

GaSb 晶片钝化工艺对抛光表面的影响

卢伟涛,程红娟,张弛,高飞

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘要: 砷化镓(GaSb)作为常用的 III-V 型半导体材料,因其易于氧化的性质而限制了其应用效果,而硫钝化是一种常见而有效的应对手段。该文选取了硫化铵溶液,对化学机械抛光后的晶片表面进行处理,以研究硫钝化工艺中钝化时间对抛光面的影响。实验结果通过原子力显微镜(AFM)和 X 线光电子能谱(XPS)进行了表征,研究发现,经硫化铵溶液处理后,与 Ga 相比,Sb 的硫化程度更完全,且该程度会随着硫化时间的延长而逐渐加大。另外,处理时间长会加重 GaSb 晶片表面的腐蚀,使其表面起伏加剧,表面粗糙度增大。

关键词: 砷化镓(GaSb);化学机械抛光;硫钝化;原子力显微镜(AFM);X 线光电子能谱(XPS)

中图分类号: TN304.07;O782 **文献标识码:** A

Effect of Passivating Process on GaSb Polished Surface

LU Weitao, CHENG Hongjuan, ZHANG Chi, GAO Fei

(46th Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: As a common III-V compound semiconductor material, gallium antimonide (GaSb) was restricted in application due to its easy oxidation. Among all solutions, the sulfuric passivation is a common and efficient one. We chose $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution to study the effect of passivating process on chemical mechanical polished surface. The results were characterized by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After passivation, Sb was further passivated compared to Ga, while the passivation level escalated when the processing period was lengthened. On the other side, longer passivation time bring severer wafer etching, which led to a higher surface roughness.

Key words: gallium antimonide(GaSb); chemical mechanical polishing; sulfuric passivation; atomic force microscopy(AFM); X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)

0 引言

高迁移率的 III-V 型半导体材料(如 GaAs 和 InGaAs)作为 CMOS 导电层中硅的替代品已备受关注^[1]。大多数 III-V 型半导体材料通常具有高电子迁移率^[2],而空穴迁移率很低^[3],因此,高空穴迁移率的 GaSb 材料备受重视^[4]。此外,GaSb 的晶格常数使其适于作为 AlGaIn、AsSb 等三元或四元 III-V 型半导体,以及其他超晶格结构的外延生长表面。但 GaSb 在空气中易氧化,氧化后的 GaSb 获得了高密度表面态及无发射的复合中心,使得由此制得的设备性能不理想。为阻止氧化,已有研究表明,很多 III-V 型半导体在经硫基试剂处理后,表面发生了“钝化”^[5]。

半导体的钝化是指人为在材料表面生成绝缘表面,通过与外部环境的隔绝来提高电化学稳定性,并

提供阻止半导体中电子向表面层转移的合适势垒^[6]。硫钝化工艺是目前主流的 Ga 化合物半导体的钝化手段,通过特定硫基溶液处理后,GaAs 和 GaSb 降低了中间空隙表面态的密度^[7],活性区域增加,从而发生频带偏移。

为研究硫钝化工艺对晶片表面质量的影响,本文首先对 GaSb 晶片进行了化学机械抛光(CMP),随后选取一种常用的硫钝化试剂——硫化铵溶液进行表面处理,通过不同条件下的结果对比讨论了硫钝化中的最优工艺效果。该结果由原子力显微镜(AFM)和 X 线光电子能谱(XPS)进行了测试和表征。

1 实验

实验对象是自行生长的非掺杂 GaSb 晶体样

收稿日期:2015-12-01

基金项目:总装预研基金资助项目

作者简介:卢伟涛(1989-),男,内蒙古赤峰人,助理工程师,硕士生,主要从事半导体材料表面处理技术的研究。通信作者:程红娟(1980-),女,河北邯郸人,高级工程师,硕士生,主要从事 II-VI 族,III-V 族化合物半导体材料制备及数值分析技术的研究。

品,晶片厚 500 μm,(100)取向。

首先,配制成分为硅溶胶:水:双氧水=1:10:0.3(体积比)的抛光液,选取 5 枚晶片,以 70 r/min 转速抛光 2 h。抛光结束后,短时间内用大量去离子水冲去抛光液,然后立即将晶片整片浸入钝化液中,钝化液选用质量分数为 10% 的硫化铵溶液,钝化温度为室温。分别浸入不同时间后取出,清洗干燥后,利用 X 线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)进行表面测试。

2 结果与讨论

首先利用 XPS 对不同组晶片表面的化学成分进行了测试。图 1 为样品的 XPS 测试结果对比示意图。

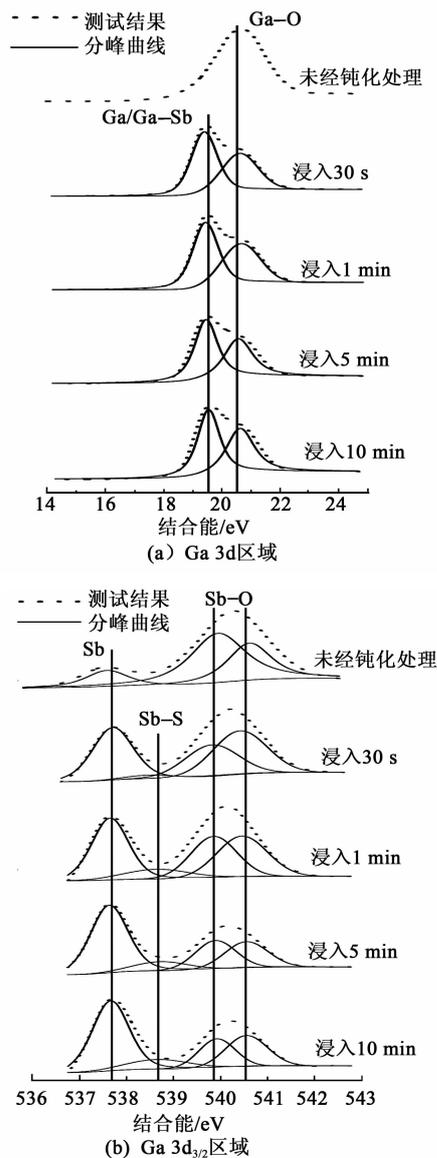


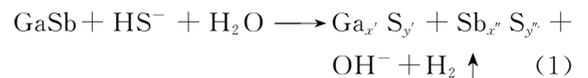
图 1 5 组样品的 XPS 测试结果对比示意图

为表征 Ga 和 Sb 两种元素的不同变化情况,我们分别截取了图谱中 Ga3d 区域和 Sb3d_{3/2} 区域的相关峰位。

经去卷积化处理后,各峰位对应结合能取值参考文献[8]。对于抛光后未经钝化的晶片,其表面的 Ga 全部以 Ga—O 键的形式存在,而 Sb 易与 O 结合,这说明,未处理的 GaSb 表面已完全被氧化层覆盖。而经一段时间的钝化处理后,Ga 3d 区域在象征未键合 Ga 和 Ga—Sb 键的位置出现了明显的特征峰,且其强度超过了原有的 Ga—O 键;而 Sb3d_{3/2} 区域处,未键合 Sb 元素的特征峰增强,且出现了 Sb—S 特征峰,二者都是硫钝化层形成的标志。

Ga 和 Sb 在受 S 钝化的情况下,表现出了不同的作用方式,如 Sb 与 S 的键合,而 Ga 未与 S 键合,以及 Ga 在硫 S 钝化后,Ga—O 键未表现出明显的减少趋势等。这与两种元素的化学性质有关,即与 Sb—O 键相比,Ga—O 键在对抗脱氧化时的相对阻力较大,使 S 在与 O 争夺反应资源时处于劣势。

当 GaSb 晶体暴露于硫化物溶液时,表面发生的硫钝化反应原理可表示为



式中化学计量数 x' 、 y' 、 x'' 和 y'' 可取 1~4 之间的值。

在式(1)涉及到的反应物和生成物中,Sb (III) 和 Sb (V) 倾向于生成可溶性的阴离子化合物,给体原子可是 O,也可能是 S,但二者的稳定性有区别。与 Sb (V) 相比,Sb (III) 因其更强的 Lewis 酸性,是一种更活泼的基体,其更倾向于与 S 结合,即更有效地脱氧化。因此,S 基阴离子配位化合物(如 SbS_3^{3-}) 的形成,可同时造成 Sb (III)—O 和 Sb (V)—O 的消除。而 Ga 在与 O 结合后表现出了更多的化学惰性,反应中的 Ga—S 键只作为中间体存在,将迅速转化为 Ga 单体、Ga—Sb 键或 Ga—O 键。这解释了为什么 Ga—O 仍顽固地存在 GaSb 表面,同时无法在钝化层中检测到 Ga—S 键的存在。

在对比实验中,还可得出,钝化时间的延长对 Ga 的硫化程度影响不大,而钝化时间的延长对 Sb 的硫化程度影响较明显,这同样也与上文所述的二者反应活性差别有关。

实际应用中,晶片的表面粗糙度是很重要的技术指标,对晶片进行了原子力显微镜测试,如图 2 所示。

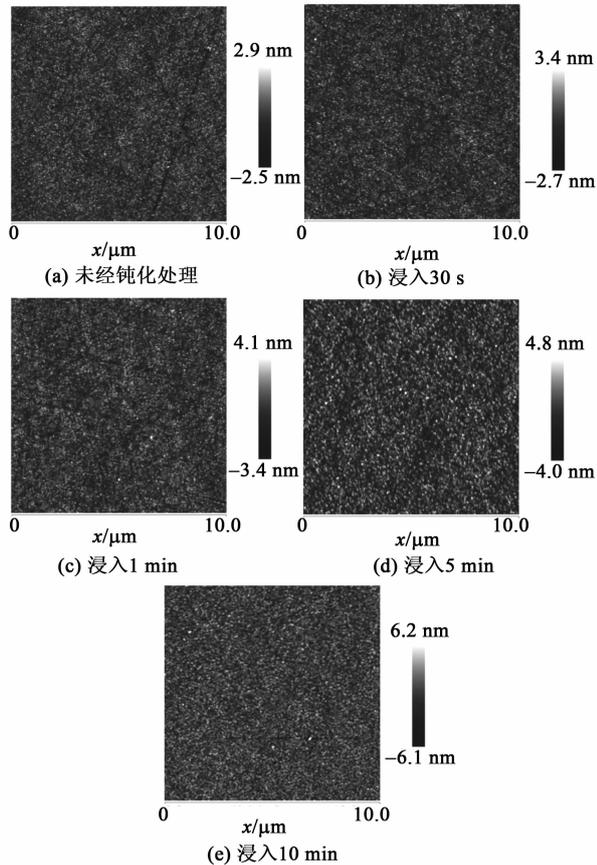


图2 5组样品的AFM测试结果对比

由图2(a)可看出,抛光后未经处理的晶片,其在 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 的范围内出现了数条较明显的划痕,这是抛光工艺中的残留。由图2(b)、(c)可看出,晶片虽划痕仍可被模糊地分辨,但不明显。由图2(d)、(e)可看出,晶片上已无可见的划痕。但这并不能说明晶片的表面质量在钝化中获得了改善,因为从AFM图像表征的粗糙度数据(反应于坐标尺度的范围值)可看出,实际上晶片表面的起伏程度是在随着钝化时间的延长而逐渐加大的。因此,本来存在的划痕可能并没有消失,而是因划痕较浅(由图2(a)可判断,划痕约2 nm深)而变得不可见。

由AFM测试同时测得的晶片表面粗糙度 R_a ,可定量反应晶片的表面质量,测得5组晶片的 R_a 分别为0.589 nm、0.641 nm、0.821 nm、1.060 nm及1.370 nm,由此可看出,钝化时间对 R_a 数据的影响情况,即证明了关于表面质量变化趋势的推测:将钝化时间控制在30 s,抛光片表现出最低的表面粗糙度,即最好的表面质量;而经处理的样品,其 R_a 随着处理时间的延长而逐步加大。这说明钝化液的成分对GaSb晶片具有一定的腐蚀作用,且该腐蚀作用的程度随着时间的延长而逐步加深。抛光是晶片平

整化过程中最重要的手段,因此, R_a 数值普遍被认为越低越好。从这个角度来说,钝化时间应控制,以保证处理后晶片的 R_a 保持在可接受范围内。

3 结束语

本文对一组GaSb晶片进行了化学机械抛光,并对其进行了不同时间的S钝化处理,晶片的表面状况通过原子力显微镜、X线光子能谱等测试手段进行了表征。结果表明,抛光后的晶片表面被氧化层覆盖,而硫化铵溶液的处理可有效地在表面生成硫化物层,其中Ga的硫化程度有限,而Sb的硫化程度更完全,且随着硫化时间的延长而逐渐加大。另一方面,硫化铵溶液对抛光面造成腐蚀,随着处理时间的延长,晶片表面起伏加剧,表面粗糙度 R_a 数值升高。在化学机械抛光工艺后,根据应用中的实际需求,平衡晶片的硫化程度和表面粗糙度,是选择硫钝化工艺参数的重点。

参考文献:

- [1] DEL ALAMO J A. Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors[J]. *Nature*, 2011, 479(7373):317-323.
- [2] SUZUKI R, TAOKA N, YOKOYAMA M, et al. 1-nm-capacitance-equivalent-thickness $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In-GaAs}$ metal-oxide-semiconductor structure with low interface trap density and low gate leakage current density[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(13):132906.
- [3] XU M, WANG R, YE P D. GaSb inversion-mode PMOSFETs with atomic-layer-deposited as gate dielectric[J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2011, 32(7):883-885.
- [4] YUAN Z, NAINANI A, SUN Y, et al. Schottky barrier height reduction for metal/n-GaSb contact by inserting TiO [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98:172106-172108.
- [5] KUNITSYNA E V, L'VOVA T V, DUNAEVSKII M S, et al. Wet sulfur passivation of GaSb (100) surface for optoelectronic applications[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, 256(18):5644-5649.
- [6] HEARN G, BANERJEE K, MALLICK S, et al. Optimization of surface preparation and surface passivation for GaSb infrared photodetectors [J]. *J Undergrad Res*, 2007, 1:76.
- [7] BANERJEE K, GHOSH S, PLIS E, et al. Study of short-and long-term effectiveness of ammonium sulfide as surface passivation for InAs/GaSb superlattices using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *J Electron Mater*, 2010, 39(10):2210-2214.
- [8] MURAPE D M, EASSA N, NEETHLING J H, et al. Treatment for GaSb surfaces using a sulphur blended $(\text{NH}_4)_2\text{S}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258:6753-6758.