

含氮 CZ 硅力学行为研究*

石志仪 谢书银 余思明

中南工业大学应用物理系, 湖南长沙 410083

李立本 张锦心

浙江大学半导体厂, 浙江杭州 310027

(1991年9月9日收到; 1992年10月2日收到修改稿)

用抗弯强度方法测定不同含氮量的原生和经 550℃, 750℃ 及 900℃ 不等时热处理后直拉硅 (NCZ-Si) 的力学性能变化, 结合红外光谱分析热处理过程氧、氮含量及形态的改变, 认为在含氮直拉硅中, 氮是以聚集在位错周围的氮氧化硅络合物及氮氧化硅沉淀初期微粒等多种形式钉扎位错的。

PACC: 6220, 8140, 3320

一、引言

80年代初期, 人们发现硅中 5A 族杂质氮与同族其它元素有着十分不同的性质, 它们绝大多数成对占据晶格间隙位置, 具有电活性的氮不到总浓度的 1%^[1-3]。用原位 X 形貌分析、拉力试验, 压痕位错蚀坑扩展大小及硬度测试等方法^[4-8]研究了掺氮 FZ 单晶硅 (NFZ) 中, 氮对机械强度的影响, 认为氮对位错产生及滑移的阻止作用比 CZ 硅中氧更强烈。Jastrzebski 等人^[9]用不同含氮量及热历史的掺氮区熔硅片制作 CCD 器件, 研究氮含量及形态对器件破碎率和位错密度的影响, 认为硅片机械强度不仅取决于 NFZ 硅中氮的含量, 还强烈依赖于氮存在的形式。

氩气氛下拉制的 CZ 硅 (ACZ), 由于氧的存在, 一般机械强度优于 FZ 硅, 但深入研究发现, 氧在器件制作过程表现出明显缺点, 尤其是当氧含量高时, 在器件高温工艺过程中, 氧沉淀会导致硅片机械强度明显变坏及位错增殖^[6, 10]。我国采用减压氮气氛下生长含氮的直拉硅单晶^[11]已成功地用于制作大功率晶体管。氧、氮同时存在时, 硅的机械行为国内外所见报道很少^[6, 12]。本文通过研究原生的和经不同热处理后的含氮 CZ 硅的力学行为及其与硅中氧、氮含量和形态的变化关系, 探讨含氮 CZ 硅中, 氮钉扎位错的具体形式, 这对弄清氮对位错的钉扎机理及进一步提高硅片的机械强度有一定意义。

二、实验方法

1. 样品来源及参数

NCZ 硅由浙江大学半导体厂提供, 样品参数见表 1。

* 高纯硅及硅烷国家重点实验室基金资助项目。

表1 样品参数

样品种类	型号	晶向	位错情况	直径 mm	电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	氧浓度 $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$	氮浓度 $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$
NCZ	N	$\langle 111 \rangle$	无	45—50	4—6	$(4-8) \times 10^{17}$	$(1-5) \times 10^{18}$
ACZ	N	$\langle 111 \rangle$	无	45	6	8×10^{17}	检测限以下
NFZ	N	$\langle 111 \rangle$	无	40	100	检测限以下	2×10^{14}

2. 样品制备

测定机械强度的样品：从单晶棒上切下 0.9mm 厚的硅片，分组编号后，经 M20 金刚砂双面研磨至无肉眼可见切痕及划道。需经热处理的硅片用文献[13]的方法清洗、烘干后进行热处理；然后切成长 30mm，宽 4mm 的条状，用化学腐蚀抛光至镜面以除去表面损伤。

红外测试样品：NCZ 硅切成 4mm 厚片，化学抛光至双面呈镜面后，同时测定氮、氧浓度。NFZ 及 ACZ 硅分别取 4mm 及 2mm 厚片测氮及氧含量。

3. 热处理

在 GK-2C 高温扩散炉内进行，550°C 及 750°C 热处理在空气气氛中进行，900°C 则用氩气保护。均采用 $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度缓慢降温。

4. 力学性能测试

在拉力机上用三点弯方法测定硅条抗弯强度，按下列公式计算

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{P l}{b h^2},$$

式中： σ ：抗弯强度， $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ ； P ：试样脆断时所施正压力，N； l ：下刀口跨距，mm； b ：试样宽度，mm； h ：试样厚度，mm。每组样品 20 条左右，取其算术平均值为该组样品抗弯强度值。

5. 硅中氮、氧浓度的测定

在 Nicolet-700 FTIR 仪上用差减法测定氮、氧浓度，参比样为 4mm 或 2mm 厚真空气区熔样品。分辨率为 4cm^{-1} ，扫描次数为 100 次。用下式计算：

$$\text{氮对浓度 } [N_p] = 1.83 \times 10^{17} \alpha_{963} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{间隙氧浓度 } [O_i] = 2.45 \times 10^{17} \alpha_{1106} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$$

由于在 NCZ 硅中，存在氮与氧的相互作用，所以用上式计算的氮、氧浓度均小于实际值。

三、实验结果

1. 原生 NCZ 硅中氧、氮含量对硅单晶强度的影响

氧含量相近的 NCZ 硅中，当氮含量增加时，强度提高，结果见表 2。

表 2 原生 NCZ 硅中氮含量对强度的影响

样品编号	氧含量 $10^{17} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$	氮含量 $10^{15} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$	抗弯强度 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$
NCZ-6-0	6.2	1.4	320
NCZ-6-6	4.8	4.2	464
NCZ-8-0	6.2	1.0	330
NCZ-8-6	5.5	4.0	410

在同一根单晶上取不同含氧、氮部位的硅片比较其强度变化。图 1 给出 NCZ 硅抗弯强度值与氮、氧浓度关系及 ACZ 硅强度与氧含量关系(示意)^[14,15]。从图 1 可以看出, NCZ 硅中, 氮氧同时存在, 随着氮含量增加, 氧含量减小, 强度明显增加。比较 ACZ 硅中氧浓度增加使强度上升的现象可以看出, NCZ 硅中, 氮对强度的影响比氧对强度的影响大得多, 含量为 $10^{15} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ 数量级的氮对强度的影响超过了 $10^{17} \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ 数量级的氧

的影响, 可以说, 在 NCZ 硅中, 决定强度的是氮的含量而不是间隙氧的含量。

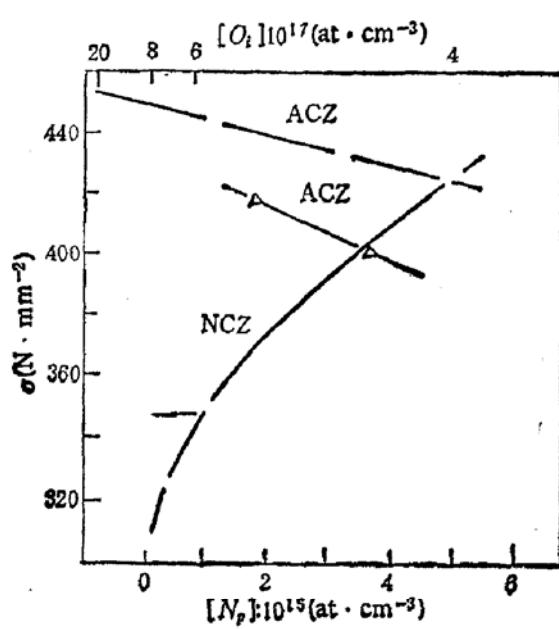


图 1 NCZ 硅及 ACZ 硅中, 氧、氮浓度对强度的影响

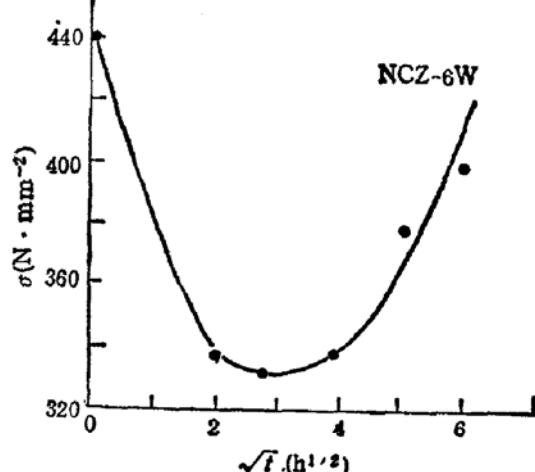


图 2 NCZ-6W 750°C 热处理后强度随时间变化曲线

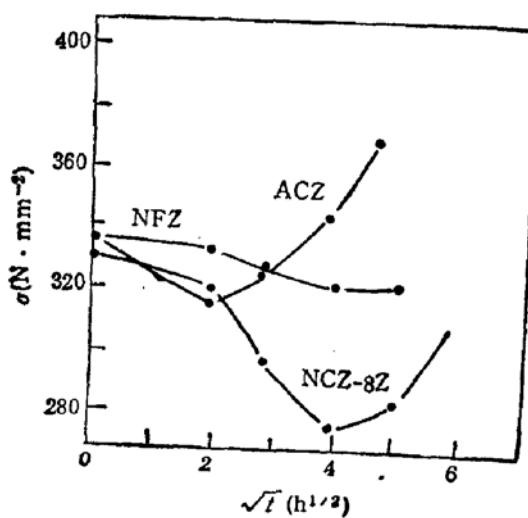
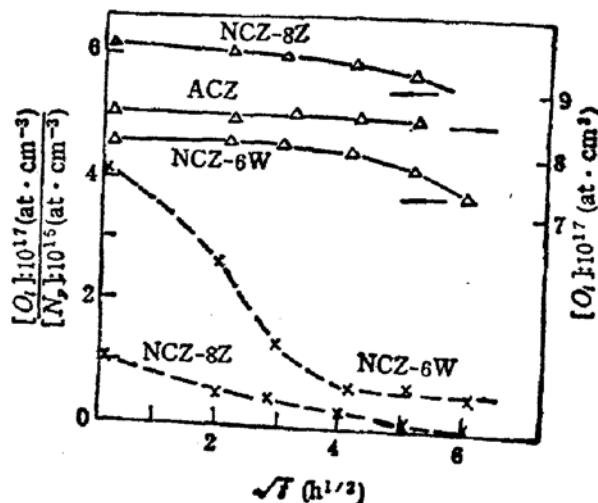


图 3 NCZ-8Z, ACZ 及 NFZ 硅 750°C 热处理后强度随时间变化曲线

图 4 750°C 热处理后, 氧、氮浓度随时间变化曲线
△ $[O_i]$ × $[N_p]$

2. 750°C 热处理

NCZ-6W、NCZ-8Z 及 ACZ、NFZ 四种样品, 经 750°C 不等时热处理后其强度变化示于图 2 和图 3; 相应的氧浓度, 氮浓度变化示于图 4。

从图 2 可见, 氮浓度为 $4.6 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 NCZ-6W 硅经 750°C 热处理时, 随时间的延长, 强度呈明显马鞍型, 先是急剧下降, 8 小时到达谷底后, 又明显回升。图 4 中相应的氮对浓度 $[N_p]$ 也先随时间增加很快下降, 到 16 小时左右, 逐渐接近检测下限。图 3 中 NCZ-8Z 样品氮浓度为 $1 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, 它的强度变化曲线及杂质浓度变化曲线与 NCZ-6W 的趋势相似, 强度随时间的变化亦呈马鞍型, 但短时间热处理时强度下降的幅度明显低于 6W, 且下降初期坡度平缓, 到达谷底时间延长。到最低点后强度也有明显回升, 考虑到此样中氮含量仅为 6W 的五分之一, 这些区别就是很自然的了。

图 3 中曲线 ACZ 为氮含量降至零的氩气氛下拉制的 CZ 硅的强度变化, 由于没有 $[N_p]$ 的变化、热处理前期强度下降幅度又比 8Z 小得多。NFZ 曲线所用含氮区熔硅中氮含量仅为 $2 \times 10^{14} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热处理过程强度无明显变化。

3. 550°C 热处理

NCZ-8W 样品的初始氮含量为 $5.06 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与 NCZ-6W 相近。经 550°C 不等时热处理后强度随时间的变化关系及红外分析结果分别示于图 5 及图 6, NCZ-8W 与 NCZ-6W 的氮、氧浓度变化曲线十分相似, 但两者强度随时间变化情况差别较大, 随着 $[N_p]$ 的下降, 强度下降的响应明显比 NCZ-6W 迟缓, 热处理 25 小时左右出现强度明显回升。

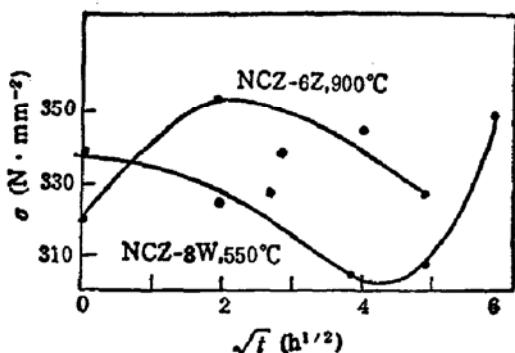


图 5 550°C 及 900°C 热处理后强度随时间变化曲线

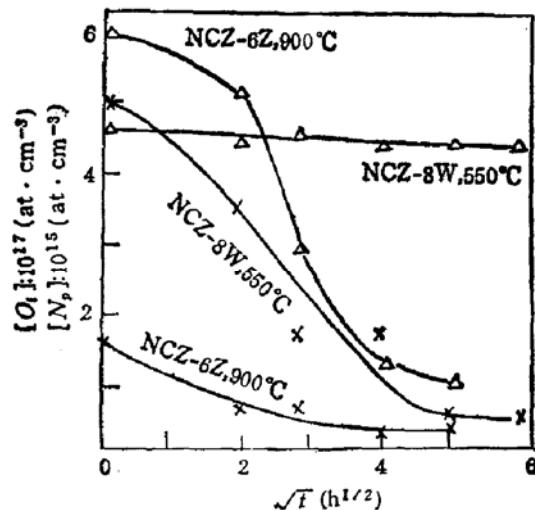


图 6 550°C 及 900°C 热处理后氧、氮浓度随时间变化曲线
△ $[O_2]$ × $[N_p]$

4. 900°C 热处理

NCZ-6Z 样品经 900°C 不等时热处理后, 其强度及红外测定结果也分别示于图 5 及图 6。NCZ-6Z 初始氮、氧浓度与 NCZ-8Z 相近, 但热处理温度比后者高, 热处理 4 小时强度已出现明显上升, 以后则呈下降趋势, 在这同时, 氧氮浓度都已明显下降。

四、讨 论

材料强度根源于位错的钉扎, 已是世所公认, 对于硅晶体亦然。氮在硅中以氮对形式

处于间隙位置，硅中氮的四面体半径为 0.70 \AA ，与碳的 0.77 \AA 相近，均小于硅原子半径 1.18 \AA ，都会引起硅晶格收缩，已知碳并无位错钉扎能力，氮对的情况似乎也应这样。Imai 和 Sumino^[5] 用数值法求解硅中杂质在位错应力场中的扩散问题，得到聚集于位错单位长度上的杂质原子数与杂质种类、浓度以及陈化时间及温度之间的关系，从钉扎力与聚集在位错上的杂质原子数的关系来看，钉扎力不是来源于单个杂质原子沿位错的弥散，而可能是来源于杂质原子沿位错聚集成团所造成的增强错配引起的大的弹性交互作用，如此看来，单个氮-氮对对位错的钉扎至少是不够有力，构成对位错强有力的钉扎的可能是氮与某些原子结合成的某种形式的团。

在原生和经一定热处理的 NCZ 硅中，发现在 963 cm^{-1} 及 766 cm^{-1} 氮峰附近出现五条伴生峰^[16] (996 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 801 cm^{-1} 及 810 cm^{-1})，它们被认为是氮氧硅络合物^[17]。NCZ 硅经 550°C , 750°C 热处理过程中，这些伴生峰和代表氮对浓度的 963 cm^{-1} 峰的吸收强度变化示于图 7 及图 8 中，可以看出， 550°C 热处理过程中，伴生峰强度是随时间增加的； 750°C 热处理时，它们则基本是下降的。 900°C 热处理时，伴生峰强度随时间加长更快下降至零(图略)。 550°C 热处理时伴生峰强度的增长，暗示发生了这样一个过程：

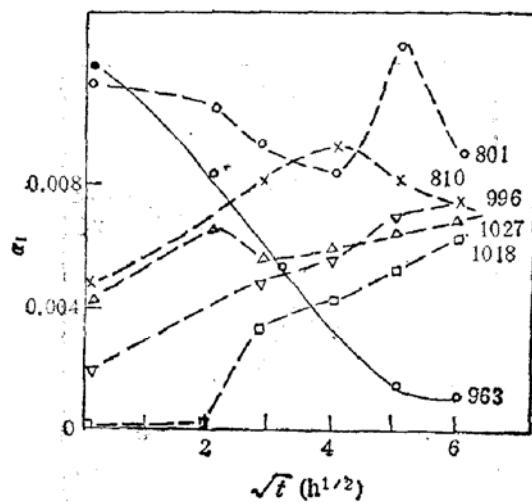


图 7 550°C 热处理吸收峰强度随时间变化关系

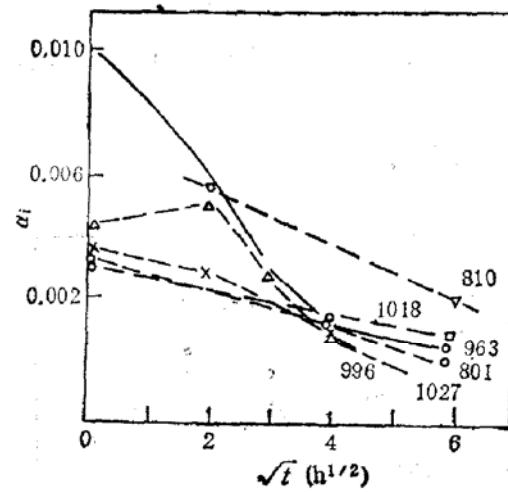
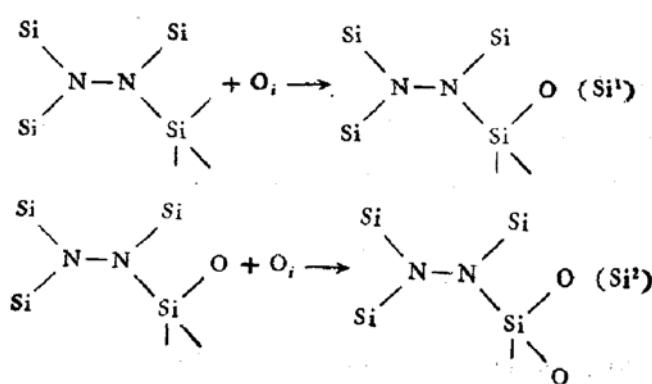
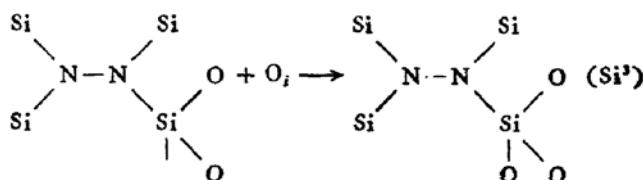


图 8 750°C 热处理吸收峰强度随时间变化关系

即有一定扩散能力的间隙氧原子向与氮键合的硅原子扩散，并插入硅原子间：





式中, Si^1 , Si^2 及 Si^3 分别代表插入了一个, 二个和三个氧原子的键合硅, 它们仍表现出红外活性, 上述各伴生吸收峰正是反映了这几种状态的氮氧硅络合物, 在这些络合物形成过程中, 随着络合物含量增加, 与未插入氧原子的硅 (Si^0) 相键合的氮氮对浓度 (963 cm^{-1}) 下降。750°C 热处理时, 由于温度较高, 上述反应进行较快。与氮键合的硅上插满了氧原子后, 就与基体脱离失去红外活性, 900°C 热处理时, 由于温度更高, 生成的络合物更快与硅晶格脱离键合, 成为微沉淀, 并以此微沉淀为核心, 长大成沉淀。

了解了氮硅氧络合物的形成及发展过程, 就能较容易地解释各 $\sigma-t$ 曲线。

氧在硅中也聚集成团, 例如热施主就是一种, 氧团沿位错所造成的增强错配引起的弹性交互作用构成位错钉扎能力。在含氮的 NCZ 硅中, 氮硅氧络合物沿位错聚集所造成的增强错配将引起更大的弹性交互作用, 因此氮对位错的钉扎比氧更有力, 图 1 正反映了这种情况。

550°C 及 750°C 热处理的 $\sigma-t$ 曲线(图 5 NCZ-8W, 图 2 及图 3 NCZ-8Z) 的下降段除可能有 $[N_p]$ 下降的影响外, 更可能是因热处理时升温较快造成位错增殖所引起的。在 750°C 热处理样品中, 观察到了位错排, 这是位错按 F-R 源增殖的证实。强度 σ 的下降均发生在热处理的初期, 这时氮硅氧集团还没来得及扩散到位错的应力场中, 尚未形成钉扎力, 待它一旦扩散到位错应力场中, 即 NCZ-8W (550°C, $[N_p] = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 的 25 小时以后, NCZ-8Z (750°C, $[N_p] = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 的 16 小时以后和 NCZ-6W (750°C, $[N_p] = 4.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 的 9 小时以后, 形成了增强错配引起的弹性交互作用, 就对位错实现有力的钉扎。这些 $\sigma-t$ 曲线的上升段正反映了这样一种情况。

900°C 热处理时, 由于温度更高, 4 小时便实现了对位错的有力钉扎, 因此在其 $\sigma-t$ 图上看到强度先随时间上升。随时间加长, $[O_i]$ 迅速下降, 沉淀初期微粒逐渐长大, 这时强度下降, 这可能是由于沉淀与母体晶格失配, 形成和发射棱柱位错所致。在一般 CZ 硅中, 这现象出现在 1050°C 热处理 24 小时以后^[14], 是否在 NCZ 硅中, 由于氮促进氧沉淀, 使其在较低温度出现还有待进一步证实。

五、结 论

1. 氮, 氧同时存在的 NCZ 硅单晶中, 硅的强度主要取决于氮的含量及状态, 而不取决于氧。

2. 原生 NCZ 硅单晶在生长, 冷却过程中, 就已生成了各种氮-硅-氧络合物。此络合物形成与热经历有密切关系, 热处理过程中, 由于氧插入到与氮氮对相键合的硅原子之间, 使氮对先转化为氮硅氧络合物, 当结合了足够的氧后, 脱离基体, 成为氮硅氧沉淀初期微粒, 此微粒继续吸收氧, 长大成为 SiO_2 沉淀。

3. NCZ 硅中, 氮主要以聚集在位错周围的氮硅氧络合物及沉淀初期微粒等多种形态

钉扎位错，使硅强度增加。

参 考 文 献

- [1] H. J. Stein, in «Thirteenth International Conference on Defect in Semiconductor», edited by L. C. Kimerling and J. M. Parsey (Metall. Soc. AIME Warrendale, PA 1985) p. 839.
- [2] H. J. Stein, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 668(1985).
- [3] Y. Yatsurugi, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 975(1973).
- [4] M. Imai and K. Sumino, *Phil. Mag.*, **A47**, 599(1983).
- [5] K. Sumino and M. Imai, *Phil. Mag.*, **A47**, 753(1983).
- [6] T. Abe, T. Masui, H. Harada and J. Chikawa, in «Defects and Properties of Semiconductor: Defects Engineering», edited by J. Chikawa, K. Sumino et al., KTK Scientific Publishers Tokyo, (1987), p. 185.
- [7] K. Sumino, I. Yonenaga, M. Imai and T. Abe, *J. Appl. Phys.*, **54**, 5016(1983).
- [8] Liang Junwu, Deng Lisheng, Luan Hongfa and Zheng Hongjun, in «The Proceedings of the International Conference on Semiconductor and Integrated Circuit Technology», editors Wang Xiuying and Mo Bangxian, World Scientific, p. 771(1986).
- [9] L. Jastrzebski, G. W. Cullen and R. Soydan et al., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 466(1987).
- [10] T. Abe, K. Kikuchi, S. Shirai and S. Murako, in «Semiconductor Silicon 1981» edited by H. R. Huff and R. J. Kriegler, (The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ. 1981), p. 54.
- [11] 李立本, 张锦心, 陈修治, 阙端麟, 浙江大学学报, 3期, 338(1990)。
- [12] H. D. Chiou, J. Moady, R. Sandfort and F. Shimura, in «VLSI Sci. Tech.», editors K. E. Beam and G. A. Rozgongi (Electrochem. Soc., Pennington, NJ., 1984) p. 59.
- [13] 乔冠儒, 半导体工艺化学原理, 江苏科学技术出版社, 南京, p. 218(1979)。
- [14] 谢书银, 石志仪, 稀有金属**11**(3), 177(1987)。
- [15] 张益启, 半导体杂志, **13**(2), 19(1988)。
- [16] P. Wagner et al., *Appl. Phys.*, **A46**, 73(1988).
- [17] 刘培东, 余思明, 廖平婴, 董萍, 中南矿冶学院学报, **22**, 698(1991)。
- [18] I. Yonenaga and K. Sumino, *J. Appl. Phys.*, **21**, 47(1982).

Investigation on Mechanics Behavior of Czochralski-Silicon Grown in Nitrogen Atmosphere

Shi Zhiyi Xie Shuyin She Siming

Central South University of Technology Department of Applied Physics Chang Sha 410083

Li Liben Zhang Jinxin

Zhejiang University Semiconductor Factory Hang Zhou 310027

(Received 9 September 1991; Revised manuscript received 2 October 1992)

Abstract

The Maximum bending stress are measured on the as-grown and nonisochronal heat-treated (at temperatures of 550°C, 750°C and 900°C) NCZ-silicon crystal with varying nitrogen content. During heat-treatment, the change of nitrogen, oxygen content and their configuration are analysed by the relevant infrared absorption line variation. It is considered that around the dislocation, there is congregation of some N-Si-O complexes and initial particle of precipitate, through which, the nitrogen locks the dislocation.