doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20220505002

# 外延硅片表面时间雾的形成及其机理\*

李慎重<sup>1,2</sup> 梁兴勃<sup>2</sup> 田达晰<sup>2</sup> 马向阳<sup>1</sup> 杨德仁<sup>1</sup>

(1. 浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027;

2. 浙江金瑞泓科技股份有限公司 宁波 315800)

摘要:外延片生产中有时会遇到外延硅片在洁净室中暴露一段时间后产生雾状宏观缺陷(即所谓的时间雾)的不利情形,然 而关于外延硅片表面时间雾的成因目前尚不清楚。通过探究常压化学气相外延工艺生长的外延硅片表面时间雾的形成条件, 发现外延硅片取出之前生长腔和传递腔之间的压力差是时间雾形成与否的关键因素。分析认为:取片之前,当生长腔相对传 递腔为正压时,外延尾气的返流使得外延硅片表面吸附了尾气中的 SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>),进一步吸附空气中的水分并与之 发生化学反应,这是时间雾形成的内因。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 光能量色散谱(EDS)和全反射 X 光荧光光谱(TXRF) 等手段,对时间雾相关的颗粒形貌和组分进行表征。结果表明:时间雾相关的颗粒呈现为规则多面体和球形两种典型形貌, 前者与 NH<sub>4</sub>Cl 小晶体有关,而后者与有机物有关。分析认为:洁净室空气中的含 NH<sub>4</sub>+无机组分以及异丙醇(IPA)等有机组 分是形成时间雾的外因。生产中避免外延硅片表面时间雾的根本措施在于,在外延炉腔中取片之前必须避免外延工艺的尾气 不会返流至生长腔。

关键词:外延硅片;时间雾;无机组分;有机组分 中图分类号:TN304

## Formation of Time-dependent Haze on the Surface of Epitaxial Silicon Wafers and Its Mechanism

LI Shenzhong<sup>1,2</sup> LIANG Xingbo<sup>2</sup> TIAN Daxi<sup>2</sup> MA Xiangyang<sup>1</sup> YANG Deren<sup>1</sup> (1. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. QL Electronics Co. LTD, Ningbo 315800, China)

**Abstract:** During the production of epitaxial silicon wafers, it sometimes suffers from the undesirable case that the haze-like macro-defects, namely, time-dependent haze (TDH), appear on the epitaxial silicon wafers which are exposed to the clean-room for a period of time. Unfortunately, the causes for the formation of TDH have not essentially been known so far. The formation conditions of TDH are investigated for the epitaxial silicon wafers grown by chemical vapor deposition under atmospheric pressure. It is found that the pressure difference between the process and transfer chamber, which occurs prior to unloading the epitaxial silicon wafer, is the key factor for the formation of TDH. It is pointed out that the exhaust will reflow into the process chamber if the pressure of process chamber is larger than that of transfer chamber prior to the unloading procedure, thus making the epitaxial silicon wafer absorb the SiCl<sub>2</sub> and (SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> species, which further react with the moisture in the air of clean-room. This is the root cause for the formation of TDH. By means of scanning electron microscopy, X-ray energy dispersion spectroscopy and total reflection X-ray fluorescence, the morphologies and compositions of the TDH-related particles have been characterized. It is indicated that the TDH-related particles are believed to be related to the organics. It is further pointed out that the inorganic components containing NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and the organic components such as isopropanol (IPA) in the air of cleaning room are the external causes of the formation of TDH. In brief, the fundamental countermeasure for avoiding the formation is the formation of TDH. In brief, the fundamental countermeasure for avoiding the formation of TDH. In brief, the fundamental countermeasure for avoiding the formation of TDH. In brief, the fundamental countermeasure for avoiding the formation of TDH.

<sup>\*</sup> 浙江省重点研发计划(2020C01009)和国家自然科学基金(51532007, 61674126)资助项目。

Fund: Supported by Key R&D Program of Zhejiang Province (2020C01009) and National Natural Science Foundation of China (51532007, 61674126). 20220505 收到初稿, 20220725 收到修改稿

of TDH on the epitaxial silicon wafers is to disable the backflow of exhaust gas into the epitaxial chamber prior to unloading the epitaxial silicon wafers.

Keywords: epitaxial silicon wafer; time-dependent haze (TDH); inorganic species; organic species

## 0 前言

集成电路特征线宽的减小,对硅片表面洁净度 的要求越来越高<sup>[1-3]</sup>。为了得到稳定洁净的硅片表 面,各种清洗工艺和技术被用于去除硅片表面的有 机物和无机物沾污<sup>[4]</sup>。尽管如此,清洗硅片用的化 学品的残留物、洁净室空气中的水汽、有机和无机 组分仍然有可能带来硅片的表面沾污。比如,抛光 硅片的表面时间雾(Time-dependent haze, TDH)的 产生就是与硅片表面沾污相关的典型现象<sup>[5]</sup>。时间 雾可引起栅极介电层性能退化,降低器件栅氧化层 完整性<sup>[6-8]</sup>,对器件性能产生不利影响<sup>[9-11]</sup>。因此, 防止硅片表面时间雾的产生对硅片质量的控制和器 件成品率的提高是至关重要的。

MÜNTER 等<sup>[5]</sup>在对硅片表面时间雾的研究中, 通过混合污染物模拟,发现硫酸铵是时间雾生成的 主要因素,并指出高的空气湿度和 N, N-二甲基乙 酰胺可促进时间雾产生。赵丽霞等<sup>[12]</sup>研究指出,通 过严格控制硅片表面反应物浓度、洁净室的温度和 湿度可以抑制和消除时间雾。熊诚雷等[13]研究清洗 用纯水温度和时间雾的相关性。刘云霞等[14]特别指 出 Cu 污染对硅抛光片表面时间雾形成的影响。此 外,还有不少关于有机分子污染引起硅片表面时间 雾的研究<sup>[15-18]</sup>。其中,GUI等<sup>[15]</sup>提出脂肪酸在硅片 表面的吸附模型,用于解释硅片储存于被脂肪酸污 染的片盒中再次被污染的情形。HABUKA 等<sup>[16-17]</sup> 采用多组分有机物吸附诱导污染模型(MOSAIC) 探讨硅片被片盒内气态有机分子污染的规律,指出 与硅片在洁净室内被快速污染的情况不同,硅片表 面的缓慢污染是由于片盒内气态有机物的低浓度和 低转移速率。SUGIMOTO 等<sup>[18]</sup>研究有机污染物在 硅片表面的吸附行为,证实低沸点有机分子可很快 地被吸附,而高沸点有机分子则需较长时间才能被 吸附,吸附行为还取决于有机物的化学特性和结构。 总体而言,目前关于硅片表面时间雾的研究几乎集 中在抛光硅片上。众所周知,由于外延硅片的外延 层具有结构缺陷少、电学性能均匀性好等优点,越 来越多的先进分立器件和集成电路采用外延硅片制 造<sup>[19]</sup>。显然,避免表面时间雾的形成是外延硅片质 量控制的一个非常重要的方面。

在生产实践中,有时会遇到外延硅片出现表面

时间雾的情形。为了摘清时间雾形成的原因,本文 考察了硅外延生长结束后不同的取片条件对时间雾 形成的影响,并分析了时间雾相关颗粒的形貌。在 此基础上,结合时间雾形成的外部条件(洁净室空 气的成分),分析了时间雾形成的机理。研究表明: 外延硅片表面吸附外延工艺尾气中的 SiCl<sub>2</sub> 及其团 簇(SiCl<sub>2</sub>),是形成时间雾的根本原因,而洁净室空气 中含 NH4<sup>+</sup>的无机组分以及异丙醇(IPA)等有机组 分是形成时间雾的外因。可以认为,本文为避免外 延硅片时间雾的形成提供了基本依据。

## 1 试验部分

## 1.1 样品制备

外延硅片的生产加工流程如下图1所示。首先, 衬底硅片进入外延生长腔之前,被导入片架并置于 载台内,用高纯氮气充分置换空气。传递腔中一直 通有高纯氮气保护。接着,传递腔中的机械手将衬 底硅片转入生长腔进行外延层的生长,生长结束后 再被转入冷却腔中进行冷却。经冷却后的外延硅片 重新转入原载台内的片架,至此整个外延加工过程 结束。接着,外延硅片被流转进入测试步骤,进行 外延层电阻率和厚度等参数的测量。此后,将外延 硅片置于聚光灯下进行外观检查,观察是否有划痕、 雾、凸起等肉眼可见的宏观缺陷。外观合格的外延 硅片再进入清洗和表面颗粒检测等工序,达标的外 延硅片最后被真空包装。



Fig. 1 Flow chart for fabrication of epitaxial silicon wafers

本试验使用的硅外延生长设备为美国应用材料 (Applied Materials, Inc.)公司生产的 Centura200 型 单片式外延炉,其外延腔体的结构和气路的简化示 意图如图 2 所示。



图 2 Centura200 型单片式外延炉腔体及其气流的简化示意图 (生长时的气流方向如实线①所示,取片时的气流方向如虚线②所示)

Fig. 2 Simplified diagram for the chamber and related gas-flow in Centura200 type single-wafer epitaxial batch. (The gas flow direction during the epitaxial process is illustrated by the solid line ① and the exhaust gas flow direction during the unloading of epitaxial wafer is illustrated by the dash line ②.)

试验选取直径为 200 mm、晶向为<111>、电阻 率为 0.002~0.004 Ω • cm 的重掺砷 (As) 直拉硅片 作为衬底, 生长掺磷 n 型、厚度为 4.5 µm、电阻 率为 0.2 Ω • cm 的外延层。首先, 衬底硅片转入生 长腔时,打开平衡阀(Equivalent valve),生长腔 和传递腔的气压由此达到平衡,这时生长腔门被打 开,同时平衡阀被关闭。接着,衬底硅片被机械手 移动至生长腔中的基座上,如图2所示。然后,机 械手退出生长腔。生长腔门被关闭后, 启动外延生 长工艺。将衬底硅片的温度快速升至 1100~ 1 150 ℃。接着,流量为 15 slm 的 SiHCl<sub>3</sub> 和流量为 75 L / min 的 H<sub>2</sub> 混合后同时通入生长腔中;为获得 外延层的目标电阻率,同时通入的还有掺杂所需的 特定浓度的 PH3。外延生长的速率一般控制在 3.5~ 4.0 µm / min。当外延层达到目标厚度时,停止通入 SiHCl<sub>3</sub>和 PH<sub>3</sub>气体,而继续通入 H<sub>2</sub>以吹扫外延硅 片表面。当外延硅片降温至650 ℃左右时,开启取 片流程。此时,平衡阀被打开,待生长腔和传递 腔的压力达到平衡后, 机械手将外延硅片从生长 腔中取出并转入至冷却腔,外延硅片在此继续冷 却。冷却后的外延硅片被重新传回原载台片架内, 至此完成整个外延硅片的制备工艺。如前所述, 外延硅片需经历一系列的质量检验步骤确认达标 后,才会被真空密封在片盒中。在这之前,外延 硅片将暴露在洁净室的环境中,其相对湿度为 50 ±10%,温度为22.5±1℃。

在如上所述的取片流程中,平衡阀的打开可以 有两种前置条件,即传递腔的压力低于生长腔的, 或者反之。在不同的前置条件下取出外延硅片,有 可能对外延硅片的表面状况随时间的演化产生显著 的影响。为研究这种影响,设置了在平衡阀打开前 生长腔相对于传递腔的三种不同的压力差,研究其 对外延硅片表面时间雾形成的影响。除了上述不同 的压力差以外,生长外延层的其它条件均保持一致。 取出后的外延硅片暴露在洁净室环境中,每间隔 5 min,置于强光灯下,观察表面时间雾的形成与否 及其分布情况。更重要地,采用多种手段对时间雾 进行表征和分析。具体而言,采用美国科磊 (KLA-Tencor)公司生产的 Surfscan SP2 激光颗粒度 扫描仪确定时间雾的分布情况;采用美国科磊公司 生产的 EDR-7XXX 型扫描电子显微镜(SEM)进行 时间雾的形貌和成分分析。此外,采用 Kowa Thermo 公司生产的 TREX610 型号的全反射 X 光荧光 (TXRF))光谱仪分析有时间雾和无时间雾的外延 硅片表面的氯元素含量。

为研究洁净室环境等外部因素对外延硅片表面 时间雾形成的影响,分别采集外延硅片车间的生长 区、检验区和试验区等三个区域的洁净室空气样品, 进行成分分析。使用美国珀金埃尔默公司生产的热 脱附仪(TurboMatrix 650 ATD)和美国安捷伦公司 生产的气相色谱质谱联用仪(Agilent GC6890N-MSD5975C)对空气样品中的无机阴、阳离子和有 机成分的含量进行分析。特别地,在外延车间的试 验区,通过人为地引入高浓度的 NH4<sup>+</sup>和异丙醇 (IPA),并提高洁净室湿度,在强光灯下观察外延 硅片表面时间雾的形成和分布情况。

#### 1.2 理论计算

为了更好地理解表面时间雾产生的热力学机制,本文利用密度泛函理论(DFT)计算了外延工艺的尾气成分 SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>),和 H<sub>2</sub>O 发生化学反应的吉布斯自由能。在计算中,采用 Materials Studio 软件包中的 Dmol<sup>3</sup>模块<sup>[20]</sup>,电子交换关联能函数采用常用的 B3LYP,势函数取全电子位势,电子波函数采用 DND 基组。计算吉布斯自由能前,

首先对各组分进行结构优化,获取最低能量的稳定 结构。基于统计热力学,求得温度 298.15 K 时各组 分的能量和化学反应吉布斯自由能。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 外延硅片表面时间雾的形成

表1给出了平衡阀打开前生长腔相对于传递腔 的三种压力差对外延硅片表面时间雾形成的影响。 图 3 是相应的外延硅片表面的 SP2 颗粒扫描图。由 表1可知: 在平衡阀打开前, 当生长腔相对传递腔 的压力为-133 Pa时,外延硅片表面不会产生时间 雾, 这在图 3a 中可以看到; 当生长腔相对传递腔具 有 266 Pa 的正压时,外延硅片在洁净室环境下放置 约 20 min 后,在表面局部区域形成时间雾,其颗粒 分布如图 3b 所示; 当生长腔相对传递腔的正压增加 至 532 Pa 时,外延硅片在洁净室环境下放置仅 10 min 后,就出现几乎整面的时间雾,其颗粒分布 如图 3c 所示。由此可见,在平衡阀打开前,如果生 长腔相对传递腔保持正压时,就会导致外延硅片的 表面时间雾, 且随着生长腔相对传递腔的正压的升 高,时间雾在更短的时间内形成且覆盖面积增大。 从图 2 中可见,当生长腔相对传递腔为正压时,平 衡阀打开后,会造成外延工艺的尾气沿着虚线②所 示的方向回流至生长腔。在这种情况下,外延硅片 表面会吸附尾气,这是形成时间雾的必要条件。关 于尾气的吸附导致时间雾形成的机理,需要从尾气 成分的角度进行分析。在外延硅片的大规模工业生 产中,通常采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 生 长硅外延层,所使用的气源为 SiHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 混合气, 发生的主要化学反应有[21-22]:

$$SiHCl_3 \rightleftharpoons SiCl_2 + HCl$$
 (1)

$$SiCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Si + 2HCl$$
 (2)

$$n\operatorname{SiCl}_2 \rightleftharpoons (\operatorname{SiCl}_2)_n$$
 (3)

式中,反应(2)是主反应,反应式(3)中的(SiCl<sub>2</sub>)*n* 以团簇形式存在。显然,APCVD 生长硅外延层的 尾气含有 HCl、SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)*n*。其中,对气 态 HCl 而言,一方面,在腔体高温条件下不易稳定 存在于硅片表面;另一方面,在外延生长结束后, 通常故意通入大量 H<sub>2</sub> 吹扫外延硅片表面而使 HCl 无法驻留。如果是由于 HCl 吸附在外延硅片表面而 导致时间雾,那么经大量 HCl 吹扫的外延硅片的表 面应该会形成时间雾。但试验表明,故意以 HCl 吹 扫的外延硅片在洁净室环境下并不会产生表面时间 雾。因此,可以排除尾气中的 HCl 与时间雾的相关性。 这样,尾气中的 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 被认为是外延 硅片表面时间雾形成的主要因素,其合理性在后续的 试验结果中将逐步呈现。另外,值得指出的是,在 APCVD 生长外延层时,反应的温度通常在1100 ℃以 上,且硅片表面一直被大流量的 H<sub>2</sub> 吹扫,这样外延层 表面会被大量的 Si-H 键钝化,这种被 Si-H 键钝化的 硅表面呈现疏水性且在常温下相当稳定<sup>[23]</sup>。

表 1 外延硅片在不同取片前置条件下表面时间雾的形成情况 Table 1 Scenario of forming time-dependent haze on the epitaxial silicon wafers under different unloading conditions

Experiment	Unloading condition*	Pressure difference / Pa	Surface status
1	$P_{\rm P} < P_{\rm T}$	-133	No haze (Fig. 3a)
2	$P_{\mathrm{P}} > P_{\mathrm{T}}$	266	Local haze (Fig. 3b)
3	$P_{\rm P} > P_{\rm T}$	532	Global haze (Fig. 3c)

\*  $P_{\rm P}$  is pressure in process chamber ,  $P_{\rm T}$  is pressure in transfer chamber



CHEN 等<sup>[24]</sup>研究指出:由 Si-H 键钝化的疏水硅 表面受环境湿度的影响较小,且不易吸附水分。在 表1所列的试验1中,由于生长腔的压力小于传递 腔的压力,尾气不会回流至生长腔,因而外延硅片 的表面是洁净的, 且处于 Si-H 键钝化的疏水状态。 在这种状态下取出的外延硅片不会产生时间雾。在 表1所列的试验2、3中,由于生长腔的压力大于传 递腔的压力,尾气会回流至生长腔,因而外延硅片 表面将吸附 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>。LEE 等<sup>[25]</sup>的理 论计算指出: 在硅片表面的 Si-Cl 结构容易吸附水 分子。因此,在试验2、3中生长的外延硅片表面吸 附 SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)n后,因具有大量 Si-Cl 结构, 很容易吸附洁净室空气中的水分,这为外延硅片表 面时间雾的形成提供了必要条件。如前所述, 当生 长腔相对传递腔的正压升高时,时间雾覆盖的面积 增大。这是由于正压升高使得尾气的回流更加严重, 外延硅片表面吸附的SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)n就越多, 由此导致的水分吸附也越严重,从而导致更大面积 的时间雾。

进一步地,对无时间雾和有时间雾的外延硅片

分别进行 TXRF 光谱分析,由此获得的 Cl 元素分布 如图 4 所示。对无时间雾的外延硅片而言,其表面 无明显的 Cl 元素分布,见图 4a。而对有时间雾的 外延硅片而言,出现时间雾的区域中的 Cl 元素均值 含量要比正常区域中的高2个数量级,如图4b所示。 结合上面的分析可以推知,外延硅片表面时间雾的 产生与 Si-Cl 结构的存在即外延硅片表面吸附的 SiCl<sub>2</sub>及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>有关。







#### 2.2 外延硅片表面时间雾的形貌和成分分析

用 SEM 对外延硅片表面时间雾的颗粒进行形 貌分析,发现有两种不同的形貌。一种形貌如图 5a 所示,呈现为规则的多面体状,提示这种雾颗粒实 为小晶体。从图 5a 中用方框标记的两个区域获得的 EDS 能谱如图 5b 所示,由此可见:在多面体状颗

粒表面获得的 EDS 能谱中,除了与 Si 元素相关的 峰以外,还有明显的与 Cl 和 N 元素相关的峰;而 在硅基体表面区域获得的 EDS 能谱中,没有出现与 Cl 和 N 元素相关的峰。另外一种形貌则如图 5c 所 示,呈现为球状的小颗粒。从图 5c 中用方框标记的 两个区域中获得的 EDS 能谱如图 5d 所示,由此可



Fig. 5 SEM images and EDS spectra of the TDH-related particles on the epitaxial silicon wafer

见: 在球状颗粒表面获得的 EDS 能谱中,除了与 Si 元素相关的峰以外,还出现了明显的与 C 和 O 元 素相关的峰;而在硅基体表面区域获得的 EDS 能谱 中,几乎不出现与 C 和 O 元素相关的峰。

试验还发现,图 5a 所示的规则多面体状颗粒在 进行两次 EDS 能谱采集后, 被电子束照射的区域出 现两个"黑洞",其 SEM 照片如图 6a 所示。当上述 颗粒被电子束持续照射(即经历多次 EDS 能谱采 集)后,就"塌方"成轮廓为多边形的薄片,其SEM 照片如图 6b 所示。上述现象表明:与时间雾相关的 颗粒在电子束照射下发生了分解。进一步地,对颗 粒受电子束照射的区域(见图 6b 中的 Area 2 方框) 和未受电子束照射的区域(见图 6b 中的 Area 1 方 框)分别进行 EDS 能谱分析,其结果如图 6c 所示。 从中可见,未经电子束照射的区域的EDS能谱(Area 1) 中,有显著的与 Cl 和 N 元素相关的峰;而经电 子束照射的区域的 EDS 能谱(Area 2)中,没有出 现 Cl 和 N 元素相关的峰。上述结果进一步表明: 与多面体颗粒相关的物质在电子束照射下发生了分 解。顺便指出,如图 5c 所示的时间雾颗粒经电子束 照射后,颗粒尺寸有所变小,且EDS能谱分析表明 变小的颗粒中仍含有 C 和 O 两种元素。

如前所述,外延硅片只有在洁净室中放置一段 时间后才有可能形成时间雾。因此,可以认为时间 雾是外延硅片表面与洁净室空气相互作用的结果。 显然,有必要对洁净室空气的组分进行分析。表 2 给出了外延硅片生产车间(洁净室)中的不同区域 (A1-生长区,A2-检验区,A3-试验区)的空气成分 的分析结果。从表中可知,洁净室空气中含量最高 的无机离子是 NH4<sup>+</sup>,而含量最高的可挥发有机物是 IPA。需要注意的是:洁净室空气的湿度一般在 55% 左右,这意味着空气中含有相当多的水分。值得指 出的是,在试验区 (A3)范围内故意提高空气中的 NH4<sup>+</sup>离子浓度(见表 2),就可导致外延硅片表面出 现的多面体状颗粒数显著增加(这可从 SP2 激光颗粒度扫描仪给出的结果中获知)。考虑到图 5 给出的 EDS 能谱显示颗粒中存在着 Cl 元素,推测 多面体颗粒实际上是 NH4Cl 小晶体。此外,试验发 现时间雾随着洁净室湿度的提高而更快地形成,表明 湿度的提高促进了时间雾的形成。再者,仅提高洁净 室空气中的 IPA 浓度时,发现时间雾中的球状小颗粒 明显增多,但放置一段时间后逐渐减少乃至消失。这 一结果表明球状小颗粒与外延硅片表面吸附 IPA 等有 机分子有关。综合以上试验结果及其分析,可以认为 洁净室空气中的 NH4<sup>+</sup>、水分和 IPA 等在外延硅片表面 时间雾的形成中扮演着重要的角色。





图 6 时间雾规则多面体颗粒 EDS 能谱采集后的 SEM 照片和电子束照射与未照射区域的 EDS 能谱 Fig. 6 SEM images of the TDH polyhedron-like particle subjected to cycles of acquiring EDS spectra and EDS spectra acquired on the electron-irradiated and non-irradiated areas.

表 2 洁净室不同区域的空气样品的无机和有机组分的密度 Table 2 Densities of inorganic species and TVOC in the air of different areas in the cleaning room

Sampling area	Inorganic species / (µg / m <sup>3</sup> )				TVOC* / $(\mu g / m^3)$						
	$F^-$	Cl⁻	$NO_2^-$	$\mathrm{SO_4}^{2-}$	$NO_3^-$	$\mathrm{NH_4}^+$	IPA	n-Hexane	Benzene	Toluene	Others
A1	< 0.10	0.28	4.2	< 0.10	0.71	9.1	45.5	1.8	0.3	1.3	9.8
A2	< 0.10	0.24	4.3	< 0.10	0.74	9.8	47.3	1.7	0.5	1.4	11.3
A3	< 0.10	0.14	3.8	< 0.10	0.73	212	25.5	1.7	0.4	1.2	8.6

\* TVOC: Total volatile organic compounds.

## 2.3 外延硅片表面时间雾形成的机制

根据前面的试验结果可知,时间雾在微观上呈

现出两种形式的颗粒,一种可能是呈规则多面体形状的 NH4Cl 晶体颗粒,另一种可能是球状有机物小

颗粒。如前所述,当取片之前生长腔相对于传递腔为 正压时,外延硅片表面吸附了 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>。 在后续取出外延硅片时,其温度仍有650℃左右;同 时其表面被大流量氡气吹扫。因此,所吸附的 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)n的Si悬挂键被H钝化。根据DFT计 算的结果,外延硅片表面吸附的被 H 钝化的 SiCl<sub>2</sub> 及 其团簇(SiCl2)"与H2O发生的化学反应的吉布斯自由能 变化 (ΔG) 均为负值 (见反应式 (4) 、 (5) 右边所 给出的∆G14),表明反应式(4)、(5)可正向进行。 也就是说,暴露在洁净室环境中的外延硅片由于表面 吸附了 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)n,会与空气中的水分发生 反应而形成 HCl, 而 HCl 具有相当强的吸水性, 会进 一步吸收更多的水分。由于硅片表面还存在疏水的 Si-H 基团, 被外延硅片表面吸附的水分会聚集形成很 小的水滴,以水雾的形式呈现。笔者认为水雾实际上 是时间雾的载体。

$$SiH_2Cl_2 + H_2O \rightarrow SiH_2Cl(OH) + HCl$$

$$\Delta G_1 = -32.95 \text{ kJ / mol}$$
(4)

$$(\operatorname{SiCl}_{2})_{n}\operatorname{SiHCl}_{2} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \rightarrow (\operatorname{SiCl}_{2})_{n}\operatorname{SiHCl}(\operatorname{OH}) + \operatorname{HCl} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

$$\Delta G_{2} = -21.83 \,\mathrm{kJ} / \mathrm{mol}, \ \Delta G_{3} = -22.67 \,\mathrm{kJ} / \mathrm{mol}, \qquad (5)$$

$$\Delta G_{4} = -33.04 \,\mathrm{kJ} / \mathrm{mol}, \cdots$$

从以上分析中可知,水雾中含有 HCl(因而含有 Cl<sup>-</sup>离子)。一方面,水雾进一步吸附洁净室空气中的 含 NH4<sup>+</sup>的组分后,会形成 NH4Cl小晶体,它们在 SEM 照片中呈现为多面体形状的颗粒(见图 5a)。此外,因 与水分共存,NH4Cl小晶体在 SEM 的高能电子束照射 下易于"塌方"(见图 6a 和 6b)。另一方面,水雾还可 吸附 IPA 等有机物而形成颗粒,在 SEM 照片中表现为 球状的小颗粒(见图 5c)。事实上,具有时间雾的外延 硅片在密闭的包装盒中放置 3 个月后,由于水分的挥 发,呈多面体状的 NH4Cl 小颗粒会自然地"塌方", 其残留物呈多边形薄片,如图 7a 所示。而无定形球状 颗粒由于水分和有机物的挥发,自然地"塌方"成近 似圆形的薄片,如图 7b 所示。



图 7 经长时间自然放置后,时间雾残留物 SEM 形貌 Fig. 7 SEM images of particles for TDH residues.

## 3 结论

研究外延硅片表面时间雾的成因,有以下结论:

(1)当生长腔相对于传递腔为正压时,外延硅 片就会出现表面时间雾。外延硅片表面吸附了返流 至生长腔中的 SiCl<sub>2</sub> 及其团簇(SiCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,并进一步与 洁净室空气中的水分反应,形成含 Cl 的水雾,这是 表面时间雾形成的内因。

(2)洁净室空气中含 NH4<sup>+</sup>的无机组分与 IPA 等 有机组分是表面时间雾形成的主要外因。外延硅片 表面含 Cl<sup>-</sup>的水雾,既可以吸附含 NH4<sup>+</sup>的无机组分, 从而形成具有规则多面体状的 NH4Cl 小晶体颗粒, 也可以吸附 IPA 等有机组分,从而形成球状颗粒。

(3) 生产中避免外延硅片表面时间雾的根本措施在于,在取出外延硅片之前必须避免外延工艺的 尾气返流至生长腔。

#### 参考文献

- KUO Yiting, LUOH Tuung, YANG Lingwu, et al. FOUP mini-environment contaminants analysis in semiconductor manufacturing[C]//IEEE 2014 e-Manufacturing & Design Collaboration Symposium, 2014-09-12, Hsinchu, Taiwan China, IEEE, 2015: 1-3.
- [2] DEN Walter, HU Shihcheng, GARZA Cesar M, et al. Review—airborne molecular contamination: Recent developments in the understanding and minimization for advanced semiconductor device manufacturing[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, 9(6): 064003.
- [3] ZNGLE Clara, PFEFFER Markus, FRANZE Peter, et al. Experimental wafer carrier contamination analysis and monitoring in fully automated 300 mm power production lines[J]. Solid State Phenomena, 2021, 314: 34-40.
- [4] ITO Takashi. Ultraclean wafer surfaces for high performance ULSI processing[C]//IEEE 1994 International Symposium on Semiconductor Manufacturing, 1994-06-22, Tokyo, Japan, IEEE, 2002: 103-106.
- [5] MÜNTER N, KOLBESEN B O, STORM W, et al. Analysis of time-dependent haze on silicon surfaces[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(3): G192-G197.
- [6] KASI S R, LIEHR M, THIRY P A, et al. Hydrocarbon reaction with HF-cleaned Si(100) and effects on metal-oxide-semiconductor device quality[J]. Applied Physics Letters, 1991, 59(1): 108-110.

273

- [7] DE GENDT S, KNOTTER D M, KENIS K, et al. Impact of organic contamination on thin gate oxide quality[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1998, 37: 4649-4655.
- [8] HEYNS M M, BEARDA T, CORNELISSEN I, et al. Cost-effective cleaning and high-quality thin gate oxides[J]. IBM Journal of Research & Development, 1999, 43 (3): 339-349.
- [9] GUAN J J, GALE G W, BENNETT J. Effects of wet chemistry pre-gate clean strategies on the organic contamination of gate oxides for metaloxide-semiconductor field effect transistor[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(7A):3947-3954.
- [10] RANA Niraj, RAGHU Prashant, SHERO Eric, et al. Interactions of moisture and organic contaminants with SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> gate dielectric films[J]. Applied Surface Science, 2003, 205(1-4): 160-175.
- [11] KIM Kwangsalk, KIM Jayoung, KANG Heebog, et al. Effects of organic contaminants during Metal-Oxide-Semiconductor processes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(6): 1625–1640.
- [12] 赵丽霞,陈秉克,张鹤鸣.时间依赖性雾(TDH)的产 生机理及其消除方法[J]. 半导体技术,2009,34(7): 669-671.

ZHAO Lixia, CHEN Bingke, ZHANG Heming. Formation mechanism and control of time-dependent haze[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(7): 669-671. (in Chinese)

- [13] 熊诚雷,齐旭东.采用热纯水漂洗消除时间雾缺陷[J].
  半导体技术,2009,34(9):849-851.
  XIONG Chenglei, QI Xudong. Utilization of hot DI water for eliminating time-dependent haze[J]. Semiconductor Technology, 2009, 34(9): 849-851. (in Chinese)
- [14] 刘云霞,史训达,李俊峰,等. 硅抛光片表面时间依赖
   性雾产生的原因分析[J]. 微纳电子技术, 2013, 50(12):
   803-806.

LIU Yunxia, SHI Xunda, LI Junfeng, et al. Analysis of the causes of the time-dependent haze on the polished silicon wafer surface[J]. Micronanoelectronic Technology, 2013, 50(12): 803-806. (in Chinese)

- [15] GUI D, SHAO J J, HAO M, et al. TOF SIMS analysis of fatty acid outgassing from wafer boxes adsorbed on wafers[J]. Surface & Interface Analysis, 2014, 46(S1): 307-311.
- [16] HABUKA Hitoshi, SHIMADA Manabu, OKUYAMA Kikuo. Adsorption and desorption rate of multicomponent

organic species on silicon wafer surface[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7): G365-G369.

- [17] HABUKA Hitoshi, SHIMAZAKI Yohei, OKAMURA Shigeru, et al. Time-dependent airborne organic contamination on silicon wafer surface stored in a plastic box[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2003, 42(4A): 1575-1580.
- [18] SUGIMOTO Fumitoshi, OKAMURA Sigeru. Adsorption behavior of organic contaminants on a silicon wafer surface[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(7): 2725-2729.
- [19] ROYALTY Robert. From niche to mainstream: Epitaxial wafer market[J]. Solid State Technology, 2001, 44(Jun): 60, 63-64
- [20] DELLEY B. DMol<sup>3</sup> DFT studies: from molecules and molecular environments to surfaces and solids[J]. Computational Materials Science, 2000, 17(2-4): 122-126.
- [21] WISE M L, SNEH O, OKADA L A, et al. Reaction kinetics of H<sub>2</sub>O with chlorinated Si(111)-(7×7) and porous silicon surfaces[J]. Surface Science, 1996, 364(3): 367-379.
- [22] MUROI Mitsuko, MATSUO Miya, HABUKA Hitoshi, et al. Real time evaluation of silicon epitaxial growth process by exhaust gas measurement using quartz crystal microbalance[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 88: 192-197.
- [23] TAKAHAGI T, NAGAI I, ISHITANI A, et al. The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64(7): 3516-3521.
- [24] CHEN Lei, HE Xin, LIU Hongshen, et al. Water adsorption on hydrophilic and hydrophobic surfaces of silicon[J]. Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces, 2018, 122: 11385-11391.
- [25] LEE Heesoon, AN Kiseok, KIM Yunsoo, et al. Surface  $S_N 2$  reaction by  $H_2 O$  on chlorinated Si(100)-2×1 surface[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 10909-10914.

**作者简介:**李慎重,男,1980年出生,博士研究生。主要研究方向为 外延硅片中杂质和缺陷。

E-mail: shzhlee@zjjrh.com

E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

马向阳(通信作者),男,1969年出生,博士,教授,博士研究生导师。 主要研究方向为硅单晶材料科学与技术。