

氮杂质对直拉单晶硅中位错的作用

李东升 杨德仁 朱爱平 黄笑容 王 淦 张锦心 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: 通过常温下压痕之后的高温热处理实验, 研究了掺氮直拉硅单晶(NCZSi) 中氮杂质对位错滑移的钉扎作用, 以及塑性变形能在热处理过程中通过位错的滑移释放的机理。实验结果表明氮杂质对位错有着较强的钉扎作用, 使掺氮直拉硅单晶中的位错在同一温度下热处理时的滑移距离均小于普通直拉硅单晶(CZSi)。同时指出, NCZSi 的位错激活能比 CZSi 的要高, NCZSi 中塑性变形能通过位错滑移释放较 CZSi 快, 并讨论了压痕造成的塑性变形能通过位错的滑移而释放的可能机理。

关键词: 硅单晶; 位错; 氮

PACC: 6170; 6170L; 6170R

中图分类号: TN 304. 1¹ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)11-1401-05

使单晶产生“软化”现象^[6]。

如上所述, 氧是直拉硅单晶中的主要杂质, 对单晶中的位错及机械性能有着重要的影响, 因而对单晶硅中氧的研究较为充分。但对于诸如碳、氮、锗、锑等其它杂质^[5, 6, 15, 16]的研究则较为缺乏。氮是硅单晶中另一种重要的杂质, 它在单晶硅中的性质近年来引起了国际学术界的广泛关注。Sumino 通过对区熔单晶硅(FZSi)的研究, 认为氮在高温时比氧能更有效地钉扎位错^[6], Wei 等^[16]的研究亦证实了这一点。但是对于直拉硅单晶中的氮对位错和机械强度的影响还没有充分的理解。本文通过在常温下压痕产生塑性变形, 然后进行高温退火的方法研究了 NCZSi 中氮对位错的钉扎作用, 得出了 NCZSi 中位错的激活能, 并且讨论了塑性变形能通过位错的滑移而释放的模型。值得一提的是, 与 Hu 等^[11-13]高温下再对硅片压痕的方法相比, 本实验方法更接近器件制造工艺。

1 引言

随着甚大规模集成电路(ULSI)的发展, 硅片的直径也不断增大, 在工艺过程中热和重力应力亦随之增加; 同时, 随着 ULSI 器件设计尺寸的减小, 热处理中硅片的翘曲会使光刻精度下降; 甚至会在硅片中产生滑移位错, 导致 ULSI 器件漏电流的增加。因此, 提高和改善大直径硅片的机械性能, 防止和减少可能产生的位错、位错滑移和硅片翘曲, 成为半导体硅材料界研究的重点之一。

对单晶硅机械强度的研究通常采用的方法是抗压^[1]、抗拉^[2-6]、抗弯^[7-10]和高温压痕测试^[11-14]。研究表明单晶硅中杂质(如间隙氧或硼)能起到增强硅片的机械强度的作用。Hu^[11, 12]指出单晶硅中间隙氧原子越多, 位错在高温下所能滑移的距离也越短。Akatsuka^[13]等认为密度大约为 $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, 平均尺寸小于 500nm 的氧沉淀对位错的滑移距离无影响, 而密度约为 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 、尺寸约为 50nm 的层错则可有效地钉扎位错。Sumino 则指出 1300°C 热处理后, 氧以间隙物形式分布于单晶中, 不论氧浓度如何, 对高温拉伸性能无任何影响^[2]; 但经 1050°C 热处理时, 由于氧过饱和而生成的氧沉淀会冲出位错,

2 实验

本文采用无位错 75mm、 $\langle 110 \rangle$ 晶向、电阻率 10—12 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的减压充氮直拉硅单晶(NCZSi) 和普通氩气气氛下生长的直拉硅单晶(CZSi)。晶体生长参

数基本相同, 样品切取晶锭尾部同样部位, 使样品具有同样的热历史。样品在室温下用 Nicolet 公司的 Impact410 傅里叶红外光谱仪(FTIR) 测量初始杂质浓度, 参比样品为杂质浓度低于探测极限的区熔单晶片, 结果见表 1。

表 1 样品的初始杂质浓度

Table 1 Initial Impurity Density for Samples

样品	氧含量/ cm^{-3}	碳含量/ cm^{-3}	氮含量/ cm^{-3}
NCZSi	1.4×10^{18}	$< 1 \times 10^{15}$	2.0×10^{15}
CZSi	1.4×10^{18}	$< 1 \times 10^{15}$	—

样品切成 $500\mu\text{m}$ 厚度的硅片, 进行机械研磨抛光, 最终厚度为 $410\mu\text{m}$ 左右。硅片取中心部分, 并划分成 $12\text{mm} \times 24\text{mm}$ 大小。室温下在 HV-10A 小负荷维氏硬度计下进行压痕, 载荷 500g , 15s 后卸载。在每片上各打 5 个压痕(压痕形状见图 1), 间隔 5mm 。然后在氩气保护下分别于 850 、 900 、 950 、 1000 、 1100 、 1150 和 1200°C 进行热处理, 以使塑性变形区中的位错滑移; 样品热处理后迅速拉出热处理炉, 快速冷却至室温。热处理后的样品用 Sirtl 液(铬酸: 氢氟酸为 $1:1$) 腐蚀 30min , 然后在金相显微镜下计量位错滑移的长度。位错滑移的长度取三条位错滑移轨迹的平均值, 速度则为距离平均值的一半除以时间。

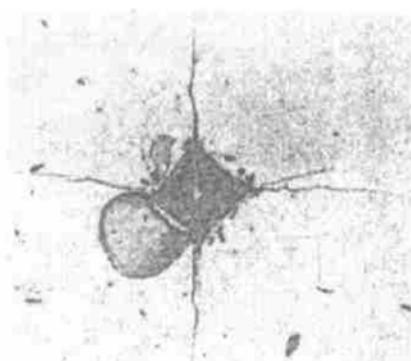


图 1 压痕形貌

FIG. 1 Optic Micrographs of Indentation Pattern on {111} Plane of Silicon

3 实验结果

3.1 位错的滑移方式

图 2 为 JEOL JSM-35CF 型扫描电镜(SEM) 下压痕区域中位错滑移的图样。图 2(a)、(b) 分别为

950°C 热处理 2h 后 CZSi 和 NCZSi 样品中压痕区域经热处理后位错滑移的形貌。可见(111)面上的位错是在三个方向上进行滑移, 每个方向间的夹角均为 60° ; 并且每一方向上的位错基本上为两组平行的三角坑, 且有一底边在同一条直线上。同时可以看出同一温度下掺氮硅单晶中位错滑移的距离均比普通硅单晶中的短。

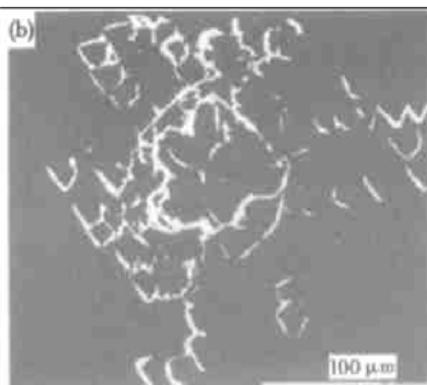
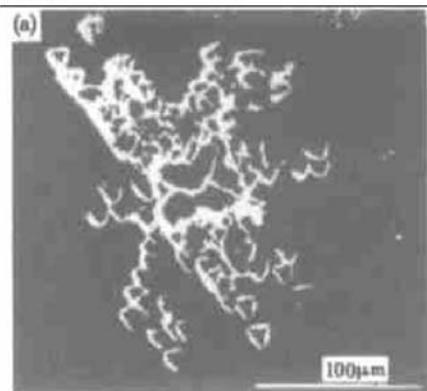


图 2 热处理后 CZSi(a) 及 NCZSi(b) 压痕区域中位错滑移形状

FIG. 2 Rosette Patterns of Dislocations in Indentation Area CZSi (a) and NCZSi (b) After Annealing

3.2 位错的滑移距离

图 3 表示 950°C 热处理中掺氮单晶硅和普通单晶硅的位错滑移距离与时间的关系。由图可知, 950°C 热处理 2h 内位错在应力作用下滑移, 2h 后位错基本不再移动。热处理 1h 以内普通硅单晶中位错的滑移距离稍大于含氮硅单晶; 而 2h 以后则远大于含氮硅单晶。由此可知, 氮对位错的滑移有一定的阻碍作用。

图 4 是 1200°C 时位错滑移距离与时间的关系。同图 3 一样含氮硅单晶中位错的滑移距离在相同时

间内小于普通硅单晶中位错滑移距离。但是,不同于950℃时的是1200℃热处理中位错30min以后即基本上不再滑移,这可能是由于高温下位错的滑移速度快导致应力释放的也较快,从而使位错的滑移更快地失去了动力。而30min以内,含氮硅单晶中位错滑移距离仍稍小于普通硅单晶;30min以后普通硅单晶中的位错滑移距离则明显大于含氮硅单晶。此外,相同时间内1200℃热处理中位错滑移距离远

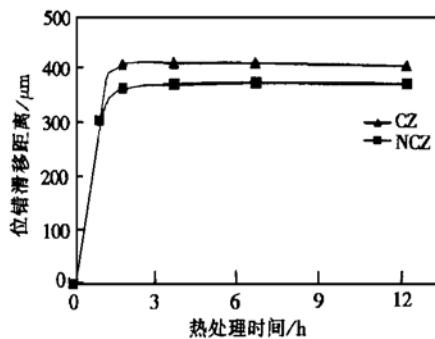


图3 950℃位错滑移距离与时间关系

FIG. 3 Moving Distance of Dislocations Around Indentations After Annealed at 950℃

3.3 位错滑移速度与温度的关系

Sumino^[17]指出在600—800℃、应力1—40MN/m²范围内高纯硅单晶中位错滑移速度为:

$$v = v_0 \tau \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (1)$$

式中 v_0 为常数; τ 代表应力; E 代表位错激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 则指绝对温度。可见位错滑移速度与应力、激活能和热处理温度有关。而本实验中应力处于不断的变化之中,(1)式中的应力 τ 应当看作时间的函数。位错在高温下滑移一定时间后,残余应力不足以再驱动位错继续运动,此时位错停止滑移。另一方面,同一样品的位错激活能在不同温度下是不变的,当在滑移驱动力相同的情况下(即塑性变形中的变形能相同),由(1)式知,位错滑移速度在相同时间内只与温度有关,并呈指数关系,即:

$$v = A \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (2)$$

式中 A 为常数。而相同温度下相同时间里 NCZSi 样品中位错滑移速度比 CZSi 样品小,说明 NCZSi 的位错激活能较 CZSi 的要大。

大于950℃热处理时的滑移距离。普通单晶硅中的位错950℃热处理2h基本达到最大滑移距离390μm(此时掺氮单晶硅中位错滑移348μm),而1200℃热处理5min时普通硅单晶中的位错滑移就达到了678μm(而掺氮硅单晶中的位错则滑移了538μm),2h时则分别为882μm和789μm;可见1200℃热处理时位错的滑移速度更快。

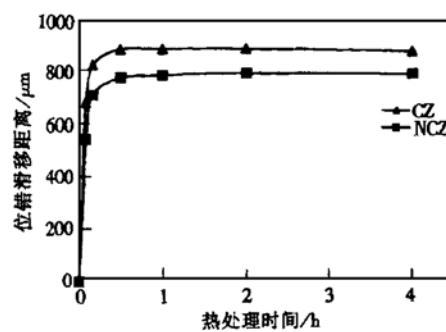


图4 1200℃位错滑移距离与时间关系

FIG. 4 Moving Distance of Dislocations Around Indentations After Annealed at 1200℃

4 讨论

单晶硅是脆性材料,室温下受力易破碎。在维氏压头下,材料所受的应力为很高的静水压力,因而易于产生塑性变形;同时在塑性变形区中产生位错环^[14],这些位错环在高温下可移动。硅晶体的滑移面为{111}面,滑移方向为{110}方向。在{111}面上有三个不平行的{110}方向,且相互之间的夹角为60°。因而压痕塑性变形区中的位错会在高温热处理时沿着三个不平行的夹角为60°的{110}方向进行移动扩展,从而产生了三个方向的位错滑移轨迹。图5所示为沿{011}方向在{111}面攀移的位错环在{111}面露头示意图。从图中可见压痕产生的位错环与{111}表面相交的有两个点。因而腐蚀时即会呈现出与表面相交的两个位错露头,而且由于位错的滑移方向一致,从而在每一个滑移方向产生两条位错排。在{111}面上有三个不平行的{110}方向,因而表现出图2所示的形貌。

由于硅单晶的晶格有很高的键能,位错的滑移不仅要在较高的温度下,还要有一定的驱动力来克服晶格势垒(Peierls 势垒)和位错间的相互作用。而

室温下, 硅单晶在维氏压头的作用下不仅产生了塑性变形, 还储蓄了一定的能量。因而在继后的高温热处理中依靠储蓄的能量的释放驱动位错滑移。储蓄的能量以剪切应力的方式释放, 当释放的应力小于 Peierls 应力与位错间的相互作用应力之和时, 位错即停止滑移。这可从图 3 和 4 中看出, 热处理一定时间后所能释放的应力即比位错滑移所需的应力小, 此时, 位错基本不再移动。

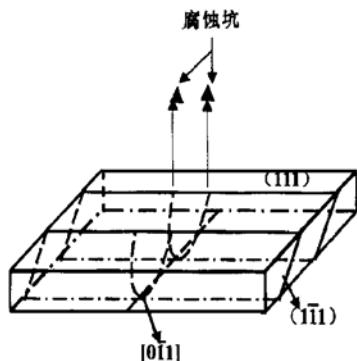


图 5 硅单晶中位错攀移示意图

FIG. 5 Scheme of Dislocation Loops Moving on (111) Plane Along <011> Direction

至于 1200℃热处理时, 位错比在 950℃时更早地停止了滑移, 则与应力的释放有关。由于样品均在 500g 载荷下进行压痕变形, 因此造成的变形损伤也应当相同。因而样品中变形区储蓄的变形能相当, 也就是说位错的初始驱动应力都相等。对于同一种样品, 位错滑移相同的距离消耗的能量应基本相同, 即克服同样多的 Peierls 势垒。而较高温度时位错滑移速度也较快, 因而相同时间内 1200℃热处理的样品中的位错滑移的距离也大于 950℃的, 它所消耗的能量也就大于 950℃时消耗的能量, 即 1200℃热处理样品在相同时间内所释放的应力多于 950℃。而当变形时储蓄的能量释放到小于位错滑移所需的能量时, 亦即此时变形产生的应力不再大于位错滑移所需的应力, 位错即停止了滑移。可想而知, 1200℃热处理时应力释放达到这一阶段的时间要早于 950℃热处理时, 因而 1200℃热处理样品中的位错在 30min(而 950℃时要 2h)就停止了滑移。由此, 可以认为塑性变形区中的残余应力是温度和时间的函数。因而可得出如下的关系:

$$\tau = C_0 \left[1 - \frac{t}{t_0} \right]^{m(T)} \quad (3)$$

其中 C_0 为常数(即为塑性变形时产生的初始应力); t 是位错滑移的时间; t_0 指开始滑移到停止的时间; T 指温度。本实验中 1200℃时, $m(T)$ 的值大于 950℃时的值。因此, 1200℃热处理时只要 30min 残余应力就低于位错滑移所需的临界应力, 而 950℃热处理时则长达 2h。

至于掺氮硅单晶中位错滑移距离比普通硅单晶要短, 与掺氮硅单晶中位错滑移速度的降低有关。这可能取决于以下两个因素: (1) 掺氮硅单晶的位错移动激活能高; (2) 由于氮能促进氧沉淀形核^[18], 因而在含氮硅单晶中形成了较普通硅单晶中密度更大而尺寸较小的氧沉淀, 使位错滑移过程中遇到的阻碍更多, 因而运动相同的距离时消耗的能量更多, 从而也起到减低位错滑移速度的作用。因此, 在相同的热处理温度和时间下, 普通硅单晶中位错的滑移距离要大于含氮硅单晶。

此外, 当应力释放一定时间后, 残余应力不再大于位错滑移所需的临界应力时, 位错停止运动。从前文可知位错滑移速度与位错的移动激活能以及温度有着一定的联系, 而位错在 950℃高温热处理 2h 后不再滑移(1200℃时则只要 30min)。因而可以认为热处理一定时间后驱动位错滑移的应力不再大于位错滑移所需的应力; 亦即可以认为此时的应力影响可以忽略不计, 则此时位错滑移速度只与温度和移动激活能有关。因此, 可认为此时应力的影响项等于常数, 因而可得(2)式, 从而可知位错激活能高的样品中的位错滑移的距离短。本实验中含氮硅单晶中的位错因氮对位错的钉扎作用, 使其位错激活能高于普通硅单晶中位错的, 从而表现出在相同条件下含氮硅单晶中位错滑移的距离较短。这说明位错的激活能与单晶中的掺杂元素有关联。相比于氧原子, 氮原子在掺入量低于两个数量级的情况下就使位错的激活能增加了, 可见氮元素对单晶硅确实有强化作用。因此, 掺氮硅单晶中位错的滑移更为困难。

5 结论

实验研究了常温下掺氮硅单晶材料中氮对位错的钉扎作用以及材料塑性变形能在热处理中通过位错滑移而释放的可能机理, 从而得出:

(1) 单晶硅中位错的运动与温度、应力和掺杂质有关。相同条件下, 掺氮硅单晶中位错滑移距离小于普通硅单晶中位错的滑移距离, 氮原子的确起到

了钉扎位错的作用。

(2) 掺氮单晶的位错移动激活能比普通单晶要高, 在含量较氧低两个数量级的情况下就能使激活能有所提高。

(3) 压痕产生的塑性变形能量在高温下以应力方式释放, 应力的释放呈幂指数变化; 而幂指数则与温度有关, 随着温度的升高而增加。

参考文献

- [1] K. Yasutake, M. Umeno and H. Kawabe, *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**: 789.
- [2] I. Yonenaga and K. Sumino, *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**: 2346.
- [3] K. Sumino and H. Harada, *Philos. Mag.*, 1981, **A44**: 1319.
- [4] T. Fukuda and A. Ohsawa, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 112.
- [5] T. Fukuda and M. Akatsuka, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 2420.
- [6] K. Sumino, I. Yonenaga and M. Imai, *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**: 5016.
- [7] V. I. Nikitenko and B. Y. Farber, *Dislocations in Solids*, 1985, 417.
- [8] T. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**: 3209.
- [9] XIE Shuyin, SHI Zhiyi, CHEN Zhongxiang and ZHANG Weilian, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, **18**: 710 (in Chinese) [谢书银, 石志仪, 陈忠祥, 张维连, 半导体学报, 1997, **18**: 710].
- [10] XIE Shuyin and SHI Zhiyi, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1995, **16**: 618 (in Chinese) [谢书银, 石志仪, 半导体学报, 1995, **16**: 618].
- [11] S. M. Hu, *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**: 1470.
- [12] S. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 1977, **31**: 53.
- [13] M. Akatsuka, K. Sueoka and H. Katahama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: L1422.
- [14] M. J. Hill and D. J. Rowcliffe, *J. Mater. Sci.*, 1974, **9**: 1569.
- [15] T. Fukuda and A. Ohsawa, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 1184.
- [16] Wei Ya-dong and Liang Jun-wu, *Chin. Phys. Lett.*, 1996, **13**: 382.
- [17] K. Sumino, *Mater. Sci. & Eng.*, 1989, **B4**: 335.
- [18] Deren Yang, Hongnian Yao and Duanlin Que, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, **15**: 421 (in Chinese) [杨德仁, 姚鸿年, 阙端麟, 半导体学报, 1994, **15**: 421].

Effects of Nitrogen on Dislocations in CZ-Silicon

LI Dong-sheng, YANG De-ren, ZHU Ai-ping, HUANG Xiao-rong, WANG Gan,
ZHANG Jin-xin, LI Li-ben and QUE Duan-lin

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

Abstract: After forming indentation at room temperature and annealing at high temperatures, the pinning effect of nitrogen on dislocations and the releasing mechanism of the plastic deformation energy are studied. The experimental results show that nitrogen can pin the dislocations efficiently. The dislocations in nitrogen-doped Czochralski silicon (NCZSi) move less than that in usual silicon (CZSi). The results indicate that the active energy of dislocations in NCZSi is higher than that in CZSi. Therefore, the plastic energy in NCZSi releases more quickly than that in CZSi. The possible mechanism of the plastic deformation energy release is also discussed.

Key words: single crystal silicon; dislocations; nitrogen

PACC: 6170; 6170L; 6170R

Article ID: 0253-4177(2001)11-1401-05