

用 X 射线双晶及三晶衍射仪测量晶片的研磨和抛光损伤

许顺生 徐景阳 谭儒环

(中国科学院上海冶金研究所)

1981年4月7日收到

提要

介绍了用 X 射线双晶及三晶衍射仪检验半导体晶片研磨及抛光损伤的原理及方法。利用双晶衍射结合腐蚀剥层方法能够定量测定晶片研磨损伤层深度。提出用双晶及三晶衍射方法可以非破坏性地检验晶片的抛光质量，并能比较不同抛光工艺的效果。采用建议的三晶衍射方法检验多种不同晶片时，可以不必更换参考晶片，因而有迅速、方便的优点。

一、引言

优质硅及砷化镓等晶片是制造半导体器件的原始材料。为了使晶片平整，并消除切割过程中所引入的损伤，获得完美的衬底材料，晶片还必须经受研磨和抛光工艺，才有可能制出合格的器件。晶片表面损伤层可能由非晶层、多晶层、嵌块层和弹性畸变层等几个层次构成。通常直接测定这类晶片表面损伤层有金相、电子显微镜和恒定腐蚀速率等方法。但透射电子显微镜方法须制备薄膜，手续繁复；恒定腐蚀速率法对表面残留的少量损伤不够灵敏；金相及扫描电子显微镜方法不便于测量晶片表面的弹性畸变层及表层下面的缺陷。特别是抛光损伤层厚度很小，往往只有 2—3 个微米或更小，所含缺陷很少，在很大程度上是弹性畸变，用一般方法难以测出。Iida 等^[1,2]曾用 X 射线三晶衍射仪研究过硅晶片的机械损伤以及由扩散引入的缺陷。在本文中我们介绍了利用对于晶片薄层不完整性反应极为灵敏的 X 射线双晶及三晶衍射仪配合其它方法，定量测量晶片损伤层厚度，并提出用这些方法非破坏性地检测几种晶片的抛光损伤。应用这些检测方法，能够获得较满意的结果。

二、双晶衍射仪方法原理简介

根据衍射的动力学理论，X 射线受完整晶体反射的半峰高宽度（半峰宽） β （以弧度表示）应为：^[3]

$$\beta = \frac{2N\lambda^2}{\pi \sin 2\theta} \cdot |F| \cdot P \cdot \frac{e^2}{mc^2}. \quad (1)$$

式中 N 为单位体积（当采用 c. g. s. 单位制时应为 1 cm^3 ）内的晶胞数， λ 是所用 X 射线波

长, θ 是布喇格角, F 是结构因子, P 是偏振因子(当射线束中电矢量垂直或平行于入射平面时分别为 1 或 $\cos 2\theta$), e 、 m 、 c 均为物理常数, 分别为电子电荷、电子的静止质量及光速。

在(1)式中未考虑吸收及温度的影响, 因为根据计算, 这两个因数对半峰宽的影响都很小, 在我们的工作中可以不计。当 θ 不大时, 两个偏振态接近, 在计算时取平均偏振态, 使 $P = \frac{1 + \cos 2\theta}{2}$ 。对于(111) 硅晶片(111) 反射, 若采用 CuK_{α_1} 辐射, 经计算其单晶衍射的理论半峰宽为 6.90 秒。

在双晶衍射仪中, X 射线经过两个晶体反射, 这时由第二晶体反射的半峰宽 β' 通常比由单晶反射而得的 β 大 30—40%。实验证明在平常的实验条件下, 经过两个晶体的反射曲线中强度随摆动角的变化都近似于按高斯分布, 这时

$$\beta' = \sqrt{2} \beta^{[3]} \quad (2)$$

在上例中 β' 应为 9.76 秒。

由于仪器宽化作用, 实测的半峰宽 α 比理论计算值较大, Kurtz 等^[4] 及 Wittels 等^[5,6] 认为由第二晶体反射的真实半峰宽 β' 与实测半峰宽 α 间有下列关系:

$$\beta' = (\alpha^2 - \beta^2)^{1/2} \quad (3)$$

这样, 上例中实测的双晶衍射摆动曲线半峰宽 α 约为 12 秒。

若采用三晶衍射仪, 则根据同样原理, 反射曲线经过三次反射处理得到

$$\beta'' = \sqrt{2} \beta' = 13.81 \text{ 秒}.$$

由于三晶衍射仪的仪器宽化效应很小, 实测和计算的半峰宽很接近。以上的计算和我们的实验结果是一致的。

如果晶体中有了缺陷, 完整性降低, 动力学衍射和运动学衍射效应迭加, 其反射曲线半峰宽也相应增大。Patel 等^[7] 曾用双晶衍射仪测量过 X 射线双晶反射半峰宽与试样晶体中位错密度的关系, 得出当位错密度由零增至 $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 时, 上例中半峰宽由 9.4 秒增大到 11.0 秒, 而表面研磨样品竟大到 215 秒。因此可以利用双晶衍射仪测量晶片中的损伤情况。

由于初级消光的作用, X 射线在完整晶体中穿透的深度很小, 若入射的 X 射线强度为 I_0 , 射线束与晶体表面(反射面)形成 θ_0 角, 穿过晶体 r 个原子层后的强度为 I_r , 则^[8]

$$I_r/I_0 = e^{-\mu_e z} = e^{-\left(\frac{4\pi\delta F}{Z'\lambda\sin\theta_0}\right)z} = e^{-\left(\frac{4\pi\delta F}{n_c Z\lambda\sin\theta_0}\right)z}. \quad (4)$$

上式中 μ_e 为初级消光吸收系数, z 为垂直穿透深度, δ 为折射率修正项, Z' 为晶胞中总电子数, n_c 为晶胞中原子数, Z 为原子序, F 、 λ 意义同前。

其中

$$\delta = \frac{n e^2 \lambda^2}{2 \pi m c^2} = \frac{N_0 e^2}{2 \pi m c^2} \cdot \lambda^2 \cdot \frac{Z \rho}{A}. \quad (5)$$

(5) 式中 n 为单位体积(1 cm^3) 内的总电子数, N_0 为阿伏加德罗数, ρ 、 A 分别表示吸收体的密度和原子量, 若吸收体为化合物时则用 $\Sigma \left(\frac{Z}{A}\right) \rho'$ 代替(5)式中的 $\frac{Z \rho}{A}$ 项, ρ' 为化合物的密度; e 、 λ 、 m 、 c 、 Z 同前。

由(4)式可知,当透射强度衰减 90% ($I_r = 0.1\%$)时, X 射线垂直穿透深度为:

$$z_{0.1} = \frac{-\ln 0.1}{\mu_e} = 2.3 \cdot \frac{l \sin \theta_0 n_c Z}{4\pi \delta F}.$$

计算可知,当辐射为 CuK_{α_1} , 对(111)硅晶片, 垂直穿透深度为 $z_{0.1} = 1.77 \mu\text{m}$, 比由于纯粹光电吸收的穿透深度($\sim 40 \mu\text{m}$)要小一个数量级。由此可知当用双晶衍射仪测量近完整晶体摆动曲线的半峰宽时, 表征了晶片表面极薄层的完整程度, 根据其宽化程度, 不但可以探测研磨表面的损伤, 还可以探测厚度极小的抛光表面损伤, 这是其它方法所难以奏效的。

三、实验方法

1. 样品制备

研磨实验所用样品为硅及砷化镓晶片。其中硅样品系直拉 P 型无位错(111)单晶, 直径为 30—40 mm, 电阻率为 5—12 $\Omega\text{-cm}$; 砷化镓样品系用 Czochralski 法水平拉制的低位错高纯度单晶。两种单晶均用内圆切片, 双面机械研磨, 使其平整, 然后双面化学腐蚀掉 10 μm 以上, 完全消除由于切割及研磨所产生的应变后再行单面研磨, 进行测试。这样制成的试样晶片会有少量弯曲, 但在测试过程中减薄腐蚀 2—3 μm 后, 弯曲即可消除, 这时在双晶测试的结果中, 即可排除晶片弯曲的影响。硅片磨料为经过浮选的 M14 金刚砂粉, 颗粒大小为 6—15 μm , 在行星磨片机上机械研磨。砷化镓晶片用 M20(即 303 号)金刚砂粗磨, 再用 M3.5(即 307 号)金刚砂细磨。

在抛光研究中, 除去上述无位错硅及低位错砷化镓晶片外, 还对位错很少(低于 100/ cm^2)的钆镓石榴石($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, 简称 GGG)晶片的抛光损伤进行了检验。在晶片正面充分抛光后如果背面仍处于研磨状态, 则会引起晶片弹性弯曲,^[9]因而影响半峰宽值, 所以在进行抛光损伤层检验时, 应将研磨样品双面抛光, 或先经双面化学腐蚀后再行单面细磨然后抛光。

对硅及 GCG 晶片采用胶体二氧化硅及氧化铬两种抛光工艺。胶体二氧化硅中 SiO_2 的粒度在 100 至 500 \AA 间, pH 值约为 11.5; 氧化铬抛光剂由 Cr_2O_3 及重铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 组成, 其中 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:100$ 。对砷化镓晶片则先在 M1.5 Al_2O_3 水悬液中进行机械抛光, 然后采用下列二种机械化学抛光工艺: (1) 用氨水置于人造革衬底上抛光, 适用于(110)晶片; (2) 用 $\text{H}_2\text{C}_2:\text{NaOH} = 250:1$ 或 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH} = 700:1$ 溶液置于细绒布衬底上抛光, 适用于(100)晶片。

化学腐蚀条件为: 对(111)硅片用 10% NaCl 溶液, 在 80°C 恒温腐蚀不同时间; 对 GaAs 晶片用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$ 溶液, 在 50°C 腐蚀 10 分钟。

2. 双晶衍射仪实验参数

在试样的双晶衍射仪测量时做出双晶摆动曲线。双晶衍射仪中两个晶片(参考晶片 I 和试样晶片 II)采用反射($n, -n$)排列, 以消除色散。参考晶片与试样晶片为同一种晶体, 二者的衍射晶面相同, 表面互相平行, 如图 1 所示。采用 CuK_{α_1} 辐射, 30 kV, 15 mA。

在第一和第 2 光阑 S_1 及 S_2 处均插入 0.1 mm 垂直狭缝, 第 3 光阑 S_3 处插入 0.5 mm 水平狭缝。通过光阑及第一晶体衍射作用, 使人射 X 射线束中只有 K_{α_1} 射线成分参与第二晶体的入射和衍射。作摆动曲线时试样转动的扫描速度为 32 分(角度)/小时, 纸带运动速度为 1200 mm/小时。

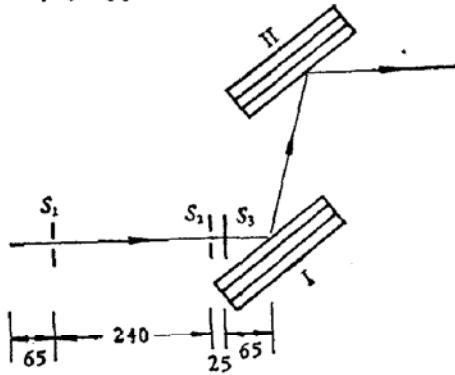


图 1 ($n, -n$) 对称排列双晶衍射几何

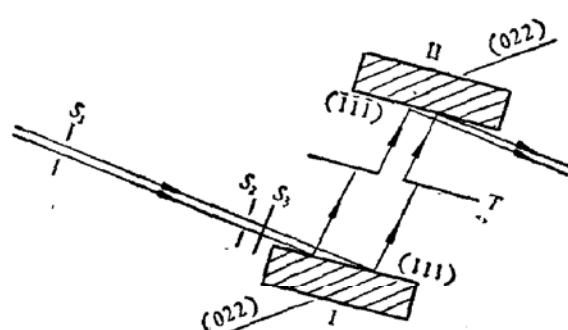


图 2 ($n, -n$) 不对称排列双晶衍射几何
[晶片表面为 (111), 反射晶面为 (022)]

为了验证硅片经氧化铬抛光所引起的损伤, 我们也采用了低角度掠射的双晶衍射法, 用 CrK_{α_1} 辐射 (30 kV, 10 mA) 对 (111) 硅片作 (022) 非对称反射, 如图 2 所示, 这时参考晶片及试样晶片二者表面及衍射晶面仍相互平行, 组成 ($n, -n$) 排列, 但衍射晶面与晶片表面不再平行, 形成 35.27° 夹角, 入射 X 射线与晶片表面掠射角为 1.32° , 故要求在制备试样时晶片表面与 (111) 面偏离小于 1° 。在第 1 及第 2 光阑处仍插入 0.1 mm 狹缝, 但在第 3 光阑处插入 0.8 mm 狹缝, 让更多的光束通过, 以获得较高的强度。采用这种方法时 X 射线的垂直穿透深度很小。由于在这种非对称反射时由第一晶体反射的射线束很宽, 可能超出第二晶体范围, 所以应在参考晶片与试样间加入带有 3 mm 狹缝的挡板 T , 使通过的衍射线束窄而明锐, 被第二晶片接收并反射。

为了检验不同的样品而不需更换参考晶片, 我们还采用了一种三晶装置, 在参考晶片处用一个“U”形单块硅双晶代替(图 3)。该“U”形双晶系由整块优质硅单晶制成, 其反射表面均为 {111}, 呈 ($n, -n, m$) 排列(图 4), 和试样晶片一起, 组成 ($n, -n, m$) 排列的三晶衍射仪。当试样不是硅时, 这种排列虽有一些色散, 但由于入射线束经过两次晶体反射, 具有高度的单色性和准直性, 仪器宽化效应很小, 用以测量晶片的抛光损伤也能获得

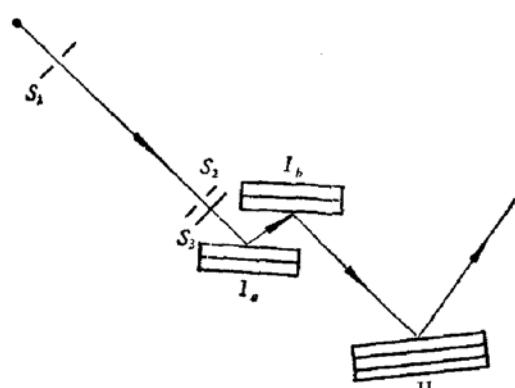


图 3 ($n, -n, m$) 对称排列三晶衍射几何

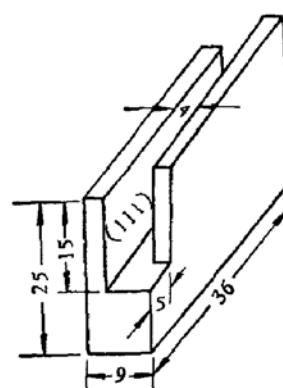


图 4 “U” 形硅双晶

较好的结果，在检验多种不同样品时，可以不必更换参考晶体，因而具有迅速、方便的优点。

为了测定研磨片损伤层厚度，采用逐步腐蚀剥层法，对硅(111)晶片用10% NaOH溶液在80℃恒温腐蚀，每次腐蚀时间为20秒至6分钟，开始时因表面损伤应变能大，腐蚀速率较快，要求腐蚀时间较短；随着腐蚀速率减慢，腐蚀时间逐渐增加。每次腐蚀后用灵敏度为万分之一感量为0.1 mg的天平称重，用下列关系计算剥层厚度 Δh ，

$$\Delta h = \frac{W_1 - W_2}{\rho \cdot \frac{\pi}{4} D^2}. \quad (6)$$

(6)式中 W_1 、 W_2 分别表示腐蚀前后的晶片重量， ρ 、 D 分别为晶片的密度和直径。

四、实验结果

1. 硅片的研磨损伤层厚度测量

图5示出了研磨(111)硅晶片剥蚀厚度与双晶摆动曲线半峰宽的关系曲线，参考和试样晶片表面及反射晶面均为(111)。当剥蚀层累计达到5—5.5 μm时，半峰宽值稳定到11.2秒，相当于无应变状态的情况，说明这一样品的研磨损伤层为5 μm左右。

由于逐层腐蚀后，晶片表面有应力释放效应，故用双晶衍射仪方法和恒定腐蚀速率法一样，所测得损伤层厚度比实际上为小。Faust^[10]认为利用腐蚀法测定的损伤层深度不表示最后的10—20%损伤深度。

2. 砷化镓研磨及抛光片的双晶衍射仪测量

表1给出了(100) GaAs晶片研磨及抛光损伤的测量结果，双晶衍射仪采用(n , $-n$)排列，(400)反射，参考晶片也是无位错高纯度GaAs。由表看出这种晶片经过粗磨、细磨、机械抛光以及用($H_2O_2 + NH_4OH$)溶液化学抛光30—50分钟后，抛光仍不充分，还有一部分损伤层未能全部去除，因此其双晶摆动曲线半峰宽较之化学腐蚀的晶片仍宽约1秒。

3. 硅、砷化镓及钆镓石榴石抛光片的三晶衍射仪测量

在这项工作中采用晶片自身对比法，即将抛光片的一半或将双面抛光片的背面进行

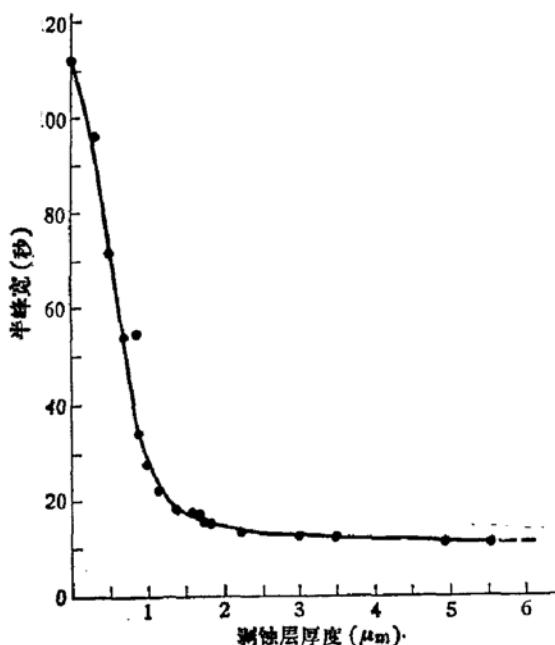


图5 研磨硅晶片剥蚀层厚度与双晶衍射摆动曲线半峰宽关系曲线

表 1 砷化镓晶片损伤层的双晶衍射仪测量

晶片号	工 艺 过 程						半峰宽 α , (秒)
	切割	粗磨	细磨	机械抛光 (时间: 1—2小时)	化学抛光 (时间: 30—50分钟)	化学腐蚀 (50°C, 10分钟)	
1	✓						147.2
2	✓	✓					156.8
3	✓	✓	✓				97.9
4	✓	✓	✓	✓			22.4
5	✓	✓	✓	✓	✓		14.9
6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	13.9
7	✓	✓	✓			✓	13.9

化学腐蚀,用三晶衍射仪测量二者的摆动曲线半峰宽。参考晶体均用“U”形{111}硅双晶。对硅样品用(111)晶片,(111)反射;对GaAs样品用(110)晶片,(220)反射和(100)晶片,(400)反射;对GGG样品用(111)晶片,(444)反射。在记录纸带上最大测量误差小于0.8秒。

表 2 不同抛光工艺的 Si, GaAs 和 GGG 晶片的三晶衍射仪测量结果

试样编号	抛 光 工 艺	半 峰 宽 (秒)		
		α_1	α_0	$\Delta\alpha$
Si-1	胶体二氧化硅	13.9	13.9	0
Si-2	氧化铬	16	13.9	2.1
GaAs (110)	氨水,人造革衬底	35	32	3.0
GaAs (100)	$H_2O_2 + NaOH$, 细绒布衬底	31	31	0
GGG (L-12)	胶体二氧化硅	28	28	0
GGG (L-11)	氧化铬	32	28	4.0

测量结果列于表2中,其中 α_1 表示抛光晶片的三晶衍射半峰宽, α_0 为晶片经化学腐蚀后的相应半峰宽, $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_0$,当 $\Delta\alpha = 0$ 时表示晶片没有抛光损伤层。

由表2可以看出当硅及GGG晶片用胶体二氧化硅抛光,以及GaAs用($H_2O_2 + NaOH$)抛光,均能取得良好的结果,晶片上没有残余的损伤层。其它抛光工艺则效果较差。

对于Si-2试样,还用前述低角度掠射双晶衍射仪法进行过检验(这时垂直穿透深度仅为0.11μm),测出抛光晶片的半峰宽为8.8秒,样品经化学腐蚀后半峰宽降至7.2秒,说明用氧化铬抛光工艺时,晶片确有一定程度的抛光损伤,而损伤层主要为极薄的表层。

此外,我们还对Si-1和Si-2样品进行了氧化层错观察,将样品放在1150°C炉中通湿氧氧化2小时,然后用金相方法观察氧化层错,结果表明用氧化铬抛光的样品氧化层错较少,但用胶体二氧化硅抛光的样品氧化层错更少,进一步说明了后一抛光工艺的优越性。

五、结 论

1. 用X射线双晶衍射仪及腐蚀剥层方法,能够定量测定晶片的研磨损伤层厚度。

2. 用双晶及三晶衍射方法，都能非破坏地检验晶片的抛光损伤，并能比较各种不同抛光工艺的优劣。用三晶方法检验多种样品，有迅速、方便的优点。

本工作中的研磨片腐蚀剥层工作系由我所金相室同志承担，在切割晶体及试样制备过程中得到周金龙、华宏慈、周慧英等同志协助，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. Iida and K. Kohra, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 51, 533 (1979).
- [2] A. Iida, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 54, 701 (1979).
- [3] R. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", p. 65, p. 317, G. Bell (1954).
- [4] A. D. Kurtz, S. A. Kulin and B. L. Averbach, *Phys. Rev.*, 101, 1285 (1956).
- [5] M. C. Wittels, F. A. Sherrill and F. W. Young, Jr., *Phys. Lett.*, 5, 183 (1963).
- [6] M. C. Wittels, F. A. Sherrill and A. C. Kimbrough, "Adv. X-ray Anal.", Vol. 7, p. 265, Plenum (1964).
- [7] J. R. Patel, R. S. Wagner and S. Moss, *Acta Met.*, 10, 759 (1962).
- [8] A. H. Compton and S. K. Allison, "X-rays in Theory and Experiment", p. 391, Van Nostrand (1946).
- [9] B. G. Cohen and M. W. Focht, *Solid-State Electronics*, 13, 105 (1970).
- [10] J. W. Faust, Jr., *Electrochem. Tech.*, 2, 339 (1964).

Investigation Methods of Lapping and Polishing Damages in Single Crystal Wafers by X-Ray Double- and Triple-Crystal Diffractometry

Xu Shunsheng, Xu Jingyang and Tan Ruhuan

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

Methods using X-ray double- and triple-crystal diffractometry for the investigation of lapping and polishing damages in single crystal wafers have been suggested. Depth of lapping damage in semiconductor wafers can be measured quantitatively by double-crystal diffractometry and successive etching of wafer surface. The quality of polishing of single crystal wafers can be detected non-destructively by double- or triple-crystal diffraction methods, and comparison can be made between different ways of polishing. No change over of reference wafer is required in the proposed triple-crystal diffraction method when polishing quality of various kinds of specimen wafers are to be examined quickly and effectively.