

热处理对硅片抗弯强度的影响^①

谢书银 石志仪 李冀东 董 萍*

(中南工业大学应用物理及热能工程系, * 测试分析中心, 长沙 410083)

摘 要 研究了热处理温度、时间及降温方式对不同氧、氮含量的氩气氛直拉硅(ACZ)及氮气气氛直拉硅(NCZ)抗弯强度(σ)的影响规律。结果表明:硅氧络合物和氮硅氧络合物的生成使抗弯强度提高,沉淀的形成使强度下降。提出了既能消除热施主、又可避免强度降低的 650℃热处理两段冷新工艺。

关键词 硅 抗弯强度 热处理

随着大规模集成电路和大功率电力电子元件的发展,所用硅片直径增大;而且为了改善电学性能,硅片厚度也减薄,这就使得硅片在切、磨、抛和清洗等工艺中破损严重及在外延、氧化和扩散等高温工艺中翘曲度增加,从而影响到硅片的使用率、光刻精度及器件质量。Abe^[1]等人研究硅器件制作过程中硅片的力学行为时指出,氩气氛下直拉硅(ACZ)中,由于氧对位错的钉扎作用,阻止了位错的运动及产生,使 ACZ 硅片的力学性能比区熔硅(FZ)要好。但是,当 ACZ 硅中氧沉淀以后,ACZ 硅片比 FZ 硅片更容易翘曲。Chiou^[2]等人认为,含氮直拉硅(NCZ)在 600℃热处理时,氮加速了氧硅微小沉淀生成,阻止了位错生成及滑移;在 900℃热处理后,由于小沉淀长大,使滑移明显增加。有关热处理与硅片力学强度变化之间的定量关系尚未见系统报道。本文研究了热处理工艺及热处理过程中氮、氧含量及形态变化对硅片抗弯强度值的影响规律,对提高硅的力学性能、减少硅材料及器件生产过程中硅片破损和翘曲都很有益。

1 实验方法

1.1 样品制备

〈111〉无位错 ACZ 和 NCZ 单晶硅样品参数列入表 1。由单晶棒切成 1mm 厚硅片,均匀分组,经 M20 金刚砂双面研磨至无肉眼可见切痕及划道。需热处理的硅片按规定工艺进行热处理,沿〈110〉方向切成长和宽为 30mm×4mm 的条状样品,每个样品 20 条左右,用硝酸和氢氟酸混合液抛光至镜面。红外测试样品切成 4mm 和 2mm 厚的片子,双面研磨再化腐抛光呈镜面。

表 1 样品参数

编号	型号	ρ / $\Omega\cdot\text{cm}$	$[\text{O}_i]$ / 10^{17}cm^{-3}	$[\text{N}_p]$ / 10^{15}cm^{-3}
ACZ-1	n	4~6	8.3	—
ACZ-2	n	51~42	7.2	—
ACZ-3	p	12~7.5	6.4	—
ACZ-4	p	10~7.5	6.1	—
NCZ-1	n	4~6	6.64	2.1
NCZ-2	n	4~6	5.8~6.5	3.5
NCZ-3	n	5	6.01	1.6

1.2 热处理

热处理在 GK-2C 高温扩散炉内进行,900 和 1050℃时用氩气保护,450、650 和 750℃在空气中进行,降温速度除明确注明外均采用 1℃/min 速度缓慢降温到 350℃以下。

1.3 氮氧含量及抗弯强度测定

在 Nicolet-700FTIR 仪上用差减法测氮、

① 国家教委硅材料国家重点实验室基金资助项目 收稿日期: 1996-08-07; 修回日期: 1996-11-04
谢书银, 男, 56 岁, 副教授

氧浓度, 参比样品为 4mm 或 2mm 厚真空区熔单晶硅, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 100 次。用下式计算氮对浓度和间隙氧浓度。

$$[N_p] = 1.83 \times 10^{17} \alpha_{963}, \text{ cm}^{-3}$$
$$[O_i] = 2.45 \times 10^{17} \alpha_{1106}, \text{ cm}^{-3}$$

用三点弯方法测定条状试样的抗弯强度。

2 实验结果

2.1 热处理对 ACZ 硅强度的影响

ACZ-1 经 450、650、750 和 1050 $^{\circ}\text{C}$ 不同时间热处理后测得的抗弯强度变化列于表 2。

表 2 ACZ-1 热处理后抗弯强度					
热处理工艺	原生	450 $^{\circ}\text{C}$ 、 48 h	450 $^{\circ}\text{C}$ 、 48 h、 650 $^{\circ}\text{C}$ 、 1.5 h	450 $^{\circ}\text{C}$ 、 48 h、 750 $^{\circ}\text{C}$ 、 16 h	750 $^{\circ}\text{C}$ 、 16 h、 1050 $^{\circ}\text{C}$ 、 16 h
σ /MPa	457	548	532	540	378

由表 2 可以发现, 450、650 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理均使硅片强度得到不同程度的上升, 但是 1050 $^{\circ}\text{C}$ 的高温处理使强度大幅度下降。

2.2 热处理对 NCZ 硅单晶强度的影响

三种 NCZ 单晶, 在不同温度下热处理后的强度变化列入表 3~ 5。由表 3 和表 4 的结果可见, 450、550、650 及 750 $^{\circ}\text{C}$ 短时间热处理都使 NCZ 硅强度上升, 但 750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 8 h 以后, 强度出现下降趋势。900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时, 强度

表 3 NCZ-1 热处理后抗弯强度的变化			
热处理工艺	原生	450 $^{\circ}\text{C}$ 、48 h	450 $^{\circ}\text{C}$ 、48 h、 650 $^{\circ}\text{C}$ 、1.5 h
σ /MPa	409	490	509

表 4 NCZ-2 热处理后抗弯强度变化					
热处理工艺	原生	550 $^{\circ}\text{C}$ 、 2 h	550 $^{\circ}\text{C}$ 、 8 h	750 $^{\circ}\text{C}$ 、 2 h	750 $^{\circ}\text{C}$ 、 8 h、 750 $^{\circ}\text{C}$ 、 16 h
σ /MPa	346	439	513	375	578、483

表 5 NCZ-3 热处理后抗弯强度的变化				
热处理工艺	原生	900 $^{\circ}\text{C}$ 、 4 h	900 $^{\circ}\text{C}$ 、 9 h	900 $^{\circ}\text{C}$ 、 16 h、 900 $^{\circ}\text{C}$ 、 25 h
σ /MPa	309	345	328	330、310

先是上升, 但 4h 以后即出现下降趋势。

2.3 降温方式对硅片强度的影响

ACZ-2、ACZ-3 和 ACZ-4 三种样品经 650 $^{\circ}\text{C}$ 、2h 热处理后, 采用三种不同降温冷却方式: “急冷”, 即一次性降温并把样品拉到石英管口边冷却; “慢冷”, 即按 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度降温; “两段冷”, 即 650~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 用慢冷, 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下用急冷。各自抗弯强度值示于表 6。可见: 采用急冷会使硅片强度明显降低; 采用慢冷虽可使强度上升, 但对消除热施主不利; 采用两段冷方式可在消除热施主的前提下基本保持强度不降低。

表 6 热处理冷却方式对强度的影响					
热处理工艺	原生	650 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h 急冷	650 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h 慢冷	650 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h 二段冷	
σ /MPa	ACZ-2	248	219	289	254
	ACZ-3	232	206	318	229
	ACZ-4	236	220	249	231

3 讨论

硅片在常温工艺中表现出的抗破碎能力和在高温工艺中表现出的抗形变能力均反映了硅片的力学性能。位错的钉扎对材料的力学性能有很大影响, Sumino^[3] 认为钉扎力主要来源于沿位错线聚集成团的杂质原子聚集体。ACZ 硅在 450、650 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理过程中, 由于间隙氧与硅络合形成硅氧络物, 使表 2 中硅片抗弯强度在热处理后都有增加。1050 $^{\circ}\text{C}$ 、6h 热处理使强度下降是因为硅氧络合物吸收更多的氧原子后, 长大形成 SiO_x 沉淀, 失去了钉扎作用。

同时含有氧、氮杂质的 NCZ 硅单晶中, 因氮对位错的钉扎作用比氧强, 氮对 NCZ 单晶强度的影响比氧更大^[4]。Wagner P^[5] 发现, 在 NCZ 硅中, 氮-氮对的 963 cm^{-1} 吸收峰附近出现 996、1018 及 1027 cm^{-1} 三个伴生峰。刘培东^[6] 等认为, 996、1018 及 1027 cm^{-1} 峰分别代表间隙氧原子扩散插入到与氮-氮对相键合的硅原子之间所形成的带有一个、二个和三个

氧原子的氮硅氧络合物。表 7 列出了我们测得的两组 NCZ 硅片分别经 550 及 750 ℃不同时间热处理后 963、996、1 018 及 1 027 cm⁻¹吸收峰强度的变化。

表 7 NCZ 硅热处理后吸收峰的强度(10 ⁻³)								
t/h	α ₉₆₃		α ₉₉₆		α ₁₀₁₈		α ₁₀₂₇	
	550 ℃	750 ℃	550 ℃	750 ℃	550 ℃	750 ℃	550 ℃	750 ℃
0	12.1	9.9	4.8	3.6	1	3.2	4.3	4.3
4	8.6	6.0	6.7	2.5	0.5	—	6.7	5.3
8	3.8	2.7	8.4	3.0	3.3	—	5.6	3.3
16	4.0	1.1	9.3	1.0	4.1	—	5.9	0.66
25	1.3	—	8.1	—	5.2	—	6.5	—
36	1.5	0.77	7.5	—	6.2	0.001	6.9	—

可以看出，550 及 750 ℃热处理均使 963 cm⁻¹峰吸收强度随时间延长而下降。550 ℃热处理时，996、1 018 及 1 027 cm⁻¹三个伴生峰随着时间增加吸收强度明显增强；而 750 ℃热处理时，这些峰则随时间逐渐减弱。这表明，在 550 ℃左右热处理时，硅中的氮-氮对与间隙氧逐步形成氮硅氧络合物，随着 750 ℃热处理时间的延长，当与氮键合的硅原子上结合满了氧原子时，就与基体脱离而失去红外活性，形成氮硅氧沉淀初期微粒。这种氮硅氧络合物及氮硅氧沉淀初期微粒都比氮-氮对有着更强的位错钉扎能力，这就很好地解释了表 3、表 4

中 NCZ 硅强度随热处理时间增加而上升的原因。750 ℃热处理 8 h 后，初期微粒逐步长大成为沉淀，从而失去位错钉扎作用，导致强度下降。因此，表 5 中 900 ℃热处理时，4 h 以后就出现强度的下降。900 ℃热处理初期，强度虽略有上升但幅度较小，因为 NCZ-3 样品的氮含量较低。

表 3 中的急冷工艺是单晶硅生产中采用的消除热施主的退火工艺。实验中发现，因急速冷却产生的热应力会使抗弯强度下降。作者提出了一种“两段冷”热处理新工艺：在 650~ 500 ℃的较高温度范围内，采用缓慢冷却，避免产生热应力引起的强度下降。为防止 450 ℃左右重新出现热施主，500 ℃以下采用急冷，在此温度下产生的热应力很小。该工艺的应用对减少碎片率有明显效果。

参考文献

1 Abe T, Kikuchi K *et al.* Semiconductor Silicon. Pennigton, NJ: The Electrochem Soc, 1981: 54.

2 Chiou H D, Moady J *et al.* VLSI Sci Tech. Pennigton, NJ: The Electrochem Soc, 1984: 59.

3 Sumino K, Imai M. Phil Mag, 1983, A47: 753.

4 石志仪, 谢书银. 稀有金属, 1993, 17: 17.

5 Wagner P *et al.* Appl Phys, 1988, A46: 73.

6 刘培东, 余思明等. 中南矿冶学院学报, 1991, 22: 696.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON FLEXURE STRENGTH OF SILICON WAFER

Xie Shuyin, Shi Zhiyi, Li Jidong, Dong Ping
*Department of Applied Physics and Heat Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The effects of heat treatment temperature, time and cooling way on the flexure strength of ACZ and NCZ silicon wafers with various contents of oxygen and nitrogen were studied. The strength of silicon wafer was increased by the formation of silicon-oxygen and nitrogen-silicon-oxygen complexes and was decreased by the formation of silicon-oxygen and nitrogen-silicon-oxygen precipitates. A new two step cooling technique eliminating heat donor and preventing the decrease of strength was suggested.

Key words silicon flexure strength heat treatment

(编辑 李 军)