

用三点弯方法研究微氮硅单晶机械强度*

王 淦 杨德仁 李东升 杨 辉 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过三点弯方法研究普通和微氮硅单晶在室温下的机械强度, 以及它们的高温抗弯强度。实验发现, 由于氮的掺入, 硅片室温下的机械强度有明显的改善, 同时证实了高温下氮对位错的钉扎作用; 研究还指出, 硅片表面状态和晶向对室温时机械强度也存在影响。对室温下氮杂质增强机械强度的可能机理进行了探讨。

关键词: 硅; 掺杂; 机械强度

PACC: 6210; 6170L; 6170Y

中图分类号: TN 304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)03-0304-05

1 引言

在当今超大规模集成电路高速发展, 硅片直径不断增大的情况下, 提高硅材料的机械性能, 减小硅片翘曲显得十分重要。众所周知, 硅属于脆性材料, 在常温下极易发生破裂, 对其机械性能的研究相对困难, 也比较少。

一般而言, 对硅片机械强度的影响因素主要有两个: 一是硅片的表面状态; 二是杂质(如 N、O 等)的影响。Sumino^[1]等人对无位错硅单晶的拉伸性能的研究, 发现表面损伤对单晶机械强度影响很大, 表面有损伤的硅单晶屈服应力明显较低。其他一些抗弯强度的研究^[2-5]也表明, 表面损伤越少, 抗弯强度越高。但是, 对于区熔硅(FZ)与直拉硅(CZ), 如果表面抛光过, 则其拉伸性能没有很大差别; 若是表面有损伤, 则 CZ 硅比 FZ 硅有更强的屈服应力。这表明, 含氧杂质的 CZ 硅比不含氧的 FZ 硅有更强的机械性能。有人^[6]研究过硅片抗翘曲能力的影响因素, 发现这与热处理过程中氧沉淀及其他微缺陷的数量、大小等因素有关。他们还比较直拉硅(CZ)和含氮直拉硅(NCZ)的抗翘曲能力, 发现 NCZ 硅较 CZ 硅不容易翘曲, 其中原因有: 间隙氧减少时, 氮仍强烈地钉扎位错的活动; 氮与氧形成了某种过渡结构钉扎位错。其他一些学者^[2]也研究过氮在硅中的作用, 他

们推测可能是氮与硅、氧形成了氮硅氧络合物, 这种络合物沿位错聚集造成增强错配, 引起比氧团更大的弹性交互作用, 从而对位错的钉扎作用更为强烈。谢书银等人^[7]用三点弯方法研究了氮气氛下直拉硅棒的机械强度分布, 也发现氮对位错的钉扎能力大于氧, 而氮对位错的钉扎作用主要是通过氮氧硅络合物进行。Chen 等^[8]通过对单晶硅材料断裂韧性的研究, 发现不同晶向的单晶表现出不同的断裂韧性, 一般情况下 $(100) > (110) > (111)$ 。

但是以上的研究大都是在高温下进行的, 对于常温下的硅材料的机械性能以及氧、氮等杂质的掺入对其的影响研究甚少。本文通过三点弯法在常温下测定 CZ 硅与 NCZ 硅的抗弯强度, 研究常温下氮对单晶硅材料机械强度的影响, 并且用高温三点弯法来研究高温下含氮与非含氮硅单晶的机械强度。

2 实验

本实验使用直径为 75mm、 $<111>$ 晶向、电阻率约 $40\Omega \cdot \text{cm}$ 、晶体生长参数基本相同(指晶体拉速、转速、锅位、锅的升速、转速等参数基本相同)的减压氮气保护生长的微氮硅单晶(NCZSi)和普通氩气保护硅单晶(CZSi)材料。在室温下用 Nicolet 公司的 Impact410 傅立叶转换红外光谱仪(FTIR)测量初始杂质浓度, 结果见表 1。

* 国家自然科学基金(69976025), 教育部优秀青年教师基金和博士点基金资助项目。

表 1 抗弯强度试样杂质含量

Table 1 Dopant Content of Sample for Flexure Strength

杂质 样品	C $/10^{15} \text{cm}^{-3}$	O $/10^{18} \text{cm}^{-3}$	N $/10^{15} \text{cm}^{-3}$
CZ	7.6	1.6	-
NCZ	1.0	1.8	1.0

样品分为五组(两组 NCZ 样品和两组 CZ 样品作 $<111>$ 晶向的对比实验,一组 CZ 样品为 $<\bar{1}\bar{1}0>$ 晶向,与 $<111>$ 晶向的 CZ 样品做对比实验),每组样品有 4 个,切割为 $25\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的条状,做相同实验,取平均值.

对样品表面进行两步预处理,去除表面缺陷.(1) 机械研磨.首先用 Al_2O_3 粉末对样品表面进行研磨,使样品表面具有较好的镜面.其中一组 CZ 样品

和一组 NCZ 这样处理之后就可以了.另三组样品再用金刚石研磨膏研磨,使表面呈镜面.(2) 化学抛光.将样品放入 $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ 的抛光液中腐蚀约 5min 左右,用去离子水漂洗干净,再烘干.

3 实验结果

3.1 常温抗弯测试

在常温下测试样品的抗弯强度,所用的仪器为无锡建筑材料仪器机械厂生产的 DKZ-5000 型电动抗折试验机. 测试前记录下样品的宽 b 、高 h 和压槽的跨度 L ($L = 20\text{mm}$). 将所得的最大受力 P 值也进行记录,由三点弯强度计算公式, $\sigma = 3PL/(2bh^2)$, 可计算抗弯强度. 具体实验数据见表 2 和图 1.

表 2 常温抗弯强度试验数据

Table 2 Testing Data for Flexure Strength at Room Temperature

	表面状况	样品号	受压面晶向	b/mm	h/mm	P/N	$\sigma/(\text{N} \cdot \text{mm}^{-2})$	$\sigma/(\text{N} \cdot \text{mm}^{-2})$
第一组 (CZ)	粗糙	# 1	$<111>$	4.82	4.50	637	196	186.5
		# 2	$<111>$	4.44	4.42	484	167	
		# 3	$<111>$	4.88	4.44	668	208	
		# 4	$<111>$	4.42	4.46	511	174	
第二组 (NCZ)	粗糙	# 5	$<111>$	4.32	4.12	780	319	264.9
		# 6	$<111>$	4.16	4.44	795	291	
		# 7	$<111>$	4.84	4.66	528	151	
		# 8	$<111>$	4.76	4.50	960	299	
第三组 (CZ)	光滑	# 9	$<111>$	4.76	4.74	840	236	204.5
		# 10	$<111>$	4.74	4.80	780	214	
		# 11	$<111>$	4.80	4.72	670	188	
		# 12	$<111>$	4.82	4.74	650	180	
第四组 (NCZ)	光滑	# 13	$<111>$	4.26	4.16	640	260	286.9
		# 14	$<111>$	4.28	4.16	828	335	
		# 15	$<111>$	4.26	4.26	858	332	
		# 16	$<111>$	4.42	4.64	697	220	
第五组 (CZ)	光滑	# 17	$<\bar{1}\bar{1}0>$	4.74	4.80	930	256	254.9
		# 18	$<\bar{1}\bar{1}0>$	4.74	4.80	1050	288	
		# 19	$<\bar{1}\bar{1}0>$	4.68	4.76	780	221	

由表 2 和图 1 可知,对于相同表面状态、相同受压面的样品,如第一组(CZ)与第二组(NCZ)以及第三组(CZ)与第四组(NCZ),其中氮的掺入明显增强了硅单晶的抗弯强度.对于相同受压面、相同型号的样品,如第一组(CZ)与第三组(CZ)以及第二组(NCZ)与第四组(NCZ),两者只是表面状况不同,可以清楚地看到表面光滑的样品机械强度比表面粗糙的样品有显著提高.再比较第三组(CZ)与第五组(CZ)样品,它们的受压面晶向不同,其它情况都一

样,其结果为($\bar{1}\bar{1}0$)受压晶面的抗弯强度比(111)受压晶面的抗弯强度要大.

3.2 高温抗弯测试

高温抗弯测试原理与常温测试样品的抗弯强度一样,但本实验考察的是受一定载荷的样品在高温下位错的滑移情况和表面破损情况. 样品的受压面为(111)面,样品所受载荷、所在温度和实验时间的数据见表 3.

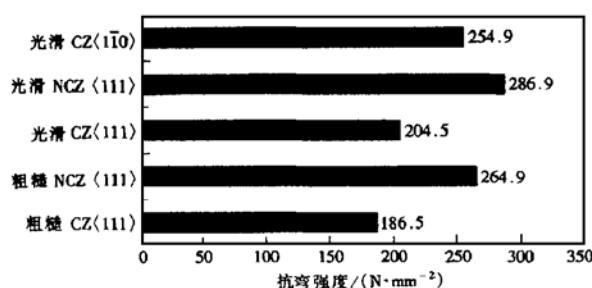


图 1 抗弯强度柱形图

FIG. 1 Flexure Strength of Samples

表 3 高温抗弯试验(跨度 L = 15mm)

Table 3 Flexure Strength at High Temperature

参数	T/°C	b/mm	h/mm	P/N	t/min
9903(CZ)	950	4.84	4.82	784	25
9910(NCZ)	950	4.72	5.86	784	25

经过高温下弯曲实验后发现 9903(CZ) 样品的弯曲程度明显比 9910(NCZ) 样品大, 将样品用氢氟酸漂洗去除表面氧化层, 其中 9910(NCZ) 号样品再用 Sirtl 腐蚀, 使位错暴露于表面。然后在金相显微镜和扫描电镜下观察其形貌相。

4 讨论

4.1 常温抗弯强度

从 NCZ 硅单晶样品与 CZ 硅单晶样品抗弯强度的比较我们可以看到, 含氮的硅单晶材料(NCZ 硅)的机械强度明显比不含氮的 CZ 硅大。其原因可能是:(1) 因体硅中氮的掺入而形成的 N—O、N—N 或 N—Si 键键能比一般的 Si—Si 键大, 以致断裂的时候, 所要克服的能量更大, 从而增加了抗弯强度。(2) 氮在硅晶体中能够促进氧沉淀形核, 使硅单晶中有大量直径小、密度大的氧沉淀核心, 在断裂过程中起到硬质点弥散强化作用。实验结果表明, 无论表面状况是粗糙的还是光滑的, 在相同条件下, 氮对室温下硅单晶的机械强度有明显地增强作用。

从第一组与第三组样品, 以及第二组与第四组样品的比较中, 我们可以得出表面光滑、缺陷少的硅单晶样品比表面粗糙的样品抗弯强度大的结论。对 CZ 硅样品还是 NCZ 硅样品, 这个结果都一样。由

Griffith 公式 $\sigma = \sqrt{\frac{4EY}{\pi c}}$ 可知, 与抗弯强度有关的量

有弹性模量 E、表面能 Y 以及裂纹长度 c。一般来说材料的弹性模量与材料本身有关, 相同的材料、相同的受压面, 其弹性模量可看作一样; 而表面能与表面原子排列等有关, 对于相同材料和相同受压面, 这一点差别也可以消除; 唯一剩下的因素是裂纹长度 c。由于材料表面处理时光洁度不同, 粗糙的样品表面裂纹比较多、比较深, 长度也较大, 所以其断裂强度相应地就比较小; 对于表面较光滑的样品 c 值较小, 因此所得的断裂强度就比较大。

进一步考察受压面对单晶的抗弯强度的影响。比较第三组与第五组结果, 在其它条件相同的情况下, 只是受压面不同, 可以看到(1̄10)受压面的抗弯强度明显比(1̄11)受压面大。引起这个结果的原因是由于(1̄10)晶面的键密度比(1̄11)晶面大((1̄10)晶面的键密度为 2.83, (1̄11)晶面为 2.31^[9]), 也就是说(1̄10)断裂时, 所要拉断的键较多; (1̄11)面断裂时, 是将最脆弱单键拉断, 而不是在具有三个键的地方断裂。由此, (1̄11)面受压断裂时所用的力就比较小, 相应断裂强度也比较小; (1̄10)面受压断裂时所用的力比较大, 断裂强度也较大。

4.2 断口分析

取一个常温抗弯强度试验中断裂的<1̄11>晶向的普通 CZ 样品, 加载部位如图 2 所示, 并在扫描电镜拍下其断口形貌, 如图 3 所示。

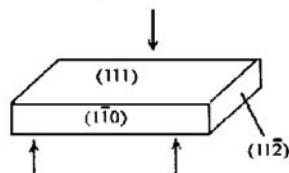


图 2 样品受力示意图

FIG. 2 Diagram of Applied Forces on Sample

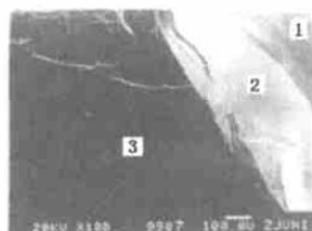


图 3 样品断口形貌图

FIG. 3 Photograph of Sample

单晶硅属脆性材料, 它断裂时产生解理断裂。它的(111)面具有最大的原子密度和最高的弹性模量, 但面之间则比较脆弱, 最易形成断裂面。Tsai 和 Mecholsky^[10]等认为, 以(110)为拉伸面、(110)面为断裂面断裂时, 裂纹先沿(110)进行, 然后再滑移到(111)面上; 以(100)为拉伸面、(110)面为断裂面断裂时, 也是如此。总之, 裂纹总是先在断裂面上扩展, 然后再滑移到(111)面上。

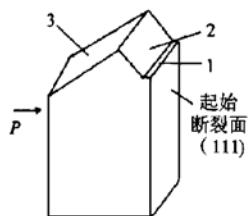


图 4 样品断口示意图

FIG. 4 Diagram of Sample

观察样品断口(如图 4), 由于部位 1 受到拉伸作用, 所以此处先行断裂(从实际断口看这一部分是与表面垂直的一个面), 然后断面才滑移到 2 部、3 部晶面上。从图 3 中可以看到右上角部分(1 部)颜色有些黯淡, 有一部分颜色较深, 另一部分颜色较亮。我们可以从实际样品的断口看出, 黑色部分(3 部)为一个光滑的平面; 亮色部分(2 部)也是一个平面, 但其平整度不及黑色部分。两个区域的夹角大约为 120°。这两个面可能就是(111)晶面。但一个面较平, 一个面不甚平坦, 这可能是单晶中含有微缺陷, 使得解理断裂不是沿单一的晶面, 而是沿一族晶面如{111}晶面族解理。

NCZ 硅样品的断口形貌与 CZ 硅样品的断口形貌基本相同, 这说明, NCZ 硅单晶的断裂机理与 CZ 硅单晶的断裂机理基本相同。

4.3 高温抗弯强度

样品 9910(NCZ) 和 9903(CZ) 在高温下受力后的弯曲程度表现出明显的不同。NCZ 硅样品的弯曲程度比 CZ 硅低。这证实了氮在高温下对硅单晶材料机械强度起到一定的增强作用。一些研究已经证

明, 在高温下, 氮与氧形成氮氧复合物, 对位错起到钉扎作用, 从而抑制了位错的滑移, 增强了机械强度^[2]。从我们的实验结果给予了进一步证实。

5 结论

通过三点弯法对含氮硅单晶(NCZ)和普通硅单晶(CZ)在室温下的抗弯强度的研究, 发现氮的掺入明显地改善了硅单晶在室温下的机械性能, 这是氮在硅中与氮、硅等成键有关, 或是氮的掺入促进氧沉淀形核, 在断裂过程中钉扎位错, 提高了抗弯强度。硅材料表面的状况对它的机械强度的影响较大, 主要表现为表面裂纹的数量与大小。不同晶面的机械强度也表现不同, 这是由于各个晶向上原子的排列密度不同所造成的。在高温下, 杂质对硅单晶中的位错表现出强烈的钉扎作用, 特别是氧、氮等杂质原子在位错处聚集成团, 阻止裂纹的扩展, 增强了其抵抗外力的作用, 从而提高了机械性能。

参考文献

- [1] K. Sumino and I. Yonegaga, Jpn. J. Appl. Phys., 1981, **20**(9): L685—L688.
- [2] SHI Zhi-yi and XIE Shu-yin, Chinese Journal of Semiconductors, 1993, **14**(3): 174—180.
- [3] XIE Shu-yin, SHI Zhi-yi, CHEN Zhong-xiang and ZHANG Wei-lian, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(9): 710—713.
- [4] XIE Shu-yin and SHI Zhi-yi, Chinese Journal of Semiconductors, 1995, **16**(8): 618—622.
- [5] L. D. Chen, M. J. Zhang and S. Zhang, J. Appl. Phys, 1994, **76**: 1547—1551.
- [6] Huanming Lu, Deren Yang, Liben Li, Zhizhen Ye and Duanlin Que, Physica Status Solidi (A), 1998, **169**(2): 193—198.
- [7] XIE Shu-yin and SHI Zhi-yi, Rare Metal, 1993, **17**(1): 17—20.
- [8] C. P. Chen and Martin H. Leipold, Ceramic Bulletin, 1980, **59**(4): 469—472.
- [9] SHE Si-ming, Semiconductor-Si Material, Publishing House of Central South University of Technology, 1992.
- [10] Y. L. Tsai and J. J. Mecholsky, Jr., J. Mater. Res., 1991, **6**(6): 1248—1263.

Mechanical Strength Research by Three-Point Bending Method in Nitrogen-Doped Silicon Single Crystal^{*}

WANG Gan, YANG De-ren, LI Dong-sheng, YANG Hui, LI Li-ben and QUE Duan-lin

(State Key Laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The mechanical strength of the nitrogen-doped Czochralski (CZ) silicon and conventional CZ silicon at room temperature and their flexure strength at high temperature have been studied by three-point bending method. It is found for the first time that due to the doping of nitrogen, the mechanical strength of silicon increased markedly at room temperature. Pinning effect of nitrogen atoms on dislocations in silicon at high temperature was also confirmed. The effects of the surface condition and the orientation of crystal on the mechanical strength at room temperature were substantiated. The mechanism of nitrogen in silicon increasing the mechanical strength at room temperature has been discussed.

Key words: silicon; doping; mechanical strength

PACC: 6210; 6170L; 6170Y

Article ID: 0253-4177(2001)03-0304-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation Under Grant No. 69976025 and by the Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education (RFDP) and the Chinese Excellent Younger Teacher Foundation.