

# 半导体单晶抛光片清洗工艺分析

赵权

(中国电子科技集团公司 第四十六研究所, 天津 300220)

**摘要:** 通过对 Si, GaAs, Ge 等半导体材料单晶抛光片清洗工艺技术的研究, 分析得出了半导体材料单晶抛光片的清洗关键技术条件。首先用氧化性溶液将晶片表面氧化, 然后用一定的方法将晶片表面的氧化物去除, 从而实现对晶片进行清洗的目的。采用这种先氧化再剥离的方法, 可有效去除附着在晶片表面的杂质及各种沾污物。对于不同的材料, 氧化过程以及剥离过程可以在不同的溶液中相互独立地进行; 也可以组合在一起, 使用一种混合液同时实现氧化及剥离。采用氧化、剥离的清洗原理, 可提高半导体材料抛光片的清洗工艺技术水平, 同时也对新材料抛光片的清洗工艺起到一定的指导作用。

**关键词:** 半导体; 抛光片; 清洗工艺

**中图分类号:** TN305.2; TN405 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-353X (2007) 12-1049-03

## Research on the Cleaning Process of Polished Wafer of Semiconductor Materials

ZHAO Quan

(The 46<sup>th</sup> Research Institute, CETC, Tianjin 300220, China)

**Abstract :** A new process condition was obtained by researching the cleaning process of the single-crystal polishing wafer of semiconductor materials, such as Si, GaAs and Ge. To polish the particle and the contamination absorbed on the wafer surface, the oxidization solution was used to oxidize the wafer surface first, then a certain method was adopted to remove the oxides from the wafer surface. For the various materials, the oxidization and the removing procedure could be done in different solutions; the oxidization and the removing procedures could be done in one mixture simultaneously by combining the materials. The mechanism can improve the process of single-crystal polished wafer of semiconductor materials, and develop the process of new material polished wafer.

**Key words :** semiconductor; polished wafer; process mechanism

**EEACC :** 2550; 2220

## 1 引言

随着半导体器件和大规模集成电路的迅速发展, 对半导体器件的电性能和可靠性的要求越来越高, 这就使半导体材料抛光片表面洁净度成为了材料和器件发展的首要问题。要得到高质量的半导体抛光片, 仅仅除去抛光片表面的沾污已不再是最终的要求。在清洗过程中造成的表面化学态、氧化膜厚度、表面粗糙度等已成为同样的重要参数<sup>[1]</sup>。超

洁净表面是指不存在颗粒、金属、有机物等污染物的洁净表面。目前, Si 单晶抛光片的清洗工艺已比较成熟, 普遍采用的是 RCA (美国无线电公司) 清洗法。Si 抛光片的清洗工艺技术已不属于保密范畴, 而 GaAs, Ge 等抛光片的清洗工艺技术由于仅被世界上少数公司所掌握, 现在还是商业秘密。本文通过对几种半导体抛光片清洗工艺实例的分析, 找出了半导体材料抛光片的关键技术。该关键技术对进一步提高 Si, GaAs, Ge 等半导体材料抛光片

清洗技术水平有一定的指导作用。

## 2 清洗工艺

半导体材料抛光片的清洗工艺因其氧化物种类、数量、性质的差异而不同。下面给出了 Si, GaAs, Ge 抛光片的具体清洗工艺。

### Si 单晶抛光片清洗工艺

清洗方案: DHF APM HPM

DHF:  $V_{HF} V_{H_2O} = 1 \ 100$ ;

APM:  $V_{NH_4OH} V_{H_2O_2} V_{H_2O} = 1 \ 2 \ 20$ ;

HPM:  $V_{HCl} V_{H_2O_2} V_{H_2O} = 1 \ 1 \ 6$ 。

### GaAs 抛光片清洗工艺

清洗方案: KOH 清洗 紫外光 +  $O_3$  清洗 酸性活性剂清洗。

### Ge 单晶抛光片清洗工艺

清洗方案: 浓硫酸 稀硫酸 APM。

## 3 分析与讨论

### 3.1 Si 抛光片清洗机理

抛光结束后, 抛光片表面的断裂键力场很强, 极易吸附抛光环境中的各种污染物, Si 抛光片表面沉积污染物一般有颗粒、金属、有机物、湿气分子和自然氧化膜。因为有机物会遮盖部分 Si 片表面, 使氧化层和与之相关的沾污难以去除, 清洗的思路是首先去除表面的有机沾污; 然后溶解氧化层; 最后再去除颗粒、金属沾污, 同时使表面钝化<sup>[2]</sup>。

#### DHF 清洗

DHF 可以去除 Si 片表面的自然氧化膜, 附着在自然氧化膜上的金属将被溶解到清洗液中, 因此可以很容易地去除 Si 片表面的 Al, Fe, Zn, Ni 等金属。由于  $H_2O_2$  的作用, 在 Si 片表面不断形成新的氧化膜, 新的氧化膜又不断被腐蚀, 最终将 Si 片表面的金属离子大部分去除。用 DHF 清洗 Si 片后, H 离子和 Si 片表面的断裂键结合, Si 片最外端的 Si 几乎都以 H 为终端, 故 Si 片呈疏水表面, 不利于表面颗粒的去除。

#### APM 清洗

APM 清洗液由  $NH_4OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  组成。由于  $H_2O_2$  的作用, Si 片表面有一层自然氧化膜 ( $SiO_2$ ) 呈亲水性, Si 片表面和颗粒之间可用清洗液浸透。由于 Si 片表面的自然氧化层与 Si 片表面

的 Si 被  $NH_4OH$  腐蚀, 因此附着在 Si 片表面的颗粒便落入到清洗液中, 从而达到去除颗粒的目的。

#### HPM 清洗

HPM 清洗液由  $HCl$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  组成, 主要去除 Si 片表面碱金属沾污, 如: Na, Fe, Mg, Al 等。由于 Si 片表面的  $SiO_2$  与 Si 片表面的 Si 不能被腐蚀, 因此 HPM 不能起到去除 Si 片表面颗粒的作用。

通过上述三步清洗工艺后, 抛光片表面沾污的有机物、颗粒、金属离子被清洗干净。但由于 HPM 之后抛光片表面呈疏水表面, 所以在 HPM 清洗之后要进行兆声波清洗, 保证抛光片表面的清洁状态。

### 3.2 GaAs 抛光片清洗机理

抛光工艺结束后, GaAs 片表面产生了一层自然氧化膜, 这一层自然氧化膜由  $Ga_2O_3$ ,  $As_2O_3$  和  $As_2O_5$  组成。由于 Ga 要比 As 活泼, 氧化速度快, GaAs 表面往往形成富 Ga 表面。这种表面自然氧化层很厚, 晶体完整性较差。最好的抛光片表面要求 Ga 和 As 的原子比为 1:1。因此在 GaAs 抛光片清洗过程中, 应尽量使抛光片表面的  $Ga_2O_3$  和  $As_2O_3$  之比趋于平衡, 以提高 GaAs 抛光片的表面质量。

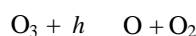
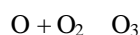
#### KOH 溶液清洗

清洗的第一步首先是要去除富 Ga 的自然氧化层。因为  $Ga_2O_3$ ,  $As_2O_3$  和  $As_2O_5$  都很容易和 KOH 溶液发生反应, 所以一般采用极稀的 KOH 溶液去除自然氧化层。GaAs 和稀释的 KOH 溶液不发生化学反应, 所以 KOH 溶液不会损伤抛光片表面。同时在碱性环境里, GaAs 抛光片容易形成亲水表面, 有利于抛光片表面颗粒的去除。

#### 紫外光 + $O_3$ 清洗

自然氧化膜去掉后, 就要及时生长稳定的氧化膜。紫外光激发下,  $O_3$  不仅能够使 GaAs 表面生成氧化膜, 同时还能有效地清除抛光片表面的有机沾污。短时间内生成的氧化膜中的 Ga、As 比也可以与基体完全保持一致<sup>[3]</sup>。清洗基本过程如下。

首先, 紫外光激发气体  $O_2$  和  $O_3$  的反应。



然后, 在紫外光照射下, 激发的气体分子和 GaAs 表面反应产生氧化物。



由于有紫外光的参与，光能改变了 Ga 和 As 产生  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{As}_2\text{O}_3$  的活化能，使反应更容易进行。因此，紫外光激发下 As 和 Ga 的氧化速度基本保持一致。所以，经过紫外光 +  $\text{O}_3$  清洗后，GaAs 表面的 Ga，As 比可以与基体完全保持一致。

#### 酸性表面活性剂清洗

GaAs 抛光片表面经过紫外光 +  $\text{O}_3$  清洗后，表面的清洁状态发生了改变，因此需要进一步清洗。本文采用了酸性表面活性剂和兆声波清洗的清洗工艺。兆声波清洗是由高频（800 ~ 1200 kHz）的高能声波推动溶液做加速运动，使溶液以加速的流体形式连续冲击抛光片表面，使抛光片表面的颗粒等污染物离开抛光片进入溶液中，达到去除污染物的目的。在清洗液中加入酸性表面活性剂，一方面是通过表面活性剂吸附作用，达到去除抛光片表面的颗粒和有机物的目的；另一方面通过表面活性剂螯合作用和酸性环境，达到去除抛光片表面的金属污染的目的。

### 3.3 Ge 抛光片清洗机理

在有氧化剂存在的溶液里，Ge 被氧化产生的两种氧化物，是 GeO 和  $\text{GeO}_2$ 。在反应过程中，首先产生的氧化物是 GeO，然后在一定的条件下 GeO 被氧化成  $\text{GeO}_2$ <sup>[4]</sup>。反应式为



$\text{GeO}_2$  有两种形态，一种是 -石英结构，它是可溶于水的；另一种是金红石结构，这种结构的  $\text{GeO}_2$  很难溶于水。因此，抛光结束后抛光片表面存在两种氧化物，GeO 和金红石结构的  $\text{GeO}_2$ 。GeO 在 600 ~ 650 °C 就显著挥发，而  $\text{GeO}_2$  至少在 1150 ~ 1200 °C 才开始挥发<sup>[5]</sup>。Ge 抛光片的下道工序一般是 MOCVD，而 MOCVD 生长 GaAs 的温度约为 700 °C。如果抛光片上存在两种氧化物，在 MOCVD 生长 GaAs 时，表面的  $\text{GeO}_2$  会阻挡 GaAs 的生长。因此为了便于 Ge 片生长 GaAs，应尽量控制 Ge 抛光片表面  $\text{GeO}_2$  的产生。

#### 3.3.1 清洗工艺

##### 浓硫酸清洗

浓硫酸的一个作用是去除金属污染，使金属形

成可溶性的硫酸盐。第二个作用是去除有机物，使有机物分解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。浓硫酸的另外一个作用是去除抛光片表面的氧化物，便于下面的 APM 清洗。

##### 稀硫酸清洗

因为稀硫酸不能去除抛光片表面的氧化物和有机物沾污，因此稀硫酸清洗的主要作用是稀释抛光片表面的浓度，有利于抛光片表面浓硫酸的去除。

##### APM 清洗

APM 清洗液是由  $\text{NH}_4\text{OH}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}$  组成，由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的作用，Ge 抛光片表面产生了一层自然氧化膜，然后这层氧化膜被  $\text{NH}_4\text{OH}$  腐蚀，附着在 Ge 片表面的颗粒便落入到清洗液中，从而达到去除颗粒的目的。由前面叙述得知，不希望  $\text{GeO}_2$  存在于 Ge 抛光片表面。因此在 APM 腐蚀过程中，应尽量降低腐蚀液的温度，达到降低生成  $\text{GeO}_2$  速度的目的，以降低抛光片表面的  $\text{GeO}_2$  的含量，提高 Ge 抛光片的表面质量。

## 4 结论

通过上面的分析可以得出：Si 抛光片、GaAs 抛光片和 Ge 抛光片清洗工艺都是一个不断氧化、不断腐蚀的过程，是以化学反应为主的清洗过程。随着超大规模集成电路的发展，半导体晶片的清洗技术必将全面发展，将来可以从精密分析抛光片表面杂质及其状态入手，更有效地降低抛光片表面残留物质的浓度，从而达到清洗抛光片表面的目的。

#### 参考文献：

- [1] 刘红艳, 万关良, 闫志瑞. 硅片清洗及最新发展[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(12): 144-147.
- [2] 林明献. 砷晶圆半导体材料技术[M]. 中国台北: 全华科技图书股份有限公司, 1988: 54-59.
- [3] 任殿胜. 砷化镓表面特性及紫外光激发下表面氧化反应研究[D]. 天津大学博士论文, 2003: 58-62.
- [4] 王吉昆, 何蔼平. 现代锗冶金[M]. 冶金工业出版社, 2005: 65-66.
- [5] 吴绪礼. 锗及其冶金[M]. 冶金工业出版社, 1987: 34-36.

(收稿日期: 2007-07-02)

#### 作者简介：

赵权(1976—), 男, 高级工程师, 主要从事半导体材料晶体加工工作。