

## (100) 锗单晶片的位错腐蚀研究

曹佳辉,朱益凡,曾良鹏,席珍强

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

**摘 要:** 为研究锗单晶的位错,根据湿法腐蚀的腐蚀原理,通过改变氧化剂、腐蚀液成分比例、腐蚀时间、腐蚀温度,分析锗单晶腐蚀抛光过程中各个条件对于腐蚀的影响。结果显示:锗单晶在高锰酸钾氢氟酸硫酸组成的体积比为 10:9:1 的酸性腐蚀剂中,温度为 60 ℃ 时腐蚀 120 min 就能达到抛光并显示位错的目的。采用湿法腐蚀必须同时存在氧化剂、络合剂才能达到很好的抛光腐蚀效果,在一定温度范围内(30~80 ℃)升高温度,腐蚀效果先改善后抑制,而腐蚀效果随着氢氟酸的加入量的增加而改善。

**关键词:** 锗单晶;腐蚀;抛光;位错

**中图分类号:** TN304.11

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 05-0657-05

### 0 引 言

由于锗单晶各方面性能优异,引起了很多研究者的关注<sup>[1-2]</sup>。位错是锗单晶常见缺陷,位错的存在对材料的电学性质和器件的参数有很大影响<sup>[3-4]</sup>。位错使晶格畸变,改变了能带位置,影响载流子的复合过程<sup>[5]</sup>。不均匀的位错甚至会改变器件参数,最严重可导致器件局部击穿。

对于位错,一般须先经过腐蚀去除表面损伤层达到抛光目的,再经位错显示液显示。酸性腐蚀是各向同性腐蚀,腐蚀速率快,可以达到抛光目的,但无法很好显示位错;碱性腐蚀是各向异性腐蚀,腐蚀速率相对较慢,但能很好显示位错<sup>[6]</sup>。酸性腐蚀过程中会产生大量有毒气体,对实验操作带来不便,且 HNO<sub>3</sub>-HF 体系的腐蚀液反应非常剧烈,并对环境造成污染。碱腐蚀由于其速率较慢,一般会先用酸进行抛光,步骤繁杂。因此,开发污染小、操作便捷的腐蚀剂十分必要。

现阶段的研究一般采用 HNO<sub>3</sub>-HF 体系,吕菲等<sup>[7]</sup>对 Ge 单晶片的酸性腐蚀特性分析进行了研究,张亚萍<sup>[8]</sup>对锗单晶片的表面化学腐蚀进行了研

究,Carturan 等<sup>[9]</sup>用 HNO<sub>3</sub>-HF 体系酸腐蚀后研究锗表面质量。本文通过改变氧化剂、腐蚀液成分比例、腐蚀时间、腐蚀温度,分析锗单晶抛光腐蚀过程中各个条件对于腐蚀的影响,研究了一种新的锗单晶位错腐蚀剂。

### 1 实 验

**样品:**均采用 N 型(100)锗单晶片,具体参数:厚度(700±20) μm,电阻率 5.7~12.5 Ω·cm。

**药品:**三氧化铬(分析纯,宜兴市第二化学试剂厂),重铬酸钾(分析纯,杭州高晶细化工),高锰酸钾(分析纯,浙江三鹰化学试剂),硫酸(分析纯,杭州高晶细化工),氢氟酸(分析纯,浙江三鹰化学试剂),丙酮(分析纯,浙江三鹰化学试剂),无水乙醇(分析纯,杭州高晶细化工)。

**实验过程:**用丙酮清洗锗片,再用酒精清洗,最后用去离子水冲洗锗片,吹干。用电子天平称量原始锗片的质量,并记录,然后放入 60 ℃ 水浴的腐蚀液中,腐蚀一定时间后取出锗片,用去离子水多次冲洗去除表面吸附的各种反应产物以及沾污,吹干,用电子天平称量锗片的质量并记录,用金相显微镜和

电子显微镜观察表面形貌。用 XE-100E 原子力显微镜检测表面粗糙度。由于无法很好地准确测量每个腐蚀后的锆片的厚度,通过锆片的质量变化来反应锆片被腐蚀时厚度的变化。厚度减薄速率与质量减少有以下关系:

$$V_d = D \times \frac{\Delta m}{M \times t} \quad (1)$$

其中: $D$  为锆片的初始厚度, $\mu\text{m}$ ;  $\Delta m$  为腐蚀后减少的质量, $\text{mg}$ ;  $M$  为锆片的初始质量, $\text{mg}$ ;  $t$  为腐蚀时间, $\text{min}$ ;  $V_d$  为厚度减薄速率, $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

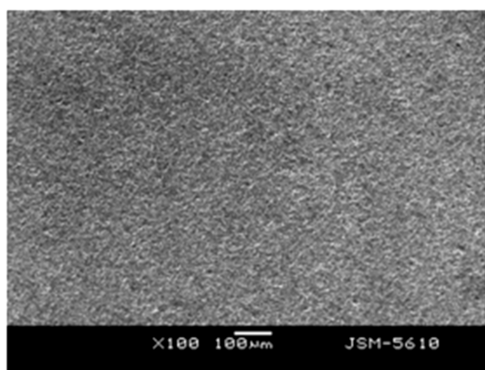
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同氧化剂对锆片表面腐蚀的影响

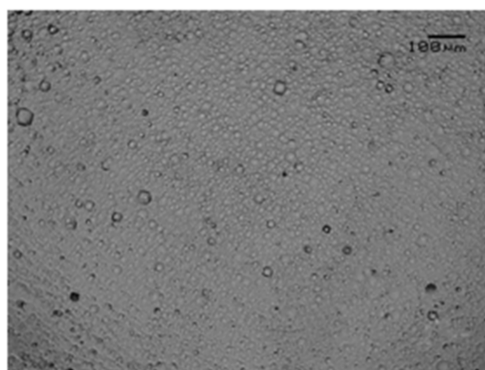
配制 20 mL 的 3 份不同腐蚀液,腐蚀液 1: $V_{\text{CrO}_3}$  (0.4 mol/L, 10 mL),  $V_{\text{HF}}$  (分析纯, 9 mL),  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (4 mol/L, 1 mL); 腐蚀液 2: $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  (0.4 mol/L, 10 mL),  $V_{\text{HF}}$  (分析纯, 9 mL),  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (4 mol/L, 1 mL); 腐蚀液 3: $V_{\text{KMnO}_4}$  (0.4 mol/L, 10 mL),  $V_{\text{HF}}$  (分析纯, 9 mL),  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  (4 mol/L, 1 mL)。

配制的腐蚀液放入 100 mL 的塑料烧杯中 60  $^{\circ}\text{C}$  水浴加热 10 min。然后小心加入锆片,并用保鲜膜将烧杯封住,锆片放入腐蚀后充分反应 120 min。

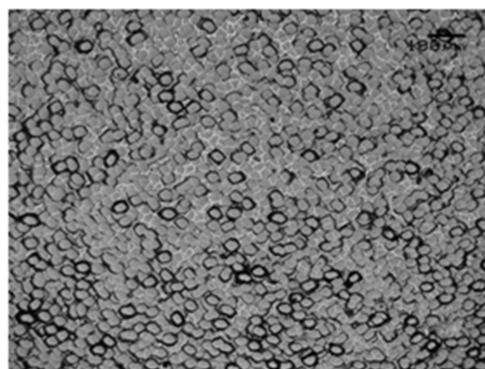
图 1(a) 为通过电镜观察未腐蚀前锆片表面,锆片表面凹凸不平并有孔洞结构,为锆片切割时受到刀片作用而形成的损伤层。图 1(b) 为腐蚀液 1 腐蚀后的锆片晶相图,图 1(c) 为腐蚀液 2 腐蚀后的锆片晶相图。根据文献[10]介绍,三氧化铬和重铬酸钾这两种氧化剂对于硅片的腐蚀有很好的效果,分别为 sirtl 和 wright 腐蚀液的氧化剂,但对于锆片都不能很好达到抛光并显示位错的目的,腐蚀的锆片表面不平整,并且不能显示位错。图 1(d) 为加入高锰酸钾的腐蚀液 3 腐蚀效果图,腐蚀后的锆片能腐蚀表面损伤层,既平整又能很好显示位错。图 2 为腐蚀液 3 腐蚀液腐蚀后锆片表面的 3D 形貌图。其粗糙度根据 AFM 测量能达到  $\text{Rms}(\text{Sq}) = 4.02 \text{ nm}$ ,以高锰酸钾为氧化剂对锆片腐蚀进行研究。



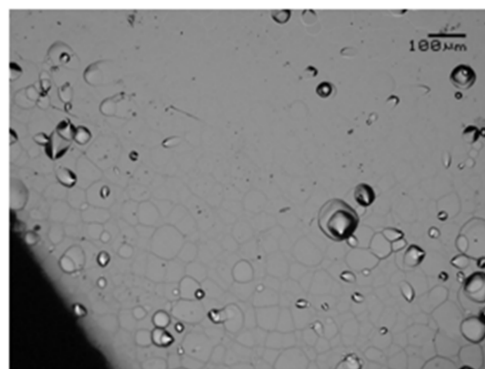
(a) 未腐蚀锆片电镜图( $\times 100$ )



(b) 腐蚀液1腐蚀后金相图( $\times 100$ )



(c) 腐蚀液2腐蚀后金相图( $\times 100$ )



(d) 腐蚀液3腐蚀后金相图( $\times 100$ )

图 1 不同腐蚀剂腐蚀锆片表面形貌图

### 2.2 腐蚀温度对于表面化学腐蚀抛光的影响

将锆片置于 2.1 中的腐蚀液 3 中,分别置于

30、40、50、60、70、80  $^{\circ}\text{C}$  的水浴中。腐蚀时间选取 30、60、120、240 min。腐蚀速率计算后如表 1 所示。

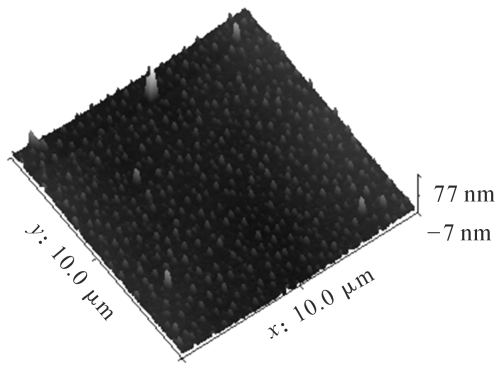


图 2 腐蚀液 3 腐蚀后锗片原子力显微镜图

表 1 不同腐蚀温度锗片平均腐蚀速率  $\mu\text{m}/\text{min}$

时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$					
	30	40	50	60	70	80
30	1.47	2.56	3.40	3.49	3.61	2.65
60	0.99	1.99	2.65	2.75	2.89	2.00
120	0.66	1.51	1.94	2.04	2.11	1.54
240	0.48	1.12	1.35	1.45	1.58	1.17

锗单晶不同腐蚀温度平均腐蚀速率如图 3 所示,图中显示,常温时,腐蚀速率很慢。随着温度的上升,腐蚀速率开始加快,但到达  $80^{\circ}\text{C}$  后又变慢。在  $30\sim 50^{\circ}\text{C}$  时腐蚀速度增加很快。不同温度腐蚀 240 min 后锗片形貌如图 4 所示,由图 4(a)一(c)对

比可发现,择优腐蚀明显,表面损伤部分速率远远快于整个锗片的腐蚀,腐蚀后的锗片表面平整度越来越好,并能开始显示位错。图 4(c)一(e)对比显示,温度升高时因为 HF 仍旧过量,反应主要由氧化速率决定,但表面形成的氧化膜相当于钝化了 Ge,只有当表面氧化膜不断被腐蚀时,氧化才能继续,所以反应速率依旧基本稳定,腐蚀后表面形貌也相差不多。图 4(e)一(f)对比发现,温度过高时可能因为高锰酸钾开始分解,氧化速率变慢,表面的平整度开始变差,并有各种沾污。

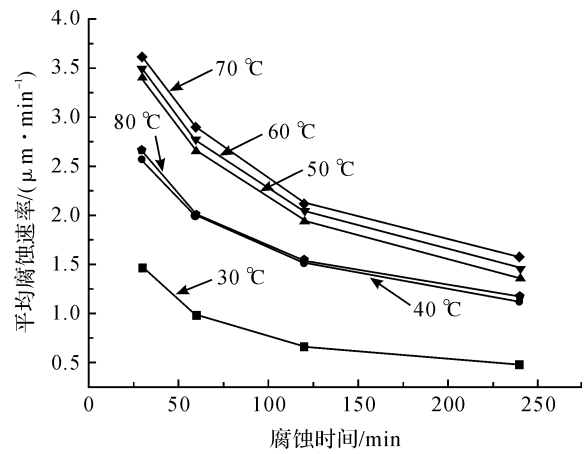


图 3 锗单晶不同腐蚀温度平均腐蚀速率图

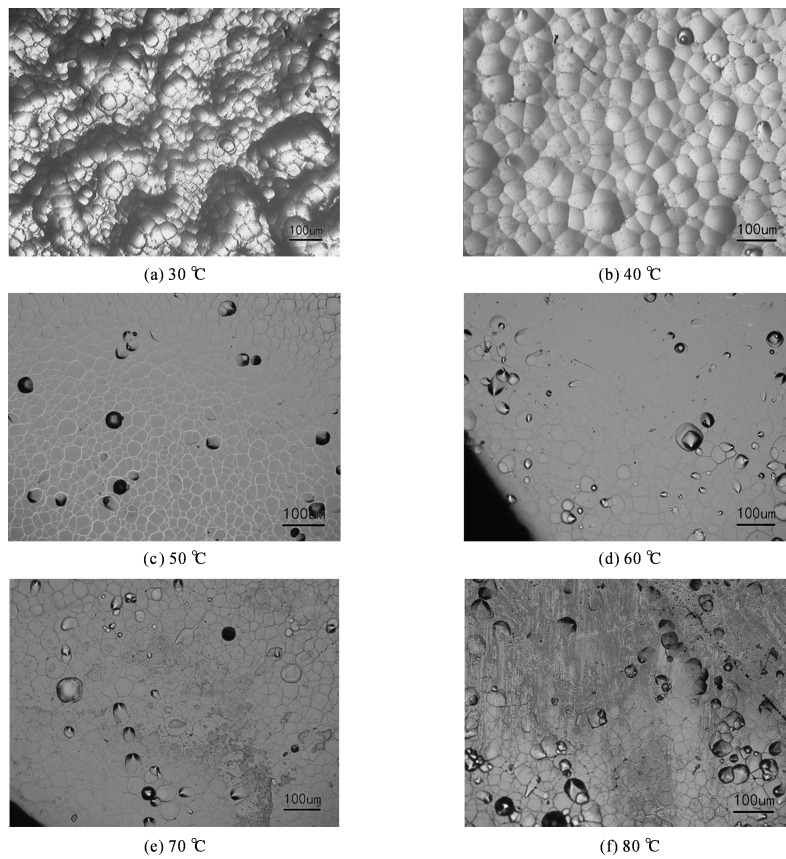


图 4 不同温度腐蚀 240 min 后锗片形貌

### 2.3 腐蚀液成分配比对于表面化学腐蚀抛光的影响

配制不同配比的腐蚀液,高锰酸钾、氢氟酸与硫酸溶液的体积比分别为 10:10:0、10:9:1、10:7:3、10:5:5、10:3:7、10:1:9、10:0:10,各溶液浓度同 2.1。选取相同的锗单晶切割片,相同温度和时间进行腐蚀。腐蚀速率计算方法同式(1)。

不同配比腐蚀液 60 °C、120 min 平均腐蚀速率如图 5 所示,图中显示 HF 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 比例的改变对于腐蚀有很大影响。图 5 中比例为高锰酸钾、氢氟酸和硫酸的体积比,浓度为 2.1 中所述浓度。因为 HF 为弱电解质,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为强电解质,H<sup>+</sup> 的存在会对 HF 的电离产生抑制,从而减少了溶液中 F<sup>-</sup> 的量。HF 的电离度在温度一定时为一个常数,当腐蚀剂中硫酸和氢氟酸的比例相差不大时,因为 F<sup>-</sup> 本来就过量,而 Ge 氧化的速度又比较慢时,F<sup>-</sup> 的减少对反应不会有太大影响,所以在一定程度内腐蚀速率基本保持不变。当没有硫酸添加时,氧化所需的 H<sup>+</sup> 基本来自于 HF 的电离,电离出的 H<sup>+</sup> 比较少,但氧化速率本来就比较慢,所以反应速率基本无变化。当溶液中无 HF 存在时,反应缺少了络合剂,只能依靠 GeO<sub>2</sub> 本身在水中的溶解性来溶解,所以腐蚀速率极慢。

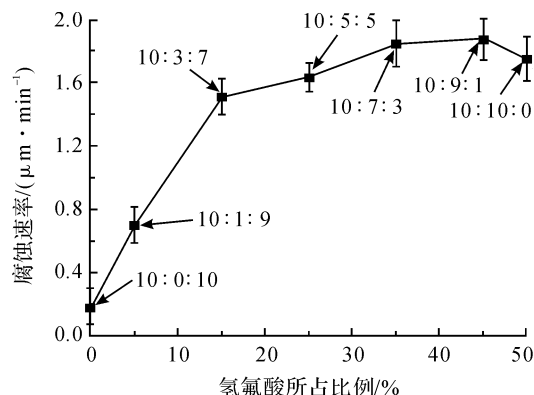
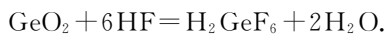


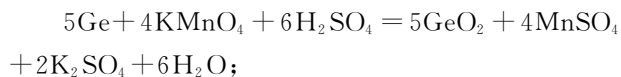
图 5 不同配比腐蚀液 60 °C、120 min 平均腐蚀速率

### 2.4 腐蚀机理分析

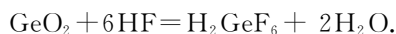
锗在一般的 HNO<sub>3</sub>-HF 体系中腐蚀机理为<sup>[11]</sup>:



根据化学反应,分析认为,锗在酸性高锰酸钾溶液中同样先被氧化为 GeO<sub>2</sub>;



后 GeO<sub>2</sub> 被 HF 溶解,达到腐蚀抛光的效果,并显示位错;



在腐蚀过程中锗需要先被氧化,必须存在氧化剂。在该体系中,高锰酸钾作为氧化剂,氢氟酸作为络合剂,硫酸和氢氟酸提供 H<sup>+</sup>。温度的提高能加快反应的进行,但是温度的上升会使反应物分解,从而产生污渍并降低反应速率。腐蚀速率随 HF 的增加而增加,后趋于稳定。这是因为化学腐蚀是由两个反应组成的,先氧化后溶解,在氧化速度不变的情况下,第二步的溶解速度决定了整个反应的速度。

## 3 结 论

a) 氧化剂、温度、配比均会对腐蚀产生很大影响。在温度为 60 °C、腐蚀剂的配比为 V<sub>KMnO<sub>4</sub></sub> (0.4 mol/L, 10 mL) + V<sub>HF</sub> (分析纯, 9 mL) + V<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> (4 mol/L, 1 mL) 时,腐蚀 120 min 能抛光并显示锗片位错。

b) 虽然很多氧化剂都能达到氧化锗片的目的,但各个氧化剂的效果不同,在三氧化铬、重铬酸钾、高锰酸钾中高锰酸钾的效果最佳。

c) 腐蚀液配比对于锗片腐蚀有影响。这与腐蚀时包含两个过程有关。硫酸含量高即 H<sup>+</sup> 的含量高,氧化过程快;氢氟酸含量高,即 F<sup>-</sup> 含量高,溶解过程快。但因为在某个温度时,各个反应的速率是有上限的,而且氢氟酸本身就含有 H<sup>+</sup>,所以硫酸对于腐蚀的影响小于氢氟酸对于腐蚀的影响。

d) 反应温度在一定范围内(30~80 °C),对锗片抛光腐蚀作用呈先促进后抑制;络合剂的量对腐蚀影响非线性,基本为先促进后稳定。

## 参考文献:

- [1] TAO K, WANG J, JIA R, et al. Ultralow temperature epitaxial growth of silicon-germanium thin films on Si (001) using GeF<sub>4</sub> [J]. Diamond and Related Materials, 2016,68:138-142.
- [2] MOSKOVSKI V A, KASIMKIN P V, SHLEGEL V N, et al. The low thermal gradient CZ technique as a way of growing of dislocation-free germanium crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2014,401:767-771.
- [3] 左建龙,冯德伸,李楠. 锗单晶中位错密度的影响因素 [J]. 稀有金属, 2010,34(5):726-730.
- [4] 孙晶,李昌立,于文生,等. 化学腐蚀法研究 Nd:YAG 晶体位错 [J]. 人工晶体学报, 2009,38(6):1320-1323.
- [5] WANG G, GUAN Y, MEI H, et al. Dislocation density control in high-purity germanium crystal growth [J]. Journal of Crystal Growth, 2014,393:54-58.

- [6] 吕菲,刘春香,杨洪星,等. 锗单晶片的碱性腐蚀特性分析[J]. 工艺技术与材料,2007,32(11):967-969.
- [7] 吕菲,赵权,刘春香,等. Ge 单晶片的酸性腐蚀特性分析[J]. 半导体技术, 008(12):1077-1079.
- [8] 张亚萍. 锗单晶片的表面化学腐蚀研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2010.
- [9] CARTURAN S, DE SALVADOR D, LYTOVCHENKO O, et al. Germanium strips for channeling: Study of the crystal quality after slicing and chemical etching [J]. Materials Chemistry and Physics,2012,132(2/3):641-651.
- [10] 孙以材. 半导体测试技术[M]. 北京:冶金工业出版社, 1984.
- [11] 王吉坤,何葛平. 现代锗冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:79.

## Study on Dislocation of (100) Single-Crystalline Germanium by Etching

CAO Jiahui, ZHU Yifan, ZENG Liangpeng, XI Zhenqiang

(Matreial Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to research the dislocation of single-crystalline germanium, we researched the effects of various conditions (including the oxidizing agent, concentration of etching solution, time and temperature) in the polishing process of single-crystalline germanium on etching according to the principle of wet etching. It is found that we can polish and show the dislocation of single-crystalline germanium under the following conditions: volume ratio of  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HF}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 10 : 9 : 1; temperature 60 °C and etching time 120 min. In order to achieve a nice polishing effect, the wet etching must be combined with contain oxidant and complexing agent. Within the certain range of temperature (30~80 °C), the etching effect first improves and then is inhibited, while the etching effect improves with the increase of hydrofluoric acid.

**Key words:** single-crystalline germanium; corrosion; polish; dislocation

(责任编辑:唐志荣)