

半导体晶圆的污染杂质及清洗技术

张士伟

(中国电子科技集团公司第十三研究所, 河北 石家庄 050051)

摘要: 介绍了半导体圆片存在的各种污染杂质的类型和去除方法, 并概要总结了半导体圆片的清洗技术, 对半导体圆片的湿法和干法清洗特点和去除效果进行了比较分析。

关键词: 污染杂质; 半导体; 湿法清洗; 干法清洗

中图分类号: TN305

文献标识码: B

文章编号: 1004-4507(2014)07-0018-04

The Pollution of the Semiconductor Impurities and Cleaning Technology

ZHANG Shiwei

(The 13th Research Institute of CETC, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: This paper introduces the semiconductor wafer exist various pollution type of impurity and removing methods, summary and summarized the semiconductor wafer cleaning technology, wet process and dry process of semiconductor wafer cleaning characteristics and removal efficiency are analyzed in comparison.

Keywords: Pollution of impurities ; Semiconductor ; Wet cleaning ; Dry cleaning

随着半导体技术的不断发展, 对工艺技术的要求越来越高, 特别是对半导体圆片的表面质量要求越来越严, 其主要原因是圆片表面的颗粒和金属杂质沾污会严重影响器件的质量和成品率, 在目前的集成电路生产中, 由于圆片表面沾污问题, 仍有 50% 以上的材料被损失掉^[1]。

在半导体生产工艺中, 几乎每道工序中都需要进行清洗, 圆片清洗质量的好坏对器件性能有严重的影响。正是由于圆片清洗是半导体制造工艺中最重要、最频繁的工步, 而且其工艺质量将直

接影响到器件的成品率、性能和可靠性, 所以国内外各大公司、研究机构等对清洗工艺的研究一直在不断地进行^[2]。目前已研制出的圆片清洗技术有: 湿法化学清洗、超声清洗、兆声清洗、鼓泡清洗、擦洗、高压喷射法、离心喷射法、流体力学法、流体动力学法、干法清洗、微集射束流法、激光束清洗、冷凝喷雾技术、汽相清洗、非浸润液体喷射法、在线真空清洗、RCA 清洗、等离子体清洗、原位水冲洗等。这些方法和技术已被广泛应用于半导体圆片的清洗工艺中。

收稿日期: 2014-06-23

⑱(总第 233 期) Jul. 2014

1 半导体的污染杂质和分类

半导体制造中需要一些有机物和无机物参与完成,另外,由于工艺总是在净化室中由人的参与进行,所以半导体圆片不可避免的被各种杂质污染。根据污染物的来源、性质等,大致可分为颗粒、有机物、金属离子和氧化物四大类。

1.1 颗粒

颗粒主要是一些聚合物、光刻胶和蚀刻杂质等。这类污染物通常主要依靠范德瓦尔斯吸引力吸附在圆片表面,影响器件光刻工序的几何图形的形成及电学参数。这类污染物的去除方法主要以物理或化学的方法对颗粒进行底切,逐渐减小其与圆片表面的接触面积,最终将其去除。

1.2 有机物

有机物杂质的来源比较广泛,如人的皮肤油脂、细菌、机械油、真空脂、光刻胶、清洗溶剂等。这类污染物通常在圆片表面形成有机物薄膜阻止清洗液到达圆片表面,导致圆片表面清洗不彻底,使得金属杂质等污染物在清洗之后仍完整的保留在圆片表面。这类污染物的去除常常在清洗工序的第一步进行,主要使用硫酸和双氧水等方法进行。

1.3 金属

半导体工艺中常见的金属杂质有铁、铜、铝、铬、钨、钛、钠、钾、锂等,这些杂质的来源主要有:各种器皿、管道、化学试剂,以及半导体圆片加工过程中,在形成金属互连的同时,也产生了各种金属污染。这类杂质的去除常采用化学方法进行,通过各种试剂和化学药品配制的清洗液与金属离子反应,形成金属离子的络合物,脱离圆片表面。

1.4 氧化物

半导体圆片暴露在含氧气及水的环境下表面会形成自然氧化层。这层氧化薄膜不但会妨碍半导体制造的许多工步,还包含了某些金属杂

质,在一定条件下,它们会转移到圆片中形成电学缺陷。这层氧化薄膜的去除常采用稀氢氟酸浸泡完成。

2 半导体圆片清洗技术和一般程序

2.1 常用清洗技术

半导体圆片的清洗常采用化学方法清洗。化学清洗是指利用各种化学试剂和有机溶剂与吸附在被清洗圆片表面的杂质及油污发生化学反应或溶解作用,使杂质从被清洗圆片的表面脱附,然后用大量高纯热、冷去离子水冲洗,从而获得洁净表面的过程^[3]。化学清洗可分为湿法化学清洗和干法化学清洗,其中湿法化学清洗在半导体清洗工艺中仍处于主导地位。

2.1.1 湿法化学清洗

(1)溶液浸泡法。溶液浸泡法是将圆片浸泡在化学溶液中来达到清除表面污染的一种方法。它是湿法化学清洗中最常用的一种方法。选用不同的溶液可以达到清除圆片表面不同类型的污染杂质,如采用有机溶剂去除有机污染物,采用RCA溶液清除有机、无机和金属离子等杂质。通常这种方法不能彻底去净圆片表面的杂质,所以在采用浸泡的同时常辅以加热、超声、搅拌等物理措施。

(2)机械擦洗法。机械擦洗常用来去除圆片表面的微粒或有机残渣,一般可分为手工擦洗和擦片机擦洗两种方法。手工擦洗是最简单的一种擦洗方法,用不锈钢镊子夹着浸有无水乙醇等有机溶剂的棉球,在圆片表面沿同一方向轻擦,以去除蜡膜、灰尘、残胶或其它固体颗粒,这种方法易造成划伤,污染严重。擦片机是利用机械旋转,用软羊毛刷或刷辊擦刷圆片表面,这种方法对圆片的划伤大大减轻。而采用高压擦片机由于无机械磨擦,则不会划伤圆片,而且可以达到清除槽痕里的沾污。

(3)超声波清洗。超声波清洗是半导体工业中广泛应用的一种清洗方法,其优点是:清洗效果好,操作简单,对于复杂的器件和容器也能清除。这种清洗方法是在强烈的超声波作用下(常用的超声波

频率为 20~40 kHz) ,液体介质内部会产生疏部和密部 ,疏部产生近乎真空的空腔泡 ,当空腔泡消失的瞬间 ,其附近便产生强大的局部压力 ,使分子内的化学键断裂将晶圆表面的杂质解吸^[4]。超声波清洗的效果与超声条件(如温度、压力、超声频率、功率等)有关 ,多用于清除圆片表面附着的大块污染和颗粒。

(4)兆声波清洗。兆声波清洗不但具有超声波清洗的优点 ,而且克服了它的不足。兆声波清洗是由高能 (850 kHz) 频振效应并结合化学清洗剂的化学反应对圆片进行清洗^[4]。在清洗时 ,溶液分子在兆声波的推动下作加速运动(最大瞬时速度可达到 30 cm/s) ,以高速的流体波连续冲击圆片表面 ,使圆片表面附着的污染物和细小微粒被强制除去并进入到清洗液中。这种方法能同时起到机械擦片和化学清洗两种方法的作用。目前兆声波清洗方法已成为抛光片清洗的一种有效方法。

(5)旋转喷淋法。旋转喷淋法是利用机械方法将圆片以较高的速度旋转 ,在旋转过程中不断向圆片表面喷淋液体(高纯去离子水或其它清洗液)以达到去除圆片表面杂质的一种方法。这种方法利用所喷液体的溶解或化学反应溶解圆片表面的沾污 ,同时利用高速旋转的离心作用 ,使溶有杂质的液体及时脱离圆片表面。旋转喷淋法既有化学清洗、流体力学清洗的优点 ,又有高压擦洗的优点 ,同时这种方法还可以与甩干工序结合在一起进行 ,在采用去离子水喷淋清洗一段时间后停止喷水 ,采用喷惰性气体 ,同时还可通过提高旋转速度 ,增大离心力 ,使圆片表面快速脱水。

2.1.2 干法清洗

干法清洗是指不采用溶液的清洗技术 ,是相对于湿法化学清洗而言。目前采用的干法清洗技术有 :等离子体清洗技术、汽相清洗等。干法清洗的优点是工艺简单、无环境污染等。

(1)等离子体清洗技术。等离子体清洗具有工艺简单、操作方便、没有废料处理和环境污染等问题。但它不能去除碳和其它非挥发性金属或金属氧化物杂质。等离子清洗常用于光刻胶的去除工

艺中 ,在等离子体反应系统中通入少量的氧气 ,在强电场作用下 ,使氧气产生等离子体 ,迅速使光刻胶氧化成为可挥发性气体状态物质被抽走^[5]。这种清洗技术在去胶工艺中具有操作方便、效率高、表面干净、无划伤、有利于确保产品的质量等优点 ,而且它不用酸、碱及有机溶剂等 ,因此越来越受到人们重视。

(2)汽相清洗技术。汽相清洗是指利用液体工艺中对应物质的汽相等效物与圆片表面的沾污物质相互作用而达到去除杂质目的的一种清洗方法。例如在 MMST 工程研究中的 CMOS 工艺中圆片清洗采用了汽相 HF 和水汽相互作用去除氧化物^[6]。通常含水的 HF 工艺必须附加一个颗粒清除过程 ,而采用汽相 HF 清洗技术则不需要随后的颗粒清除过程。与含水 HF 工艺相比 ,其最重要的优点是 HF 的化学消耗小得多 ,而且清洗效率更高。

(3)束流清洗技术。束流清洗技术指利用高能量的呈束流状的物质流与圆片表面的沾污杂质发生相互作用而达到清除圆片表面杂质的一种清洗技术。常用的束流清洗技术包括微集束束流清洗技术、激光束技术、冷凝喷雾等技术^[5]。微集束束流清洗技术是目前最具有发展前途的新型在线圆片表面清洗技术 ,它采用电流体力学喷射原理 ,将毛细管中喷射出的清洗液作用到圆片表面 ,进行圆片表面的颗粒和有机薄膜沾污的清除。其优点是 :清洗液消耗量很少 ,清洗一个硅片可能只需要几十微升的洗液 ,而且减少了二次污染的发生。

2.2 半导体清洗一般程序

吸附在半导体圆片表面上的杂质可分为分子型、离子型和原子型三种。其中分子型杂质和圆片表面间的吸附力较弱 ,这类杂质粒子比较容易清除 ,它们多属油脂类杂质 ,具有疏水性的特点 ,可为半导体圆片表面沾污的离子型和原子型杂质提供掩蔽 ,不利于这两类杂质的去除 ,因此在半导体圆片进行化学清洗时 ,首先应该清除分子型杂质。离子型和原子型吸附的杂质其吸附力都较强 ,属于化学吸附杂质。在通常情况下 ,由于原子型吸附

杂质的量较小,所以在化学清洗时,一般先清除离子型吸附杂质,然后再清除原子型杂质。最后用高纯去离子水进行冲洗,再加温烘干或用干就可得到洁净表面的半导体圆片。因此,半导体圆片清洗工艺的一般程序^[7]为:去分子→去离子→去原子→去离子水冲洗。另外,为去除圆片表面的自然氧化层,需要增加一个稀氢氟酸浸泡步骤。

3 结束语

随着半导体工业的快速发展,对半导体圆片表面洁净度的要求越来越高,这在一定程度促进了人们对圆片清洗工艺的研究。目前,湿法化学清洗技术在圆片表面清洗中仍占主导地位。但在今后,由于化学试剂的存放以及环境问题,湿法化学清洗技术的使用会逐渐减少。半导体工业需要一种全自动“干法”清洗系统,该系统能与加工工艺步骤结合在一起。尽管截至目前,圆片非在线式清洗技术已有了很大的发展,但是清洗设备本身所产生的污染问题却一直没能彻底解决,从而成为影响产品成品率的一个重要因素。半导体工业迫切需要一种新的清洗方法,能够在线清除在圆片

(上接第 17 页)

3 结 论

本文通过改变 HF 溶液浓度和反应时间,研究了这两个参数在 HF 腐蚀硅抛光片表面氧化层过程中的作用规律。实验结果表明,适当增大 HF 溶液浓度、延长反应时间,可使反应进行充分,得到表面颗粒吸附量较小,接触角较大的疏水硅抛光片,当 HF Vol% 为 3%,反应时间为 120 s 时,实验效果最佳。将 QDR 快排喷淋的冲水方式改为兆声溢流,可大大减少二次污染颗粒的数量,并对样品表面疏水性没有明显影响。

参考文献:

- [1] Jeung Ku Kang, Charles B. Msgrave. The mechanism of HF/H₂O chemical etching of SiO₂[J]. Journal of Chemical Physics, 2002(116): 275-280.

取放、传输、设备抽气、排气以及反应室物理化学反应过程中所产生的污染。

参考文献:

- [1] 唐雪林,顾凯峰,姚保纲. 刷洗对硅单晶抛光片表面质量的影响[A]. 98 全国半导体硅材料学术会议论文集[C], 上海:中国有色金属学会, 1998, 104-107.
- [2] 董慧燕. 国外硅片清洗工艺研究新发展[A]. 98 全国半导体硅材料学术会议论文集[C]. 上海:中国有色金属学会, 1998, 31.
- [3] 杨培根. 微电子工业中的清洗方法[J]. 半导体技术, 1997 (4): 47-50.
- [4] Mahoney J F, Perel J, Sujo C et al. Surface cleaning using energetic micro cluster beams[C]. SST, 1998, 149.
- [5] Wang J K, Hu J, Puri S. Critical drying technology for deep submicron processes[C]. SST, 1998, 271.
- [6] Butterbaugh J W. Surface contamination control using integrated cleaning[C]. Semiconductor Inte, 1998, 173.
- [7] 马洪磊,曹宝成,宗福建,等. 新型电子清洗工艺[J]. 微电子技术, 1997, 25 (1): 60-61.

作者简介:

张士伟(1970-)男,湖南邵阳人,工程师,主要从事半导体工艺及实验设备的维修。

- [2] T. Hoshino, Y. Nishioka. Etching process of SiO₂ by HF molecules[J]. Journal of Chemical Physics, 1999(111): 2109-2114.
- [3] G. W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G. S. Higashi et al. Mechanism of HF Etching of Silicon Surfaces: A Theoretical Understanding of Hydrogen Passivation [J]. Physical Review Letters, 1990(65): 504-507.
- [4] 何进,王新,陈星弼. 硅-硅直接键合的亲水处理及界面电特性[J]. 微电子学, 1999, 29(5): 178-181.
- [5] 何国荣,陈松岩,谢生. Si-Si 直接键合的研究及应用[J]. 半导体光电, 2003, 24(3): 149-153.

作者简介:

黄彬(1986-)男,天津人,助理工程师,现从事半导体材料晶体加工及晶片表面处理工作。

冯婉评(1987-)女,天津人,硕士研究生,主要从事半导体材料研究及集成电路用单晶抛光片的加工工作。