

# 新实验技术在材料研究中的应用讲座

## 第十六讲 半导体晶体缺陷显微镜研究中的若干方法

高维滨

(中国科学院半导体研究所)

### 一、引言

用显微镜研究晶体缺陷的发展可分为两个方面：其一是采用各种专用显微镜<sup>[1]</sup>，例如，根据泽尼克(Zernike)原理<sup>[2]</sup>制造的位相衬度显微镜(它能把物体产生的位相衬度转换成可见的强度衬度)，和根据诺玛斯基(Nomarski)原理制造的微分干涉衬度显微镜<sup>[3]</sup>等。其二是在样品的制备和处理方面主要是寻找优秀的腐蚀剂。每种晶体都有一系列的腐蚀剂<sup>[4]</sup>，而且还在不断出现新型的腐蚀剂。用于半导体晶体的主要腐蚀剂见本文的附录。

在对晶体缺陷深入理解的基础上，根据研究工作的需要，充分发挥了显微镜和腐蚀剂的作用，从而形成了若干观察晶体缺陷的方法。本文将介绍这些方法。

### 二、金相面的确定

半导体晶体缺陷的晶体学特征可以硅和砷化镓为代表。前者是金刚石结构，后者是闪锌矿结构。Hornstra<sup>[5]</sup>和 Holt<sup>[6]</sup>分别描述了它们的晶体缺陷的结构模型。

现在以一个实际的例子来说明如何正确选定金相面并采用适当的化学腐蚀方法对晶体缺陷进行观察。

在掺 Te 的 GaAs 单晶中，我们要观察一个平面型的位错网络。根据缺陷的知识，可断定这个网络所在的平面平行于一个 {111} 面。根据腐蚀剂的性质，我们选用 A/B 腐蚀剂<sup>[7]</sup>。因为它适用于 GaAs 单晶的各低指数面，对 (111)

面显示要比 ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) 面清晰，且能显示出位错线。在标准条件下 (65°C, 10 分钟)，A/B 腐蚀剂的腐蚀深度  $d \approx 0.01\text{mm}$ 。如果选定的金相面平行于网络所在的 (111) 面，那么在制备金相面时很可能不是把网络去掉了，就是与网络的距离大于腐蚀深度  $d$ 。在这两种情况下，腐蚀后都不能显示出位错网络来。为了提高观察到网络的几率，我们使选定的金相面与网络所在的平面成一小的夹角  $\alpha$ ，经常使  $\alpha \approx 1^\circ$ 。如图 1 所示，网络所在的 {111} 面为 PQ，它和金相面 MN 的夹角为  $\alpha \approx 1^\circ$ 。

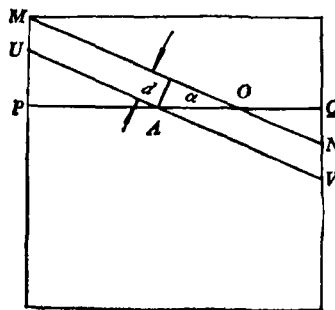


图 1 平面型位错网络的观察方法

从表面 MN 腐蚀掉  $d \approx 0.01\text{mm}$  的一层，得到金相观察表面 UV，显示出网络宽度 OA。通过简单的几何计算，可以得到

$$OA = d / \sin \alpha = 0.01\text{mm} / 0.02 = 0.5\text{mm}.$$

从上式可以看到， $\alpha$  越小，观察到的网络宽度 OA 越大，但观察到网络的几率则变小。一般取  $\alpha$  为  $1^\circ$  对金相观察是较适宜的。

图 2 是按上述方法制备的样品经 A/B 腐蚀剂腐蚀后显示出的位错网络。金相面的法线与位错网络所在平面的方向  $\langle 111 \rangle$  成  $1^\circ$  的夹角。这个网络的宽度约为  $0.4\text{mm}$ ，与上面的计算相吻合。

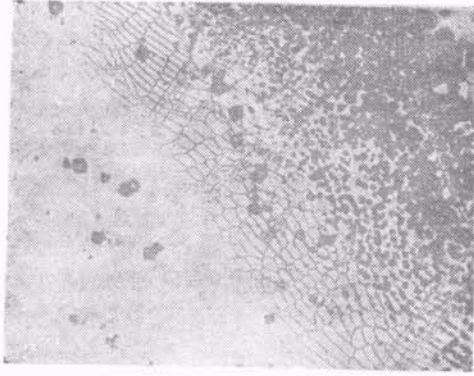


图2 位错网络  
[GaAs (111), A/B 腐蚀剂,  $\times 70$ ]

从图2可以看到,在上方的网络已经磨去,它对应于图1的OQ部分.网络对应于图1中的OA部分,而图的左下方对应于图1中的AP部分. AP部分的网络存在于金相面的下方.为了证明这一点,我们用阴极荧光观察了这一区域,拍得的照片如图3所示.其中黑色线条是腐蚀显示出的位错线,而白色线条是在金相面下方的位错线.阴极荧光可以探测到距表面一定深度的晶体缺陷,探测深度与使用电压有关.根据照片上白色线条区域的宽度 $w$ ,和表面与网络所在平面间的夹角 $\alpha$ ,可以估算出深度 $S$ 为

$$S \approx w \sin \alpha.$$

取 $w = (100\text{mm}/150)$ ,  $\alpha = 1^\circ$ ,则 $S \approx 10\mu\text{m}$ .

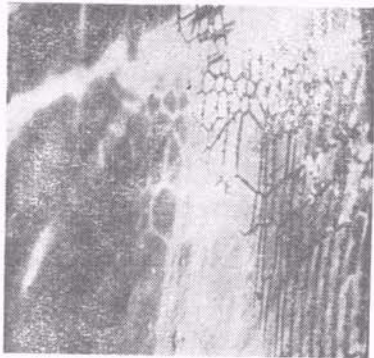


图3 位错网络  
[GaAs (111), 阴极荧光, 电压 29kV,  $\times 150$ ]

### 三、晶体缺陷显微镜研究中的若干方法

用显微镜观察晶体缺陷的方法很多,常用的有以下几种:

#### 1. 缀饰法

腐蚀剂有时对某些晶体缺陷不能显示,或者用透射法观察时不能产生明显的衬度,此时可采用扩散的方法或其他方法使某些重金属原子优先淀积在缺陷上,这就称为用重金属原子对晶体缺陷进行了缀饰.经过缀饰的晶体缺陷容易用腐蚀剂显示,这是由于缺陷上淀积了重金属原子,它们对光线强烈散射,当用透射显微镜观察时可形成强烈的反差.

在半导体材料硅单晶上, Dash<sup>[8]</sup>用铜缀饰样品,并对位错进行了观察.由于Si是不透明的,因而他使用了对Si是透明的红外显微镜. DaSh获得了很好的结果.图4是他利用红外透射显微镜,在加温和应力的条件下拍得的一个正在开动的位错增殖机构——Frank-Read源.

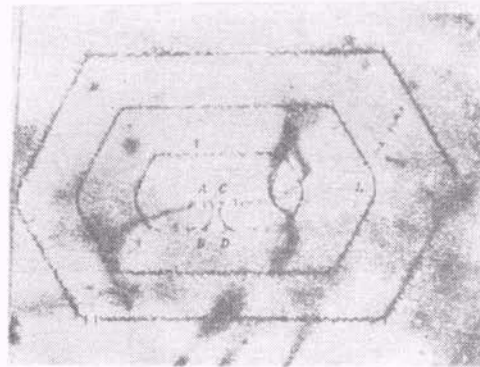


图4 位错增殖机构——Frank-Read 源  
(Si, 缀铜, 红外透射显微镜)

掺杂半导体材料在成晶过程中,杂质原子优先淀积在缺陷上,这称为自缀饰.1965年, Abraham<sup>[9]</sup>报道,将两个相同的GaAs样品作同样的弯曲,但弯曲方向相反,根据位错理论可知,一个样品产生 $\alpha$ 位错,而另一个样品则产生 $\beta$ 位错.将两个样品都用A/B腐蚀剂显示,发现A/B腐蚀剂只能显示 $\beta$ 位错.将含有 $\alpha$ 位



错的样品缀铜后,用 A/B 腐蚀剂就能把  $\alpha$  位错显示出来。

实际上掺杂的半导体在成晶过程中都是经过自缀饰的,因此  $\alpha$  和  $\beta$  位错都能很好地显示出来,而不需对样品再进行缀饰。

## 2. 微缺陷的增强

现在无位错硅单晶的生产已毫无困难,但人们注意到了微缺陷的存在。在大规模和超大规模集成电路的生产中,微缺陷严重地影响着电路的成品率。当它们的尺度较大时可以用腐蚀法显示,用金相显微镜观察。当它们刚刚成核,没有经过长大的过程时,由于尺度很小,就不能用腐蚀法显示和观察。这时,可在  $1100^{\circ}\text{C}$  进行 3 小时的热处理,使这些核长大,我们称之为使微缺陷增强。经过增强处理的微缺陷可以腐蚀显示,图 5 是微缺陷的金相照片。

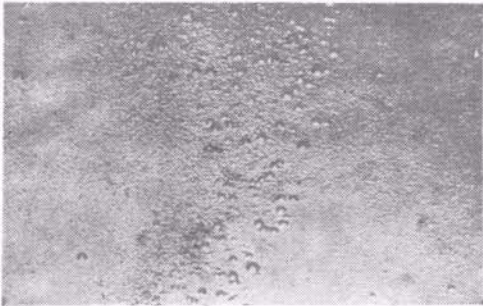


图 5 微缺陷 Swirl 花纹的一部分  
[Si(111), Wright 腐蚀剂,  $\times 400$ ]

从广义上讲,某些晶体的缺陷,当用腐蚀剂不能直接显示观察时,可以先使这些晶体缺陷转变成可以显示观察的另一类晶体缺陷,这也可以认为是增强。例如,在硅器件工艺中用来确定硅片抛光质量的热氧化层错的检验,即属于这一类。抛光时产生的擦伤,或过大的残留应力,很难用腐蚀的方法显示检查,这时通常是将片子进行热氧化,使这些损伤生成热氧化层错,然后进行腐蚀显示和观察。一般使用的热氧化条件为:  $1100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ , 3 小时,通入水蒸气。这个方法十分灵敏,是工艺中经常使用的一种检查抛光质量的方法。图 6 所示是划伤引起的热氧化层错。当划伤过重,引起晶体较大的应力时,

物理

经过热氧化处理后不产生热氧化层错而产生位错。

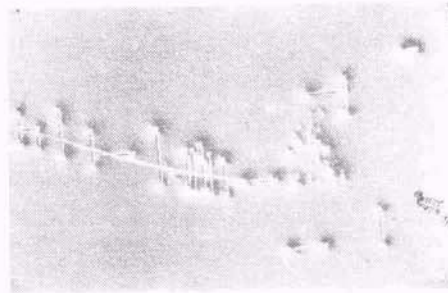


图 6 抛光划痕经热氧化后产生的热氧化层错  
[Si(001), Wright 腐蚀剂,  $\times 300$ ]

## 3. 利用微缺陷与位错的相互作用观察位错

某些腐蚀剂能很好地显示微缺陷,例如适用于 GaAs 单晶的 A/B 腐蚀剂和适用于 Si 单晶的 Wright 腐蚀剂等。由于位错线的存在,在其附近的区域内没有微缺陷,形成所谓清洁区。由图 7 可以看到黑色的位错线,它们从其尖端开始进入观察表面的下方。此时仍有一条白线继续延伸,这就是“清洁区”。尽管其中没有位错线的腐蚀图形,但可以判断出,在这些白色线条下存在着位错线。

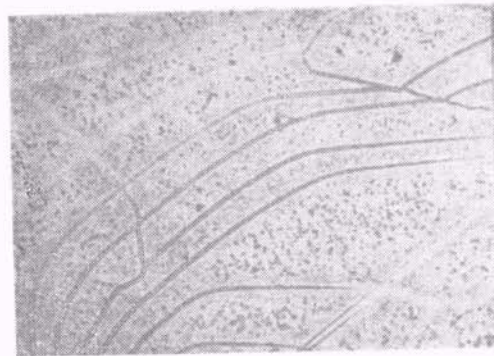


图 7 位错线及其附近的“清洁区”  
[GaAs (111), A/B 腐蚀剂,  $\times 70$ ]

这种方法在制备 X 射线形貌照相的样品或制备用于透射电子显微镜的样品时很有用处,它既能判断出缺陷的位置,又不破坏缺陷的结构。

## 4. 磨层腐蚀与连续腐蚀

当金相表面出现某些腐蚀坑时,为了确定它们是不是位错露头,可采用磨层腐蚀法。首



先拍摄下第一次腐蚀获得的蚀坑照片,然后将样品用研磨或抛光的方法去掉一层,再腐蚀观察对应于原位置上的腐蚀坑,并拍下照片。如果在两次获得的照片上蚀坑的数目和位置一一对应,则可断定这种蚀坑对应于位错露头。因为位错是一种线状缺陷,是从露头处向晶体内部延伸,因而去掉一层后,在新的表面上仍然有露头存在。因磨层不是太厚,露头的位置也不会移动很大。磨层腐蚀也可进行多次,每次都拍下金相照片,并测出磨层的厚度,这样就可以描绘出位错线的立体分布。图 8(a)和(b)是一个位错磨层前后所拍的金相照片。其中磨层厚度约  $80\ \mu\text{m}$ ,可以看到位错坑基本上是一一对应的。应当注意到有时位错坑会减少,这可能是因为位错线的走向变得平行于晶体表面的缘故。

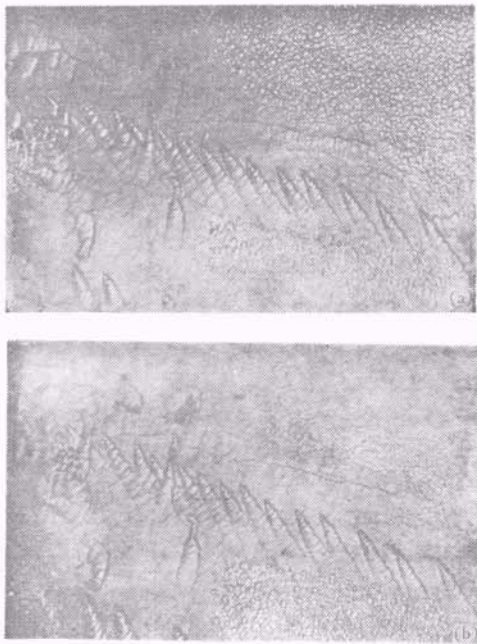


图 8 磨层腐蚀前(a)、后(b)的位错排  
[A/B 腐蚀剂, GaAs(111),  $\times 150$ ]

应当注意,在进行磨层腐蚀时最好选取有特征的视场。例如,选一个位错排列,这样便于前后对照,也容易找到原视场。关于磨层厚度的测量,可以使用测厚仪,也可以使用称重法。

所谓“连续腐蚀”,就是指两次腐蚀之间不

经过磨层。这种方法一般用来校准新腐蚀剂。步骤是:先用已知的腐蚀剂,得到晶体表面的腐蚀图形,然后经清洗,再用新腐蚀剂腐蚀,在原腐蚀图形上又叠加了新的腐蚀图,如果原图形上的位错坑上又出现了新的锐利的腐蚀坑,则可认为新腐蚀剂也能显示位错露头。

连续腐蚀也可用同种腐蚀剂进行多次,但一般得不到清晰的腐蚀图象。如果使用某些具有记忆效应<sup>[40]</sup>的腐蚀剂,则效果较好,可以得到位错线立体分布的投影图,并可与透射 X 射线形貌相对照。

### 5. 在相邻的低指数晶面上同时腐蚀

在同一个样品上,制备出两个或多个低指数晶面,同时用万能腐蚀剂(即在各低指数晶面上对各类缺陷都能显示的腐蚀剂)腐蚀显示,观察各低指数面的腐蚀图形,特别是观察各面在交棱附近的腐蚀图形,可得到缺陷的立体分布和形状的形象。

在某些情况下,如果两个低指数面的交角较大(例如接近  $180^\circ$ ),则可用一个视场包含交棱两侧的两个晶面,这时可同时进行观察和拍照。在这种情况下,为了加大景深,显微镜宜采用低放大倍数,或缩小入射光栏。

图 9 是在(111)面上的位错线,其右下角有一排位错线,在其相邻的一个(1 $\bar{1}$ 1)晶面上也可以看到这一排位错线的腐蚀图象。

### 6. 投影腐蚀与立体腐蚀

Shifrin<sup>[41]</sup>在 1982 年提出投影腐蚀(projection etching)这一概念。根据 Slirland<sup>[40]</sup>的报道,某些

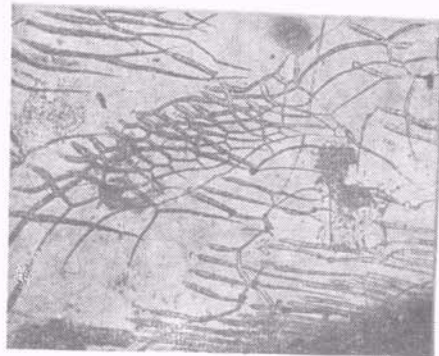


图 9 位错线  
[GaAs (111) 和相邻的 (1 $\bar{1}$ 1), A/B 腐蚀剂,  $\times 70$ ]



腐蚀剂具有“记忆效应”，就是说，在金相面上腐蚀得到的腐蚀图样，当继续进行腐蚀时，尽管晶体缺陷本身已经被腐蚀掉了，但他们的腐蚀图形仍然留在新的腐蚀表面上。当一片晶片内分布着若干位错线，只要加长腐蚀时间，所有位错线的腐蚀图形都会保存在最后的一个金相面上。这相当于该晶片中所有的位错线在这个最后的金相面上的二维投影。将拍得的金相照片与透射X射线形貌照片相比较，发现各条位错线能很好对应。Shifrin报道了多种半导体晶体和多种腐蚀剂都有投影腐蚀的现象。

我们在用A/B腐蚀剂对重掺Te, GaAs材料的腐蚀研究中看到，在最后的金相面上，位错的腐蚀图形的宽度，与原位错线距该金相面的距离对应，也就是说，距该金相面越远的位错线，得到的腐蚀图形越宽，越近则越窄，因而就出现了立体感这一效果。根据位错线腐蚀图形的宽窄，可以判断出位错线距该金相面的远近。

利用投影和立体腐蚀的方法，可以得到更多的信息。例如，我们用立体腐蚀的方法观察

了掺Te的GaAs单晶中的螺线位错，如图10所示，图中字母B所标出的两段清楚地显示了立体腐蚀的效果。

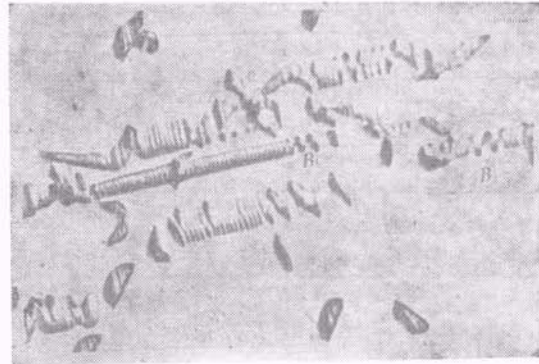


图10 螺线位错  
[GaAs, (111), ×140, A/B 腐蚀剂]

### 附录：用于半导体材料的主要腐蚀剂

用于半导体材料的主要腐蚀剂见下表（表中组分不加说明的单位为ml）。

腐蚀剂名称	组 分	腐蚀条件	显示内容
<b>1. 锗 (Ge)</b>			
含碘腐蚀剂	5HF + 10HNO <sub>3</sub> + 11 冰醋酸(其中溶解 30mg 的碘)	室温, 4 分钟	对(100), (110)面抛光并腐蚀, 对(100)面优于 CP-4
CP-4	15HF + 25HNO <sub>3</sub> + 15 含有 0.3mol 的冰乙酸	室温, 2 分钟或更长	抛光腐蚀(111), (100)面, 可显示 p-n 结、晶粒边界和孪晶界
Dash-Ge	2HF + 4HNO <sub>3</sub> + 15 冰乙酸	温溶液, 20 秒--1 分钟	可显示经 Li 缀饰的位错
No.1	1HNO <sub>3</sub> + 2HF + 1 10% Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 水溶液	室温, 1--2 分钟	腐蚀(111)面
No.2	1 30%H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1HF + 4H <sub>2</sub> O	室温, 1--3 分钟	腐蚀(100)和(111)面
铁氰化钾腐蚀剂	6g KOH + 4g K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 50H <sub>2</sub> O	沸腾, 1 分钟	腐蚀(111)面、显示系属结构、晶粒边界、能在(111)面上产生很好的三角形腐蚀坑
<b>2. 硅 (Si)</b>			
Dash	1HF + 3HNO <sub>3</sub> + 8--12 冰醋酸	室温, 1--16 小时	腐蚀所有平面、追踪位错线, 可以产生很深的腐蚀坑, 减少冰醋酸的比例可以加快腐蚀速度
SDI	25HF + 18HNO <sub>3</sub> + 5 含有 0.1Br <sub>2</sub> 的冰醋酸 + 10H <sub>2</sub> O + 1g Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	室温, 2--4 分钟	在所有低指数面上显示刃型和混合型位错, 但有 Cu <sup>2+</sup> 离子沉淀
Sirtl	1HF + 1 含有 5 mol CrO <sub>3</sub> 的溶液	室温	腐蚀速率为 3.5μm/min 各面都能腐蚀、对(111)面最佳
Secco	2HF + 1 含有 0.15mol K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 的溶液	室温	腐蚀速率为 1.5μm/min 非择优的, 各面都能很好的腐蚀

续表

Wright	60HF + 30HNO <sub>3</sub> + 30CrO <sub>3</sub> 1g + 2ml 水的溶液 2gCu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O + 60 冰乙酸 + 60 H <sub>2</sub> O	室温	腐蚀速率为 1μm/min, 适用于 (111), (011), (001) 晶面, 宜于保存, 可显示位错、层错、微缺陷
Seiter	9 120gCrO <sub>3</sub> 溶于 100ml 水的溶液 + 1HF	室温	0.5—1.0μm/min 的腐蚀速率, 适用于(100)面

3. 砷化镓 (GaAs)

	1HF + 5HNO <sub>3</sub> + 8—12ml 的 1% AgNO <sub>3</sub> 水溶液	室温	腐蚀(111)和(III)面
熔融 KOH	熔融 KOH	300°C, 5—10 分钟	腐蚀(001)显示六角形位错坑
A/B	1HF + 2 (H <sub>2</sub> O 加 33% CrO <sub>3</sub> 0.3% AgNO <sub>3</sub> ) 的水溶液	65°C, 10 分钟	在 (111), (III), (110) 和 (100) 面上产生腐蚀坑, 显示位错线和微缺陷

参 考 文 献

- [1] E. B. 潘钦科等, 金相实验室, 冶金工业出版社, (1960).
- [2] 母国光等, 光学, 人民教育出版社, (1978).
- [3] 高维族, 物理, 12(1983), 570.
- [4] Philip F. Kane et al., Characterization of Semiconductor Materials, McGraw-Hill Book Company, (1970).
- [5] J. Hornstra, J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958), 129.
- [6] D. B. Holt, J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962), 1353.
- [7] M. S. Abraham, J. Appl. Phys., 35 (1964), 3627.
- [8] W. C. Dash, J. Appl. Phys., 27 (1956), 1193.
- [9] M. S. Abraham 等, J. Appl. Phys., 36 (1965), 2855.
- [10] D. J. Stirland, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 33 a © Chapter 3, (1977).
- [11] S. S. Shifrin et al., Soviet Phys. Crystallog., 27 (1982), 428.

中国物理学会若干历史资料 (续)

中国物理学会等十三届年会贵州省  
年会程序(摘要)

日期: 1945年10月7日.

公开讲演: 1. 光和机械运动(何增禄); 2. 雷达(韩康琦).

宣读论文: 共11篇(题目从略). 作者如下: 王谟显、冯平贯、邹国兴、王淦昌、吴永春、何增禄、程开甲、曹萱龄.

中国物理学会第十七届年会杭州  
年会、杭州分会成立会会程(摘要)

时间: 1949年10月8日.

地点: 浙江大学工学院礼堂.

上午主席: 何增禄.

报告: 中国物理学会简史(丁绪宝); 杭州分会筹

备经过(王淦昌).

讲演: 各式磁迴加速器(朱福忻).

介绍: 英国物理学界近况(王谟显、胡济民).

讨论: 中学物理教学问题(张浩、徐兆华).

表演: 云雾室(王淦昌).

下午主席: 王淦昌.

会务: 选举理事3人、监事1人.

宣读论文: 共10篇(论文题目及摘要从略), 作者如下: 王谟显、杨得云、胡济民、朱福忻、G. E. Valley、卢鹤绂、王淦昌.

讨论: 物理学名词(卢鹤绂、朱福忻).

意见: 普通物理教学之方法与设备(四)\*关于群众化的物理表演(丁绪宝).

\* (一) 100, 200, 500 人能同时共见的.

(二) 100, 200, 500 人能同时自做的.

(三) 人人能于短时内自做的.

曾于 1938, 1942, 1947 年在中国物理学会之昆明、桂林、上海年会提出.

(本刊编辑部根据朱福忻教授提供的材料整理)