолог.  
**Власов Павел Валентинович**, ведущий инженер.  
**Вяткина Олеся Сергеевна**, инженер 2 категории.  
АО «НПО «Орион».  
Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.  
E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2015 г.

© Киселева Л. В., Лопухин А. А., Мезин Ю. С., Савостин А. В., Власов П. В., Вяткина О. С., 2015

Известно также, что галогенид-ионы обладают специфической адсорбцией, и в ряду  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  адсорбционная способность увеличивается [2].

Принимая во внимание, что кислоты HCl и HF разрушают поверхность полировальника, выполненную из х/б ткани, а также учитывая, что хлорид-ион  $Cl^-$  обладает большей адсорбционной способностью, чем фторид-ион  $F^-$ , а бромид-ион  $Br^-$  и иодид-ион  $I^-$  хорошо окисляются перекисью водорода (на основе стандартных окислительно-восстановительных потенциалов [3]), в конечном итоге было принято решение использовать в качестве активирующей добавки хлорид натрия NaCl.

Зависимость скорости травления InSb от мольной концентрации NaCl (в единицах моль/л) для винной кислоты представлены на рис. 1. Кроме органических кислот-комплексообразователей и хлорида натрия один литр раствора содержит следующие компоненты: 230 мл 30%-перекиси водорода и 75 мл этиленгликоля (для увеличения вязкости раствора). Весь процесс ХМП проводился при давлении на образец  $5 \cdot 10^{-3}$  Н/м<sup>2</sup>, при этом площадь образца 2 см<sup>2</sup>, скорость вращения полировальника 35 об/мин.

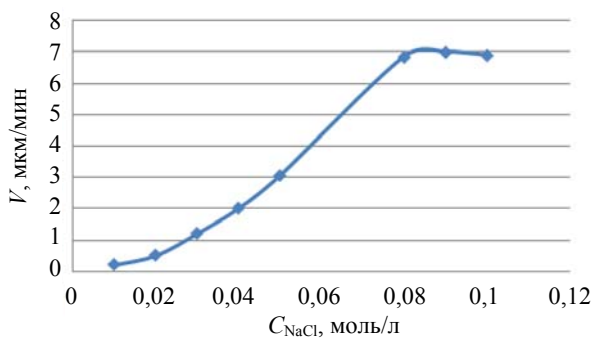


Рис. 1. Зависимость скорости травления InSb от мольной концентрации NaCl

Из графиков зависимости скорости съема  $V$  от концентрации NaCl видно, что при увеличении  $C_{NaCl}$  скорость съема достигает предельного значения 7 мкм/мин. Другими словами, при достижении значения концентрации  $C_{NaCl} = 0,08$  моль/л скорость съема увеличивается почти на два порядка по сравнению с полным отсутствием активирующей добавки (от 0,08 до 7 мкм/мин) и далее не меняет своего значения при концентрациях соли  $C_{NaCl} > 0,08$  моль/л.

Исследование полирующих свойств растворов проводилось измерением достигнутой шероховатости  $R_a$  на профилометре Dektak в зависимости от величины съема слоя  $h$  при травлении. На рис. 2 представлены результаты исследования для растворов с концентрацией NaCl 0,02 и 0,08 моль/л.

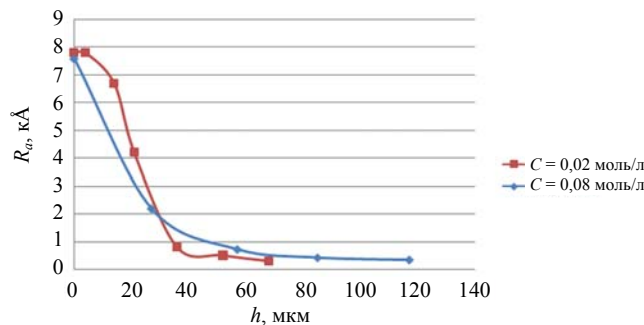


Рис. 2. Зависимость шероховатости  $R_a$  от величины съема  $h$

Из рис. 2 очевидно, что для получения поверхности с шероховатостью 0,3—0,5 нм наиболее целесообразно на начальном этапе проводить ХМП с раствором большей концентрацией  $C_{NaCl} = 0,08$  моль/л (раствор № 1) до достижения шероховатости  $R_a = 2$  нм (0,2 мкм), а затем продолжить процесс финишного полирования на растворе с концентрацией  $C_{NaCl} = 0,02$  моль/л (раствор № 2).

Элементный состав поверхности контролировался методами электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и Оже-спектроскопии на двухкамерной аналитической установке «Микролаб МК II» в условиях сверхвысокого вакуума (давление не хуже  $10^{-9}$  мбар). Возбуждение характеристических электронов осуществлялось рентгеновским излучением с энергией фотонов 1486,6 эВ (Al-катод). При Оже-спектроскопии энергия первичных электронов составляла 5 кэВ.

Элементный состав поверхности контролировался методами ЭСХА [6] и Оже-спектроскопии [7] на двухкамерной аналитической установке «Микролаб МК II» в условиях сверхвысокого вакуума (не хуже  $10^{-9}$  мбар). Возбуждение характеристических электронов осуществлялось рентгеновским излучением с энергией фотонов 1486,6 эВ (Al катод). При Оже-спектроскопии энергия первичных электронов составляла 5 кэВ. Морфология поверхности изучалась на растровом электронном микроскопе SEM-515.

Для проведения сравнительных испытаний режимов полировки использовались 4 образца. Образцы № 1 и 2 подвергались ХМП растворами с содержанием 0,08 моль/л и 0,02 моль/л NaCl, соответственно. Образцы № 3 и 4 проходили ту же самую обработку, что и образцы № 1 и 2, но с последующей ХДП.

После снятия с помощью ХМП слоя толщиной 100 мкм оценивалось структурное совершенство монокристаллов InSb методом двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии на трехкристалльном рентгеновском спектрометре с использованием характеристического  $CuK\alpha 1$  излучения и германиевого монохроматора в отражении 400. Экспериментальная кривая дифракционного отра-

жения имеет полуширину 15", что, с учетом дисперсии прибора и свертки с монохроматором, указывает на высокое кристаллическое совершенство InSb после ХМП. Идентичность результатов в различных точках поверхности свидетельствует о высокой степени однородности структуры.

После снятия с помощью ХМП 100 мкм оценивалось структурное совершенство монокристаллов InSb методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии на трехкристальном рентгеновском спектрометре с использованием характеристического  $\text{CuK}\alpha$  излучения и германиевого монохроматора в отражении 400. Экспериментальная кривая дифракционного отражения имеет полуширину 15", что с учетом дисперсии прибора и свертки с монохроматором указывает на высокое кристаллическое совершенство InSb после ХМП. Идентичность результатов в различных точках поверхности свидетельствует о высокой степени однородности структуры.

Исследование состава поверхностных слоев осуществлялось при послойном травлении ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 7 кэВ в установке «Микролаб МК II».

Оказалось, что на поверхности всех образцов присутствуют окисные пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Одновременно в спектре ЭСХА (рис. 3) видна ли-

ния углерода, адсорбированного из воздуха, причем с выделенным плечом с высокоэнергетичной стороны. Линия кислорода 1s в спектрах ЭСХА маскируется линией сурьмы 3d5/2, но кислород хорошо виден в Оже-спектрах (рис. 4).

На поверхности всех образцов присутствуют окисные пленки  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Одновременно в спектре ЭСХА (рис. 3) видна линия углерода, адсорбированного из воздуха, с выделенным плечом с высокоэнергетичной стороны. Линия кислорода 1s в спектрах ЭСХА маскируется линией сурьмы 3d5/2, но кислород хорошо виден в Оже-спектрах (рис. 4).

Толщина окисного слоя варьировалась в зависимости от параметров химической обработки. Сравнительная оценка проводилась по соотношению спектральных линий 3d5/2 чистой и окисленной сурьмы. Составляющая окисла уменьшается от образца № 1 к № 4. После травления ионами  $\text{Ag}^+$  в течение 5 с заметно уменьшается вклад окисла на образцах № 1 и № 2 или исчезает совсем на образцах № 3 и 4. Спектр ЭСХА одного из образцов приведен на рис. 5.

Соответствующие изменения для 3d5/2 линии индия проявляются в ее сдвиге в низкоэнергетическую сторону на 0,3 эВ, т. к. расстояние между спектральными линиями чистого и окисленного индия по разным данным составляет от 0,1 до 1,1 эВ.

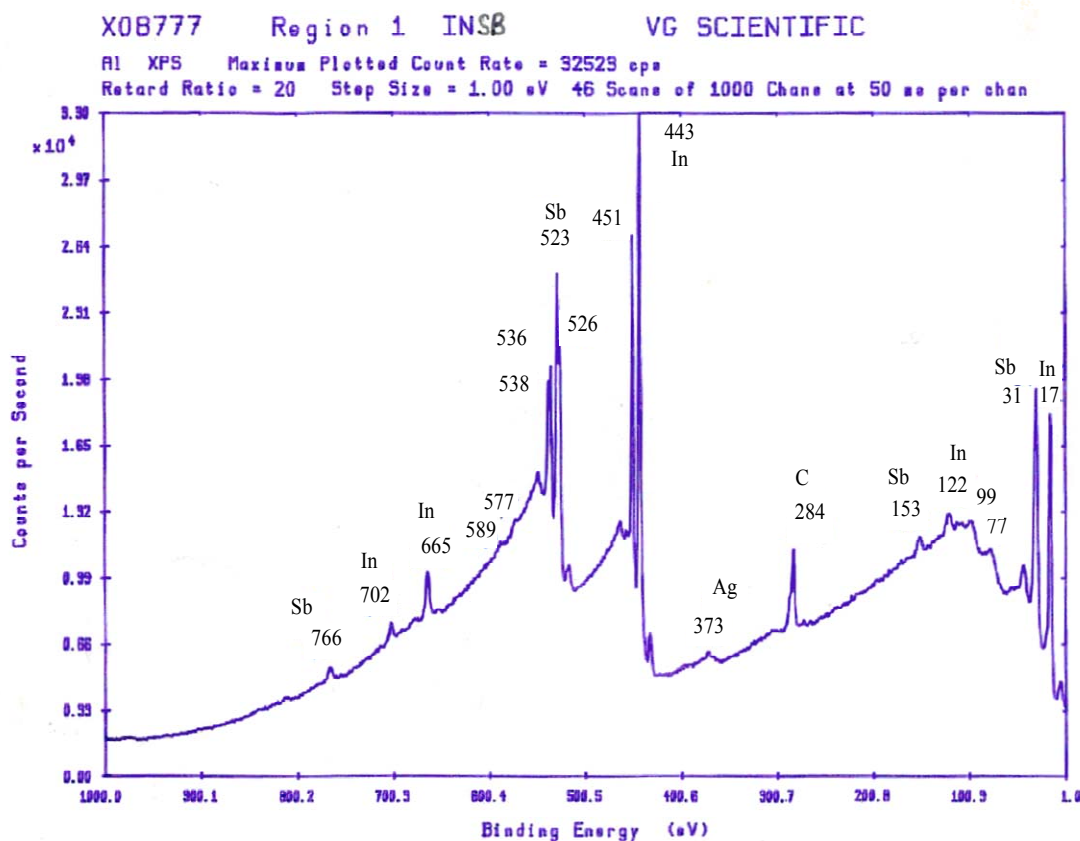


Рис. 3. Спектр ЭСХА поверхности

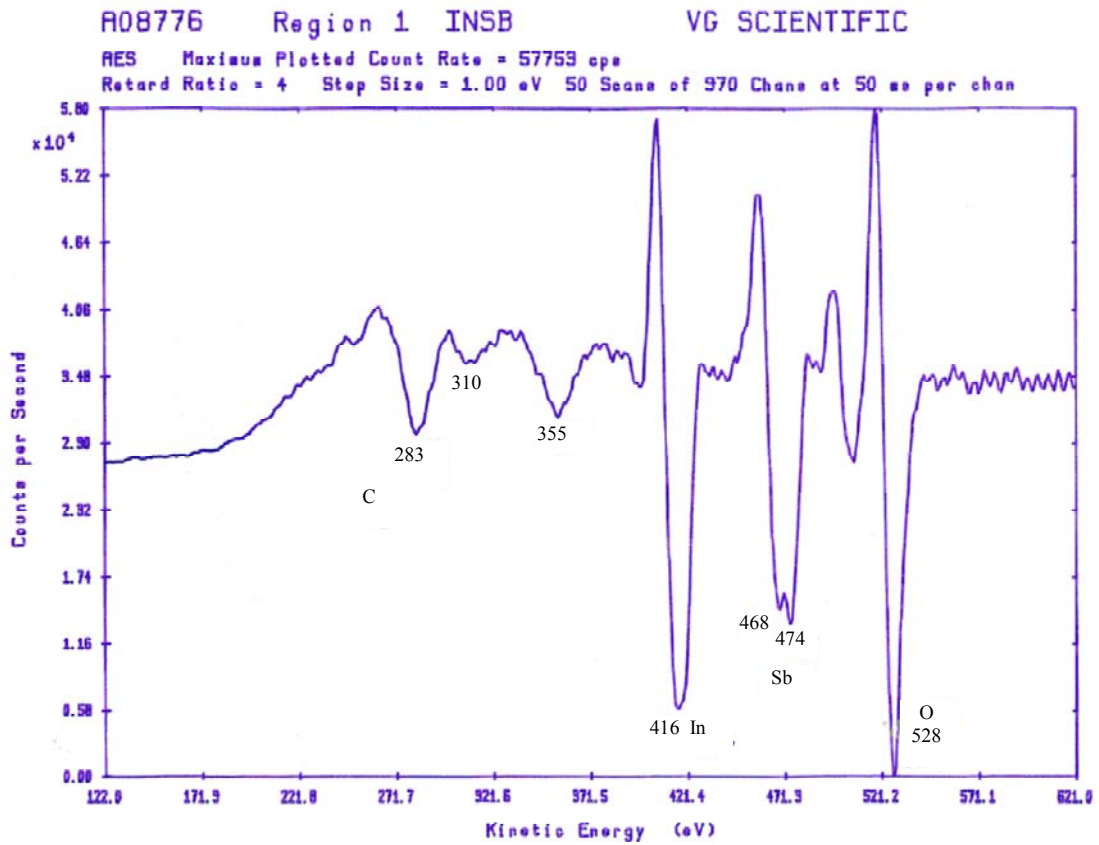


Рис. 4. Оже-спектр поверхности

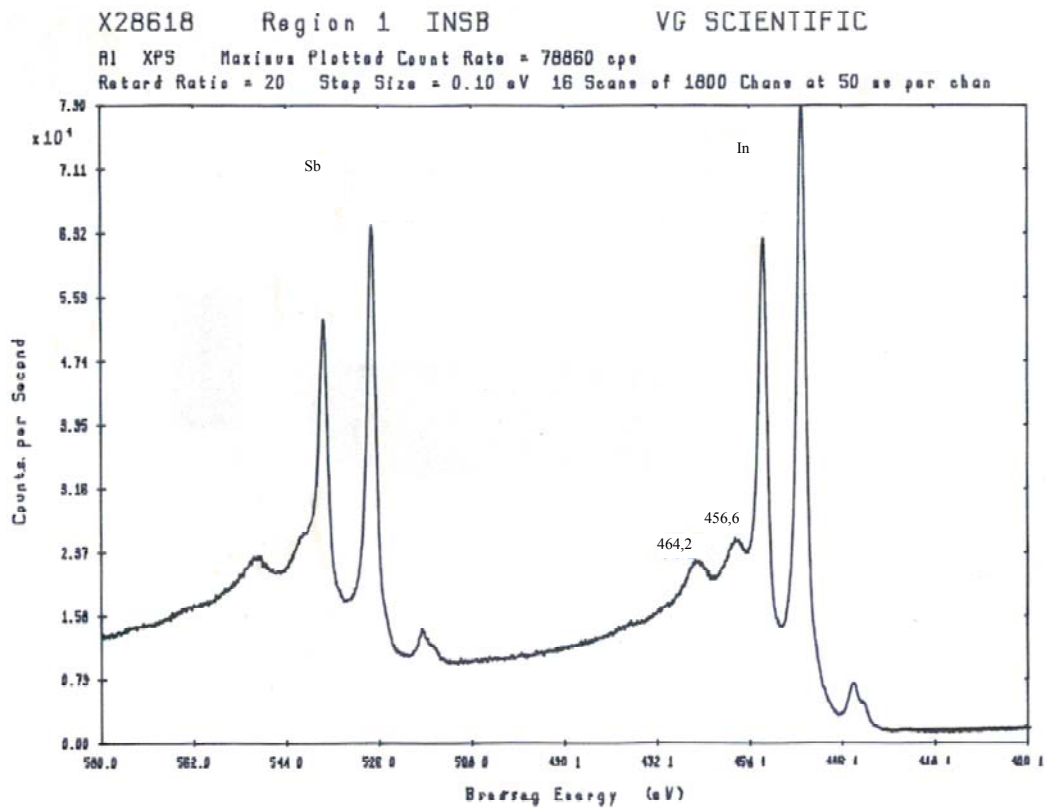


Рис. 5. Снижение толщины окисла на поверхности после обработки ионами аргона

С исчезновением окисленных In и Sb практически пропадает и линия 1s кислорода в Оже-спектре.

Следует обратить внимание на спектральную линию углерода. Как отмечалось выше, у нее имеется высокоэнергетическое крыло, которое можно отнести к наличию карбонила индия в окисной пленке. Соответствующие результаты в более явном виде были получены при исследовании напыленного индия. Дальнейшие исследования показали, что после травления ионами  $Ag^+$  линия углерода не проявляется, по-видимому, ввиду малой концентрации.

### Заключение

Проведенные комплексные исследования поверхности (100) монокристалла InSb после химико-механической и химико-динамической полировки с использованием травителей на основе водных растворов перекиси водорода и винной кислоты позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Методом ЭСХА показано, что выбранная безабразивная технология обработки ХМП пластин InSb не создает дефектов в кристаллической решетке.

2. Состав используемых травителей для ХМП экологичен, не агрессивен, не вносит загрязнений на поверхность пластин InSb.

3. Исследование методами Оже-спектроскопии показало, что на поверхности пластин после ХМП присутствуют окислы Sb и In, которые в некоторых случаях дополняются соединениями элементов основной матрицы с углеродом.

*Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации НШ-2787.2014.9.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Процессы жидкостного химического травления. Сборник статей. — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 2008.
2. Гольдштейн Р. В., Осипенко Н. М. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2011. № 3. С. 27.
3. Травление полупроводников. — Москва: Издательство «Мир». 1965.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Химия — М: Колосс. 2006.
5. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин Н. Е. и др. Справочник химика. Т. 3. — М.: Издательство «Химия», 1964.
6. Электронная спектроскопия. — Москва: Издательство «Мир», 1971.
7. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. — Л.: «Машиностроение», 1981.

## Influence of conditions of the InSb monocrystals chemical processing on a surface composition and structure

*L. V. Kiseleva, A. A. Lopukhin, Yu. S. Mezin, A. V. Savostin,  
P. V. Vlasov, and O. S. Vyatkina*

Orion R&P Association, Inc.  
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia  
E-mail: orion@orion-ir.ru

*Received September 30, 2015*

*The complex investigations have shown that parameters devices on the base of narrow-gap semiconductors can greatly depend on processing and conditions of surfaces. The investigations were organized for the InSb (100)-surfaces after chemical-mechanical and chemical-dynamic waxing. Uses were made an etchant on the base of a water solution for hydrogen peroxide and a wine acid. The composition was controlled by methods ESCA and Auger-spectroscopy. It is shown that layers of oxide of indium and stibium, forming upon surfaces, vary along thickness depending on processing, but some events are complemented by joining basic matrix element with carbon.*

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz

*Keywords:* InSb, Auger-spectroscopy, ESCA, wine acid, hydrogen peroxide, sodium chloride.

## REFERENCES

1. *Processes of Liquid Chemical Etching. Collected Papers.* (St. Petersburg State Electrotechnical University (LETI), St. Petersburg, 2008) [in Russian].
2. R. V. Goldshtein and N. M. Osipenko, *Vestnik Permskogo Natsional. Issled. Politekh. Univer. Ser. Mekhanika*, No. 3, 27 (2011).
3. *Etching of Semiconductors* (Mir, Moscow, 1965) [in Russian].
4. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, and G. A. Tsirlina, *Chemistry* (Koloss, Moscow, 2006) [in Russian].
5. B. P. Nikolskii, O. N. Grigorov, N. E. Pozin, et al., *Handbook of the Chemist. Vol. 3* (Izdat Khimiya, Moscow, 1964) [in Russian].
6. *Electron Spectroscopy* (Mir, Moscow, 1971) [in Russian].
7. *Photoelectron and Auger-Spectroscopy* (Mashinostroenie, Leningrad, 1981) [in Russian].

\* \* \*