

LEC GaAs 晶片的表面缺陷与晶体缺陷

朱蓉辉[†] 曾一平 卜俊鹏 惠峰 郑红军 赵冀 高永亮

(中国科学院半导体研究所 材料中心, 北京 100083)

摘要: 通过激光散射扫描的宏观检测方法检测非掺杂 LEC 半绝缘 GaAs 晶片(100)晶向的抛光片颗粒度时,意外发现一种源自晶体的微缺陷,该微缺陷在晶体中有四个聚集团,这为认识研究此类缺陷的一些宏观性质开辟了新的道路和方法.同时作者通过定性实验断定这种微缺陷为砷沉淀腐蚀后显示的腐蚀坑,并研究了其在整个晶体中纵向逐步减少和径向具有四个聚集中心的分布规律及其产生原因.

关键词: GaAs; 砷沉淀; 微缺陷; 抛光晶片; 表面缺陷; 光散射

PACC: 7155G

中图分类号: TM23

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0137-04

1 引言

在制作 LEC 半绝缘抛光 75mm 晶片时,使用 Surf-scan 6220 颗粒度扫描仪检测经过碱性溶液腐蚀后的抛光晶片表面颗粒时发现,一些晶片表面检测到的类颗粒表现状的晶片缺陷存在(如图),尝试改进抛光和清洗工艺却无法有效减少这种缺陷的存在,同时使用高倍率显微镜观察晶片表面未能发现相对应的缺陷的光学影像,我们称这类缺陷为“麻点”.通过多片测试发现:此类“麻点”有比较明确的分布规律,光散射表征尺寸主要在 $0.3\mu\text{m}$ 以下,晶片正面为(100)晶向 $\pm 0.5^\circ$,麻点数量虽然多少不一,但是全部都是在与晶片的主副定位边分别垂直的方向上聚集成“四团”,这是此种缺陷的重要特征,据此基本推断此类缺陷来自于晶体本身,表面检测到的颗粒表征并非实物颗粒而是一种缺陷的光学表现.

2 实验

为了更加清晰地了解这种缺陷的性质以及产生的原因,选择了整个晶体作为研究对象,通过测试这条晶体的晶片来获取一些有用的数据.使用 Surf-scan 6220 颗粒度测试仪测试经过化学机械抛光的半绝缘非掺杂 GaAs 晶片,通过散射光强度对比标准颗粒得到相对颗粒大小的统计结果.

3 结果与讨论

图 1~图 4 为 75mm 半绝缘砷化镓晶体的抛光

晶片表面颗粒度扫描图, M1 为晶体号,后面的数字为晶片的顺序号,扫描图的左侧为各种不同大小颗粒的统计,右侧是颗粒缺陷在晶片上的相对位置图.晶片扫描图像上的黑色点为大于 $0.25\mu\text{m}$ 的颗粒缺陷, $0.2\sim 0.25\mu\text{m}$ 的麻点虽然在左侧统计表里列出,但是在图像中没有显示.可以从数据上看出,这个范围内的麻点数量有类似的降低趋势.

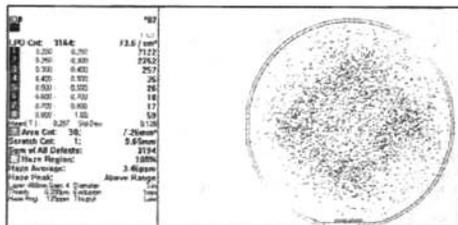


图 1 M1-3 号 75mm GaAs 抛光晶片
Fig. 1 M1-3 75mm GaAs wafer surface defects map

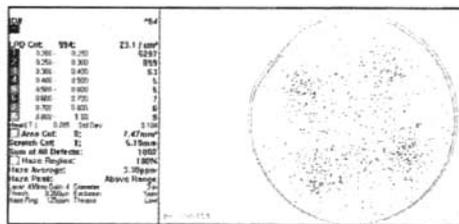


图 2 M1-15 号 75mm GaAs 抛光晶片
Fig. 2 M1-15 75mm GaAs wafer surface defects map

根据测试结果可以看到:“麻点”在晶片表面分布不均匀,有明显的四团聚集现象;四团团晶片的主

[†] 通信作者. Email: googoogle@126.com

2007-01-11 收到, 2007-01-17 定稿

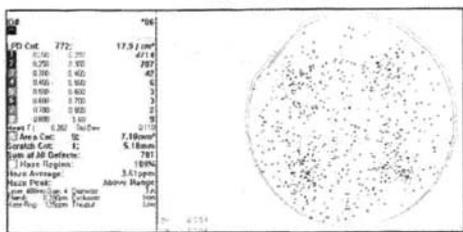


图 3 M1-23 号 75mm GaAs 抛光晶片

Fig. 3 M1-23 75mm GaAs wafer surface defects map

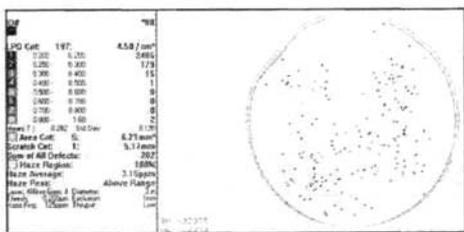


图 4 M1-30 号 75mm GaAs 抛光晶片

Fig. 4 M1-30 75mm GaAs wafer surface defects map

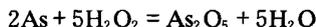
副定位边相对位置固定. 而对通过中心的麻点聚集团中心连线同定位边方向垂直(主定位边(011), 副定位边(011)), 从晶体原子结构来看这两个方向正好是砷面和镓面的极性面. 从整条晶体来看, 晶片上“麻点”的统计数量从头到尾逐步减少.

半导体材料中的晶格缺陷可以归类为点缺陷、扩展缺陷和微缺陷. 点缺陷包括空位和间隙原子, 其尺寸小于 0.5nm; 扩展缺陷例如位错、堆垛层错, 尺寸在数百纳米左右; 微缺陷主要有位错环、各种形状的沉积物以及点缺陷的聚合物等^[1]. 王海云等人^[2]对半绝缘 GaAs 单晶体中的缺陷研究指出, 通过采用透射电子显微镜(TEM)以及 X 射线能量散射谱仪(EDXA)对晶体中的微缺陷研究, 发现 SI-GaAs 单晶中的有富镓沉淀、富砷沉淀、砷沉淀、GaAs 多晶颗粒和小位错回线等微缺陷. 这些缺陷的产生是在晶体结晶过程中由于晶体中的热点缺陷(空位、自间隙、反位原子)在冷却中过饱和而逐渐从晶体点阵中析出, 在扩散时产生聚集, 形成沉淀的成核中心. 而微缺陷中的大部分为砷沉淀或者是砷等杂质与点缺陷的复合体, 这些缺陷的腐蚀坑尺度为微米或亚微米级^[3], 可能就是测试出来的“麻点”缺陷, 尺寸可能小于 0.2 μm 左右. Cullis^[4]对于砷沉淀的研究结果指出: 晶体中的砷沉淀的分布密度为 $3 \times 10^8 \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$, 直径为 20~100nm; 而 Schlossmacher^[5]通过透射电子显微镜看到的 LEC 半绝缘晶体中 90% 左右的呈四面体的微沉淀属于砷沉淀, 且其边长在 10~300nm 范围内, 这同测试到的麻点直径范

围比较吻合, 在一定程度上支持了这种猜测. 而关于砷沉淀的最初报导来自 Stirland^[6] 以及 Straughan 和 Stirland^[7] 对掺 Cr 半绝缘 GaAs 晶体的研究, 后来 Augustus 和 Stirland^[8] 进行了更加深入和全面的分析, 他们对来自 8 个不同厂家的 18 种不同的 GaAs 材料进行了研究, 包括非掺杂半绝缘 p 型, n 型以及掺杂 Cr, O, Si, Zn 等杂质的材料, 得到了两个主要结论: (1) 沉淀相仅在一种材料中未被发现. (2) 沉淀相的存在与掺杂无关. 在富砷熔体中生长的晶体中存在大量的间位砷原子($5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 这些间位砷原子在晶体的冷却过程中从晶格中析出, 扩散时会发生聚集和凝聚, 而杂质原子或者位错正是这类聚集或沉淀的成核中心, 沉淀的核心产生于具有表面悬挂键的位置, 间位存在的电荷促进了成核的过程^[9], 沉淀的形成空间来自于位错的攀移, 而这些间位砷原子的行动路径则是通过位错.

非掺杂晶体在普通双氧水系酸碱腐蚀性液中能够产生亚微米的宏观缺陷, 这种大尺度缺陷的几种可能是: GaAs 多晶粒、镓沉淀、砷沉淀; 而晶体的点、线缺陷是不能够产生的. GaAs 多晶粒可能由于晶向的不同在酸碱腐蚀性液体现出与本体不同的腐蚀速度, 而砷和镓沉淀可能由于本身的化学性质体现出同本体不同的腐蚀速度而形成缺陷. 但是根据 GaAs 晶体的拉制方法, 这种只在头部表现明显的缺陷不会是镓沉淀, 因为镓沉淀在晶体尾部广泛存在的可能要远远大于头部, 同时 GaAs 多晶粒在短时间内腐蚀即使不同晶面有一些腐蚀速度的不同也不会造成很大的缺陷, 所以砷沉淀是最可能的答案. 如何使用宏观分析手段确定所发现的缺陷是否属于砷沉淀, 作者设计以下定性试验做进一步的验证.

砷元素属于两性偏酸性氧化物, 其五价氧化物在水中为中强酸, 所以在不同的酸碱环境中反应速度有很大差别, 亚砷酸的酸性很弱, 而镓的氧化物在水中只能形成弱酸, 在碱性和酸性环境下反应都不是很快, 所以腐蚀 GaAs 的综合总体速度都是基于镓的溶解速度, 因此在碱溶液中, 砷沉淀的相对腐蚀速度将是最快的. 在双氧水体系下选择酸性和碱性腐蚀性液, 发生的反应如下:



$2\text{As} + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{AsO}_5^- + 6\text{H}_2\text{O}$ 反应速度最快,

$2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{As}^{3+}$ 反应速度一般,

$\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ = 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{As}^{5+}$ 反应速度慢, 强酸性环境下反应不成立.

所以通过不同环境的腐蚀观察麻点的状况可以定性区别是否为砷沉淀, 为了有明显的对比, 实验中选用了差别比较大的两种腐蚀性液. 而在实验中使用

的酸性和碱性腐蚀原比对 GaAs 本身的腐蚀速度如下：

NaOH : H₂O₂ , 0.2 μm/min, 303K^[10]

H₂SO₄ : H₂O₂ : H₂O, 3.5 μm/min, 273K^[11]

为了在定性实验中有更鲜明的对比,清晰地显示出麻点缺陷和分布模式,实验中加大了水的比例,稀释两种配比(摩尔比)溶液到

1# 溶液: 0.5NaOH : H₂O₂ : 40H₂O

2# 溶液: 2H₂SO₄ : H₂O₂ : 40H₂O

并且确定腐蚀时间为秒数量级,根据稀释的程度和腐蚀的时间,可以推断腐蚀的深度在数十纳米左右。

(1)使用一片晶片腐蚀两次,每次用不同的酸碱溶液腐蚀半片,碱溶液中腐蚀的时间为 1s,酸性溶液中为 5s(上半片为碱腐蚀,下半片为酸腐蚀)。晶片腐蚀前后使用 6220 测试表面缺陷,得到了以下结果:

图 5 测试结果说明碱性溶液产生麻点的速度远远大于酸性溶液。

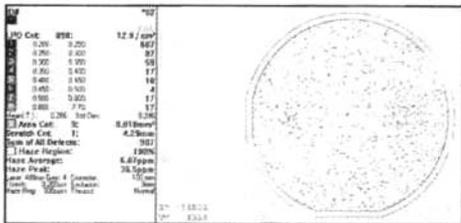


图 5 清洗之后腐蚀之前的晶片表面缺陷图

Fig. 5 Wafer surface defects map before etch

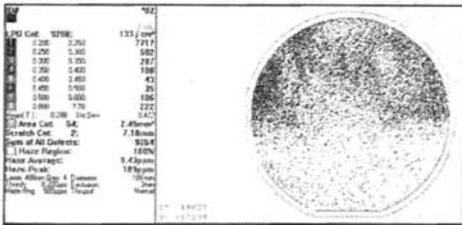


图 6 半片碱性腐蚀液腐蚀之后的表面缺陷图

Fig. 6 Wafer surface defects map after etched by alkalinity agent

(2)继续使用该晶片整片进行酸溶液腐蚀 10s,测试结果见图 7.图 7 测试结果说明酸溶液会使麻点数量继续增加,只是速度较慢,缺陷数增加约为 1000.

(3)最后使用该晶片进行整片的碱溶液腐蚀 1s,测试结果为图 8,总的缺陷数量超过了 3 万.

图 8 的测试结果说明麻点缺陷只是在酸溶液中只是暂时没有被腐蚀出来,晶片表面的缺陷源头在酸溶液中仍然存在,所以在碱溶液中腐蚀时就表现出来了。

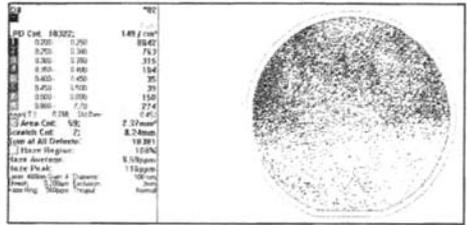


图 7 整片过酸性溶液后缺陷图

Fig. 7 Wafer surface defects map after etched by acid agent

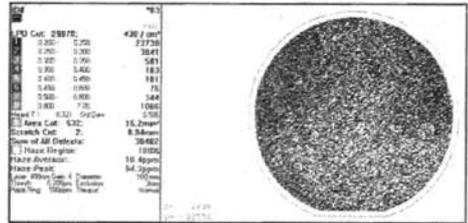


图 8 整片过碱性溶液后缺陷图

Fig. 8 Wafer surface defects map after etched by alkalinity agent

4 结论

基于以上研究结果,作者推测这种微缺陷就是神沉淀被腐蚀后留下的腐蚀坑,原因有:(1)腐蚀坑的尺度范围:非掺杂晶体在普通碱性腐蚀液中能够产生亚微米的宏观缺陷,这种大尺度缺陷的几种可能是 GaAs 多晶粒、镓沉淀、神沉淀,这是晶体的点、线缺陷所不能够产生的。(2)碱性腐蚀液中出现这种缺陷的速度远远大于在酸性腐蚀溶液中出现的速度,这同神沉淀的性质符合。(3)靠近晶体头部的晶片“麻点”多,中部和尾部少甚至没有,这与 LEC 晶体富神控制的方法是吻合的。大直径晶体控制时间长,晶体控制初期神元素相对浓度高一些,由于是富神条件,因而晶体内残留的神沉淀在晶体头部可能就多一些,而晶体中部及尾部由于神的不断损耗,相对浓度不断降低,存在的神沉淀就越来越少。(4)作者在其他尺寸晶体以及其他厂家或者研究单位制作的 LEC 晶体中也发现有相同分布特征的表面麻点缺陷,只是程度有所差别,说明这种现象在 LEC 晶体中存在普遍性。

所以针对 LEC 富砷生长的 GaAs 晶体得到以下结论:

(1) 这种通过激光散射扫描得到的“麻点”缺陷为砷沉淀腐蚀后留下的腐蚀坑的一种表象.

(2) 砷沉淀的分布在整个晶体的纵向分布不均匀, 晶体头部多, 中部及尾部逐步减少.

(3) 对于特定热场生长的晶体, 砷沉淀的分布在晶体的径向截面上分布也不均匀, 有四个相对集中的中心, 主要是相对直径较大的砷沉淀较多.

参考文献

- [1] Ponce F A. Structure of microdefects in semiconducting materials. *Microscop Mater Conf*, 1985; 25
- [2] Wang Haiyun, Zhang Chunling, Tang Lei. Research on microdefects in SI-GaAs crystal via TEM and EDTA. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2004, 28(3); 547 (in Chinese) [王云海, 张春玲, 唐蕾. 半绝缘 GaAs 单晶中的微缺陷的研究. *稀有金属*, 2004, 28(3); 547]
- [3] Xu Yuesheng, Zhang Chunling, Liu Caichi. Crystal defects in semi-insulation gallium arsenide. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(7); 718 (in Chinese) [徐岳生, 张春玲, 刘彩池. 半绝缘 GaAs 单晶中的晶体缺陷. *半导体学报*, 2003, 24(7); 718]
- [4] Cullis A G, Augustus P D, Stirland D J. Arsenic precipitation at dislocations in GaAs substrate material. *J Appl Phys*, 1980, 51(5); 2556
- [5] Schlossmacher P, Urban K, Rufer H. Dislocations and precipitates in gallium arsenide. *J Appl Phys*, 1992, 71(2); 620
- [6] Stirland D J. The AB etch: a reappraisal. *Inst Phys Conf*, 1977, 33; 150
- [7] Stirland D J, Straughan B W. A review of etching and defect characterisation of gallium arsenide substrate material. *Thin Solid Films*, 1976, 31; 139
- [8] Augustus P D, Stirland D J. Microscopy of semi-insulating gallium arsenide. *J Microsc*, 1980, 118; 111
- [9] Hurler D T J. Revised calculation of point defect equilibria and non-stoichiometry in gallium arsenide. *J Phys Chem Solids*, 1979, 40; 613
- [10] Shiota I, Motoya K, Ohmi T. Auger characterization of chemically etched GaAs surfaces. *J Electrochem Soc*, 1977, 124; 155
- [11] Lida S, Ito K. Crystal structures of the elements of the periodic table and the mechanisms of electrolytic hydrogen evolution. *J Electrochem Soc*, 1971, 118; 118

Surface Defects and Micro Defects in LEC GaAs Crystal

Zhu Ronghui[†], Zeng Yiping, Bu Junpeng, Hui Feng, Zheng Hongjun, Zhao Ji, and Gao Yongliang

(Materials Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: We find a kind of surface defects on polished undoped LEC GaAs wafer(100) by laser light scatter measurement, and prove that kind of defects is coming from micro defects in crystal. And the micro defects has four aggregation centers. Then there is a new way to research the macro property of crystal micro defects. by a serial of qualitative experiment, we get the conclusion that the surface defects we found is the etch pits of arsenide precipitations which exist in the crystal, and we research the distribution regular pattern of arsenide precipitations in crystal along radial and longitudinal direction and the formation principle.

Key words: GaAs; LEC; arsenide precipitation; micro defects; polish wafer; surface defects; light scatter

PACC: 7155G

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0137-04

[†] Corresponding author. Email: googoogle@126.com

Received 11 January 2007, revised manuscript received 17 January 2007