

单晶硅片中的位错在快速热处理过程中的滑移*

徐嶺茂 高超 董鹏 赵建江 马向阳† 杨德仁

(浙江大学材料科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2013年1月14日收到; 2013年4月26日收到修改稿)

研究了单晶硅片中维氏压痕诱生的位错在不同气氛下高温快速热处理中的滑移行为. 研究表明: 在快速热处理时, 位错在压痕残余应力的弛豫过程中能发生快速滑移; 当快速热处理温度高于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在氮气氛下处理的硅片比在氩气氛下处理的硅片有更小的位错滑移距离. 我们认为这是由于氮气氛下的高温快速热处理在压痕处注入的氮原子钉扎了位错, 增加了位错的临界滑移应力, 从而在相当程度上抑制了位错的滑移. 可以推断氮气氛下的高温快速热处理注入的氮原子增强了硅片的机械强度.

关键词: 快速热处理, 位错滑移, 机械性能, 单晶硅

PACS: 81.05.Cy, 81.40.-z, 61.72.Ff

DOI: 10.7498/aps.62.168101

1 引言

快速热处理 (RTP) 是集成电路制造的一步重要工艺, 被用于掺杂原子的激活以及离子注入和等离子刻蚀等过程引起的缺陷的消除^[1-3]. 与传统热处理相比, RTP 的热预算显著降低, 因而能有效抑制单晶硅中杂质的扩散, 从而维持器件的结构并消除不良的边缘效应^[4,5]. 作为影响集成电路成品率的重要因素, 硅片的机械强度一直以来受到广泛的关注. 如何提高硅片的机械强度并揭示其机理得到了深入的研究^[6-8]. 随着集成电路用硅片直径的增大、器件加工精度的提高以及硅基微机电系统 (MEMS) 的兴起, 增强硅片的机械强度尤为重要. 通常, 研究者通过对硅片中位错在高温下的滑移距离的测量来表征硅片的机械强度. 以往的研究主要集中在普通热处理过程中位错的滑移行为^[9,10], 而对位错在 RTP 过程中的滑移行为尚未研究. 一般情况下, RTP 的时间仅有几十秒. 在如此短的时间内, 位错能滑移多远? RTP 的气氛是否对位错滑移造成影响? 这些问题的回答, 将有利于加深位错在硅中运动规律的理解.

本文研究了不同气氛下的高温 RTP 对硅片中位错滑移的影响. 研究表明: 压痕诱生的位错能在 RTP 过程中快速滑移; 并且, 当 RTP 温度高于 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 硅片在氮气氛下处理时位错滑移距离明显小于在氩气氛中处理时的情形. 我们认为: 氮气氛下的高温 RTP 在硅片中特别是压痕处注入了氮原子, 它们钉扎了位错, 增大位错的临界滑移应力, 从而减少位错的滑移距离. 此外, 本文也再次证明了氮原子对位错的钉扎能力比氧原子的更强.

2 实验

采用 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向, 电阻率为 $10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 厚度约为 $675\text{ }\mu\text{m}$, 直径为 200 mm 的 p 型直拉单晶 (CZ) 抛光硅片和 $\langle 111 \rangle$ 晶向, 电阻率为 $20\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, 直径为 75 mm , 厚度为 $380\text{ }\mu\text{m}$ 的区熔单晶 (FZ) 抛光硅片. 傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试表明 CZ 硅片中的间隙氧浓度为 $8 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. 在 CZ 和 FZ 硅片中的相邻位置切取大小为 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的小片若干, 作为实验样品. 在每个样品的表面用维氏硬度仪施加压痕以引入位错, 这里压痕的载荷为 100 g , 承压时间为 10 s . 在每个样品上施加 10 个压痕, 相邻两个压痕之间的距离为 1 mm . 对于 $\langle 100 \rangle$ 晶向的

* 国家自然科学基金 (批准号: 50832006)、国家科技重大专项 (批准号: 2010ZX02301-003)、浙江省创新团队 (批准号: 2009R50005) 和浙江省自然科学基金 (批准号: R4090055) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

样品, 压痕的对角线平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向. 然后, 将上述样品均分为两组, 分别在氩气氛和氮气气氛下进行 $1000\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ 的 RTP 处理, 保温时间均为 90 s . 其中, 若干 $\langle 100 \rangle$ 晶向的 CZ 硅片样品在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 进行不同时间的 RTP, 保温时间分别为 $5\text{--}90\text{ s}$. 最后, 所有样品经 Secco 腐蚀液 [$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{HF} = 1 : 2$] 腐蚀 5 min 以显示出位错滑移花样, 并用 Olympus MX50 光学显微镜观察位错滑移情况.

3 结果与讨论

3.1 位错滑移距离与热处理时间的关系

图 1(a) 是 $\langle 100 \rangle$ 晶向 CZ 硅样品经过氩气氛下 $1200\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ s}$ 的 RTP 后在某一个压痕周围形成的位错滑移花样的腐蚀形貌的光学显微镜照片. 图中所示的四个位错滑移方向均为 $\langle 110 \rangle$ 方向. 理想情况下, 四个方向的位错滑移长度应该相等. 但在实际情况下, 由于维氏压痕在单晶硅中产生的位错以及残余应力的分布在各个侧面上难免会有差异, 因此通常会出现某一个方向上位错滑移的长度比另外方向上的要大一些的情况. 为了更好地显示某些因素对位错滑移的抑制能力, 我们认为应该将四个方向上的最大滑移距离视为位错的滑移距离^[8]. 对每个样品, 测量出 10 个压痕各自对应的最大位错滑移距离, 然后将它们做算术平均, 所得值作为每个样品的位错滑移距离.

图 1(b) 显示的是在氩气氛和氮气气氛下进行 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 的 RTP 时导致的位错滑移距离与热处理时间的关系. 可以看到, 随着热处理时间的增加, 两种气氛下处理的样品中位错滑移的距离迅速增大, 在不到 30 s 的时间内都达到了最大值. 此后, 热处理时间的增加几乎没有导致更大的位错滑移距离. 以上结果表明压痕诱生位错在不到 30 s 的时间内快速滑移, 此过程中压痕的残余应力得到了显著的弛豫. 此后, 由于压痕的残余应力小于位错滑移所需要的临界应力, 位错几乎停止运动. 值得注意的是, 在氮气气氛下 RTP 的样品中位错滑移的距离远小于在氩气氛下 RTP 的样品中的情形. 有充分的实验证明^[11], 硅片在氮气气氛下进行 $1250\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ s}$ 的 RTP 时, 有高达 10^{16} cm^{-3} 以上的氮原子注入到硅片中. 其原因如下: 在氮气气氛下高温 RTP 时, 硅和氮气反应形成非化学计量比的氮化硅 (SiN_x) 薄膜, 在 RTP 的高温作用及卤素灯光的紫外线辐照下, 氮化硅薄膜中的 Si—N 键被打断, 释放的 N 原子从硅片表面

扩散到体内; 一般而言, 位错或者裂痕等是杂质的快扩散通道; 因此, 氮原子更易扩散到压痕处. 已经有充分的实验证明氮杂质对位错具有显著的钉扎作用^[6,12,13]. 根据以上的分析, 不难理解压痕诱生位错在氮气气氛下高温 RTP 时更不易滑移. 不过, 需要注意这样一个问题: 压痕诱生位错在 RTP 的升温过程中就会发生滑移, 而在此过程中向硅片中注入氮的浓度并不高, 为何还能显著地抑制位错的滑移呢? 这是由于硅片表面在升温及保温的初始阶段形成了氮化硅薄膜, 它具有比硅更大的密度而在硅片表面产生压应力, 从而在位错滑移的初始阶段就产生抑制作用.

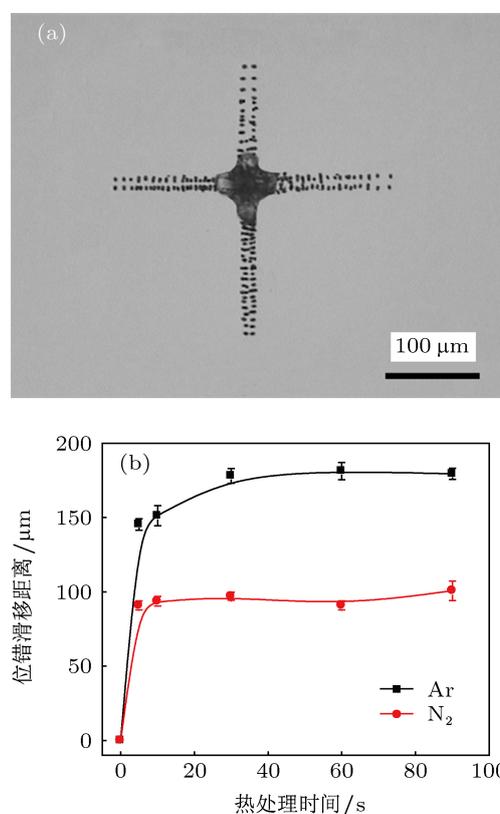


图 1 (a) $\langle 100 \rangle$ 晶向 CZ 硅样品经过氩气氛下 $1200\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ s}$ 的 RTP 后由压痕产生的位错滑移花样的腐蚀形貌的光学显微镜照片; (b) CZ 硅样品在氩气氛和氮气气氛下进行 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 的 RTP 时导致的位错滑移距离与热处理时间的关系

3.2 位错滑移距离与温度的关系

图 2 所示为 CZ 硅样品在氩气和氮气气氛下经过不同温度 90 s 的 RTP 后位错滑移距离. 可以看到, 随着 RTP 温度的增加, 两种气氛下处理的样品中位错滑移距离都增大. 在 RTP 温度高于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品在氮气气氛下处理时位错的滑移距离要明显小于在氩气下处理时的情形, 而在 1100 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 RTP 时, 热处理气氛对位错滑移距离几乎没有

影响. 这是由于氮气与硅片表面的反应在 1100 和 1000 °C 时并不明显, 从而导致注入到硅片中的氮原子浓度很低甚至可以忽略. 显然, 在此情况下, 可以不考虑氮原子对位错的钉扎作用. 而当温度高于 1100 °C 时, 氮气氛下的 RTP 注入到硅片中的氮原子浓度随温度的升高而显著上升, 因而表现出更强的钉扎位错的作用.

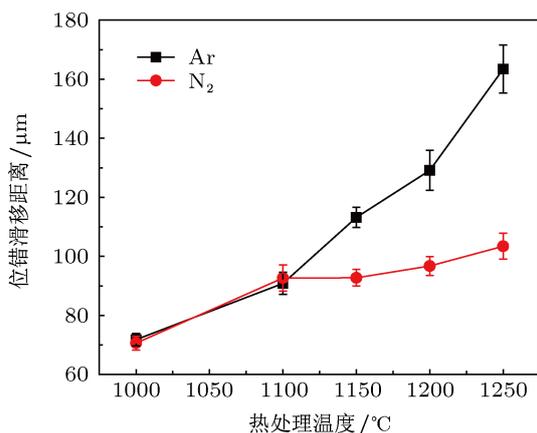


图 2 (100) 晶向 CZ 硅样品在氩气氛和氮气氛下经过不同温度 90 s 的 RTP 所导致的位错滑移距离

为了对比高温 RTP 注入到硅单晶中的氮原子与 CZ 硅单晶中的氧原子对位错的钉扎能力, 图 3 给出了 FZ 硅样品分别在氩气氛和氮气氛下 RTP 以及 CZ 硅样品在氩气氛下 RTP 所导致的位错滑移距离随温度变化的情况. 这里, RTP 的时间均为 90 s. 对于氩气氛下 RTP 的情形, 在每个温度下 CZ 硅样品的位错滑移距离显著小于 FZ 硅样品的, 显示出氧杂质对位错的钉扎作用. 当 RTP 的温度在 1150 °C 及以上时, 在氮气氛下 RTP 的 FZ 硅样品的位错滑移距离小于在氩气氛下 RTP 的 FZ 硅样品, 且温度越高, 两者的差异越大. 这表明氮气氛下 RTP 注入到 FZ 硅中的氮原子对位错的钉扎作用, 且氮浓度越高, 钉扎作用越显著. 值得注意的是, 与 CZ 硅样品在氩气氛下 1250 °C 的 RTP 所导致的位错滑移距离相比, FZ 硅样品经氮气氛下 1250 °C 的 RTP 所导致的位错滑移距离还要小一些. 以前的研究指出^[11], 氮气氛下 1250 °C/90 s 的 RTP 可在硅中引入浓度 10^{16} cm^{-3} 的氮原子. 因此, 根据以上的实验事实, 可以认为浓度在 10^{16} cm^{-3} 量级的氮原子就比浓度在 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 量级的氧原子具有更强的钉扎位错的能力. 这里需要指出的是晶向对位错滑移距离的影响是显著的. 从图 2 和图 3 的比较中可知: (111) 晶向硅片的位错滑移距离明显小于 (100) 晶向的硅片. 我们认为不同晶向硅片中

压痕诱生位错滑移行为的机理并无本质区别. 硅单晶的滑移系是 $\{111\}[110]$, 因此 (100) 晶向硅片位错的滑移沿四个 (110) 方向, 而 (111) 晶向硅片中位错的滑移沿 6 个 (110) 方向. 在压痕残余应变能相近的情况下, 应变能弛豫导致的位错滑移距离在 (111) 晶向硅片中更小.

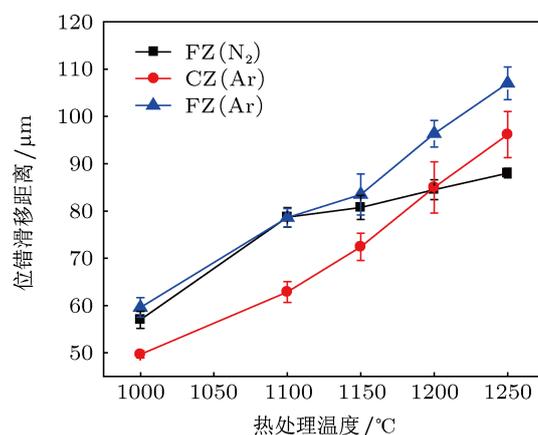


图 3 (111) 晶向 CZ 和 FZ 硅样品中位错滑移距离随 RTP 温度和气氛的变化

与普通炉热处理过程中位错的滑移一样, 在 RTP 过程中位错滑移速度也可用 Sumino 和 Yone-naga 所采用的公式表示^[14]:

$$V = V_0 \exp(-Q/kT) \cdot \tau, \quad (1)$$

其中 V_0 为指前因子, τ 代表应力, Q 代表位错滑移激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 由 (1) 式可知, 当应力一定时, 如果将 $\ln V$ 对 $1/T$ 做图, 即可得到 Q . 然而在本文中, 压痕残余应力 τ 在热处理过程中是逐渐弛豫的, 并且在不同温度下的弛豫过程不同, 因此无法求出位错滑移激活能. 虽然在相同温度 RTP 时, 氮气下处理的硅片比氩气下处理的硅片具有更小的位错滑移距离, 貌似前者具有更小的位错滑移速度, 但已有实验证明氮原子并不影响位错的滑移速度^[9]. 我们认为氮气下处理的硅片具有更小的位错滑移距离是由于位错更早地停止了滑移. 氮气下 RTP 处理对位错滑移激活能的影响还需要在以后的工作中进一步确定.

一般认为, 压痕区域聚集的位错在残余应力作用下发生滑移, 直到残余应力等于位错滑移的临界切应力 (τ_c) 时, 位错停止滑移, 此时位错滑移距离达到饱和. 在该过程中, 位错滑移距离与 τ_c 存在下列关系^[15]:

$$L^{-2} = k\tau_c, \quad (2)$$

其中 L 为位错滑移距离, k 为和温度、压痕载荷等有关的常数. 位错滑移的临界切应力由硅晶格导致的位错运动的临界切应力 (τ_0) 和杂质原子导致的临界切应力 (τ_i) 组成. 在高温下, τ_0 非常小, 甚至可以忽略; 而在氮气氛下 RTP 时引入的氮原子聚集在压痕诱生位错处而钉扎位错, 从而提高 τ_i , 也就增大了 τ_c . 因此, 在硅片氮气氛下 RTP 过程中位错滑移更早地停止. 根据以上的分析, 不难理解硅片在氮气氛下 RTP 的位错滑移距离小于在氩气氛下 RTP 的情形. 根据本文的结果, 可以推断氮气氛下高温 RTP 可以增强硅片的机械强度.

4 结论

研究了单晶硅片中压痕诱生位错在不同气氛下的高温 RTP 过程中的滑移行为. 发现压痕诱生位错能够在短时间的高温 RTP 过程中快速滑移. 此外, 与氩气氛下的高温 RTP 相比, 氮气氛下的高温 RTP 对位错滑移具有显著的抑制作用. 这是由于后者在硅片中尤其是在压痕处注入高浓度的氮原子, 从而对位错产生钉扎作用. 由此可以推断氮气氛下的高温 RTP 可以增强硅片的机械性能.

-
- [1] Hart M J, Evans A G R 1988 *Semicond. Sci. Technol.* **3** 421
 - [2] Li B C, Gao W D, Han Y L, Liu X M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1632 (in Chinese) [李斌成, 高卫东, 韩艳玲, 刘显明 2010 物理学报 **59** 1632]
 - [3] Timans P J 1998 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **1** 169
 - [4] Hu S M 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 4413
 - [5] Pagani M, Falster R J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1572
 - [6] Sumino K, Yonenaga I 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5016
 - [7] Li D S, Yang D R, Que D L 1999 *Physica B* **274** 553
 - [8] Zeng Z D, Ma X Y, Yang D R 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 169
 - [9] Yonenaga I 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 023517
 - [10] Zeng Z D, Zeng Y H, Ma X Y, Yang D R 2011 *J. Cryst. Growth* **324** 93
 - [11] Wang B 2011 *M. S. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [王彪 2011 硕士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
 - [12] Giannattasio A, Senkader S, Falster R J 2003 *Physica B* **340-342** 996
 - [13] Alpass C R, Murphy J D, Falster R J 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013519
 - [14] Sumino K, Yonenaga I 1993 *Phys. Status. Solidi. A* **138** 573
 - [15] Hu S M 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 1470

Dislocation motion during rapid thermal processing of single-crystalline silicon wafers*

Xu Ling-Mao Gao Chao Dong Peng Zhao Jian-Jiang
Ma Xiang-Yang[†] Yang De-Ren

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 14 January 2013; revised manuscript received 26 April 2013)

Abstract

We have investigated the motion of dislocations originating from Vicker indentations in single-crystalline silicon wafers subjected to high temperature rapid thermal processing (RTP) under different ambients. It is found that the dislocations move very rapidly due to the release of residual stress around the indentations during the RTP. Moreover, as the RTP temperature exceeds 1100 °C, the dislocation gliding distances in the specimens subjected to the RTP in N₂ atmosphere are much shorter than in Ar ambient. We believe that the nitrogen atoms injected into the indentation by the RTP under N₂ ambient exhibit a pinning effect on dislocation motion. It is thus shown that the high temperature RTP in N₂ ambient can improve the mechanical strength of silicon wafer.

Keywords: rapid thermal processing, dislocation motion, mechanical properties, silicon wafer

PACS: 81.05.Cy, 81.40.-z, 61.72.Ff

DOI: 10.7498/aps.62.168101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50832006), the National Science and Technology Major Project of China (Grant No. 2010ZX02301-003), the Innovation Team Project of Zhejiang Province, China (Grant No. 2009R50005), and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. R4090055).

[†] Corresponding author. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn