

半导体 IC 清洗技术

李 仁

(中国电子科技集团公司第四十五研究所, 北京 101601)

摘要: 介绍了半导体 IC 制程中存在的各种污染物类型及其对 IC 制程的影响和各种污染物的去除方法, 并对湿法和干法清洗的特点及去除效果进行了分析比较。

关键词: 湿法清洗; RCA 清洗; 稀释化学法; IMEC 清洗法; 单晶片清洗; 干法清洗

中图分类号: TN305.97

文献标识码: B

文章编号: 1003-353X(2003)09-0044-04

Semi-conductor IC cleaning technology

LI Ren

(The 45th Research Institute, CETC, Beijing 101601, China)

Abstract: The primary introduction of the type and the impact of contamination in semi-conductor IC processing are given, and described the method of contamination removal, analyzed the feature of wet cleaning and dry cleaning, and the effect of contamination removal.

Key words: wet cleaning; RCA cleaning; diluted chemistry; IMEC cleaning; single wafer cleaning; dry cleaning

1 前言

半导体 IC 制程主要以 20 世纪 50 年代以后发明的四项基础工艺(离子注入、扩散、外延生长及光刻)为基础逐渐发展起来, 由于集成电路内各元件及连线相当微细, 因此制造过程中, 如果遭到尘粒、金属的污染, 很容易造成晶片内电路功能的损坏, 形成短路或断路等, 导致集成电路的失效以及影响几何特征的形成。因此在制作过程中除了要排除外界污染源外, 集成电路制造步骤如高温扩散、离子植入前等均需要进行湿法清洗或干法清洗工作。干、湿法清洗工作是在不破坏晶圆表面特性及电特性的前提下, 有效地使用化学溶液或气体清除残留在晶圆上之微尘、金属离子及有机物之杂质。

2 污染物杂质的分类

IC 制程中需要一些有机物和无机物参与完成, 另外, 制作过程总是在人的参与下在净化室中进行, 这样就不可避免的会产生各种环境对硅片污染的情况发生。

根据污染物发生的情况, 大致可将污染物分为颗粒、有机物、金属污染物及氧化物。

2.1 颗粒

颗粒主要是一些聚合物、光致抗蚀剂和蚀刻杂质等。通常颗粒粘附在硅表面, 影响下一工序几何特征的形成及电特性。根据颗粒与表面的粘附情况分析, 其粘附力虽然表现出多样化, 但主要是范德瓦尔斯吸引力, 所以对颗粒的去除方法主要以物理或化学的方法对颗粒进行底切, 逐渐减小颗粒与硅表面的接触面积, 最终将其去除。

2.2 有机物

有机物杂质在 IC 制程中以多种形式存在, 如人的皮肤油脂、净化室空气、机械油、硅树脂真空脂、光致抗蚀剂、清洗溶剂等。每种污染物对 IC 制程都有不同程度的影响, 通常在晶片表面形成有机物薄膜阻止清洗液到达晶片表面。因此有机物的去除常常在清洗工序的第一步进行。

2.3 金属污染物

IC电路制造过程中采用金属互连材料将各个独立的器件连接起来,首先采用光刻、蚀刻的方法在绝缘层上制作接触窗口,再利用蒸发、溅射或化学汽相沉积(CVD)形成金属互连膜,如Al-Si, Cu等,通过蚀刻产生互连线,然后对沉积介质层进行化学机械抛光(CMP)。这个过程对IC制程也是一个潜在的污染过程,在形成金属互连的同时,也产生各种金属污染。必须采取相应的措施去除金属污染物。

2.4 原生氧化物及化学氧化物

硅原子非常容易在含氧气及水的环境下氧化形成氧化层,称为原生氧化层。硅晶圆经过SC-1和SC-2溶液清洗后,由于双氧水的强氧化力,在晶圆表面上会生成一层化学氧化层。为了确保闸极氧化层的品质,此表面氧化层必须在晶圆清洗过后加以去除。另外,在IC制程中采用化学汽相沉积法(CVD)沉积的氮化硅、二氧化硅等氧化物也要在相应的清洗过程中有选择的去除。

3 清洗方法分类

3.1 湿法清洗

湿法清洗采用液体化学溶剂和DI水氧化、蚀刻和溶解晶片表面污染物、有机物及金属离子污染。通常采用的湿法清洗有RCA清洗法、稀释化学法、IMEC清洗法、单晶片清洗等。

3.1.1 RCA清洗法

最初,人们使用的清洗方法没有可依据的标准和系统化。1965年,RCA(美国无线电公司)研发了用于硅晶圆清洗的RCA清洗法,并将其应用于RCA元件制作上。该清洗法成为以后多种前后道清洗工艺流程的基础,以后大多数工厂中使用的清洗工艺基本是基于最初的RCA清洗法。

典型的RCA清洗见表1。

表1 RCA通用清洗方法

颗粒(聚合物、光致抗蚀剂 和蚀刻杂质)	有机物(粘附 污染物、光致抗 蚀剂及溶剂)	金属(蚀刻及 化学机械 抛光残渣)	原生氧化 物/化学 氧化物
APM	SPM	SPM	DHF
	APM	HPM	BHF
		DHF	

RCA清洗法依靠溶剂、酸、表面活性剂和水,在不破坏晶圆表面特征的情况下通过喷射、净化、氧化、蚀刻和溶解晶片表面污染物、有机物及金属离子污染。在每次使用化学品后都要在超纯水(UPW)中彻底清洗。以下是常用清洗液及作用。

(1) Ammonium hydroxide/hydrogen peroxide/DI water mixture (APM; $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ at 65~80)。APM通常称为SC1清洗液,其配方为: $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5\sim 1:2:7$,以氧化和微蚀刻来底切和去除表面颗粒;也可去除轻微有机污染物及部分金属化污染物。但硅氧化和蚀刻的同时会发生表面粗糙。

(2) Hydrochloric acid/hydrogen peroxide/DI water mixture (HPM; $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ at 65~80)。HPM通常称为SC-2清洗液,其配方为: $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:6\sim 1:2:8$,可溶解碱金属离子和铝、铁及镁之氢氧化物,另外盐酸中氯离子与残留金属离子发生络合反应形成易溶于水溶液的络合物,可从硅的底层去除金属污染物。

(3) Sulphuric acid(硫酸)/hydrogen peroxide(过氧化氢)/DI water(去离子水)混合物(SPM; $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ at 100~130)。SPM通常称为SC3清洗液,硫酸与水的体积比是1:3,是典型用于去除有机污染物的清洗液。硫酸可以使有机物脱水而碳化,而双氧水可将碳化产物氧化成一氧化碳或二氧化碳气体。

(4) Hydrofluoric acid(氢氟酸) or diluted hydrofluoric acid(稀释氢氟酸)(HF or DHF at 20~25)蚀刻。其配方为: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:2:10$,主要用于从特殊区域去除氧化物、蚀刻硅氧化物及硅氧化物,减少表面金属。稀释氢氟酸水溶液被用以去除原生氧化层及SC1和SC2溶液清洗后双氧水在晶圆表面上氧化生成的一层化学氧化层,在去除氧化层的同时,还在硅晶圆表面形成硅氢键,而呈现疏水性表面。

(5) Ultrapure water (UPW) 通常叫作DI水,UPW采用臭氧化的水稀释化学品以及化学清洗后晶片的冲洗液。

RCA清洗附加兆声能量后,可减少化学品及DI水的消耗量,缩短晶片在清洗液中的浸蚀时间,减轻湿法清洗的各向同性对积体电路特征的影响,增

制造技术

加清洗液使用寿命。

3.1.1.2 稀释化学法

在 RCA 清洗的基础上,对 SC1、SC2 混合物采用稀释化学法可以大量节约化学品及 DI 水的消耗量。并且 SC2 混合物中的 H_2O_2 可以完全去掉。稀释 APM SC2 混合物 (1:1:50) 可以有效地从晶片表面去除颗粒和碳氢化合物。强烈稀释 HPM 混合物 (1:1:60) 和稀释 HCl (1:100) 在清除金属时可以象标准 SC2 液体一样有效。采用稀释 HCL 溶液的另外一个优点是,在低 HCL 浓度下颗粒不会沉淀。因为 pH 值在 2~2.5 范围内硅与硅氧化物是等电位的, pH 值高于该点,硅片表面带有网状负电荷;低于该点,硅片表面带有网状正电荷。这样在 PH 值高于 2~2.5 时,溶液中的颗粒与硅表面带有相同的电荷,颗粒与硅表面之间形成静电屏蔽,硅片在溶液中浸蚀期间这种屏蔽可以阻止颗粒从溶液中沉积到硅表面上。但在 pH 值低于 2 时,硅片表面带正电荷,而颗粒带负电荷,这样一来就不会产生屏蔽效果,导致硅片在溶液中浸蚀时颗粒沉积到硅表面。有效控制 HCL 浓度可以阻止溶液中颗粒沉积到硅表面。

采用稀释 RCA 清洗法可使全部化学品消耗量减少于 86%。稀释 SC1、SC2 溶液及 HF 补充兆声搅动后,可降低槽中溶液使用温度 并优化了各种清洗步骤的时间,这样导致槽中溶液寿命加长,使化学品消耗量减少 80~90%。实验证明采用热的 UPW 代替凉的 UPW 可使 UPW 消耗量减少 75~80%。此外,多种稀释化学液由于低流速 / 或清洗时间的要求可大大节约冲洗用水。

3.1.1.3 IMEC清洗法

在湿法清洗中,为了减少化学品和 DI 水的消耗量,常采用 IMEC 清洗法,IMEC 清洗法过程如表 2。

第一步,去除有机污染物,生成一薄层化学氧化物以便有效去除颗粒。通常采用硫酸混合物,但出于环保方面的考虑而采用臭氧化的 DI 水,既减少了化学品和 DI 水的消耗量又避免了硫酸浴后较困难的冲洗步骤。用臭氧化的 DI 水完全彻底去除 HMDS (六甲基二硅胺烷) 比较困难,因为在室温下,臭氧可在溶液中高浓度溶解,但反应速度较慢,导致 HDMS 不能完全去除;较高温下,反应速度加快,但臭氧的溶解浓度较低,同样影响

表2 自动湿法槽中典型的 IMEC清洗法

第一步	H_2SO_4/O_3	90		5min
	三步快速冲洗 (QDR,热/冷)	60 /20		8min
改良的第一步	O_3 /DI 水		优化条件	
第二步	dHF (0.5%) /dHCL (0.5M)	22		2min
第三步	最后冲洗 O_3 /HCL (附加 兆声能量)	20		10min
干燥	干燥	20		8min
整体清洗时间				32min

HMDS 的清除效果。因此为了较好的去除有机物,必须使温度、浓度参数达到最优化。

第二步,去除氧化层,同时去除颗粒和金属氧化物。Cu, Ag 等金属离子存在于 HF 溶液时会沉积到 Si 表面。其沉积过程是一个电化学过程,在光照条件下,铜的表面沉积速度加快。通常采用 HF/HCL 混合物在去除氧化层和颗粒的同时抑制金属离子的沉积。添加氯化物可抑制光照的影响,但少量的氯化物离子由于在 Cu^{2+}/Cu^+ 反应中的催化作用增加了 Cu 的沉积,而大量的氯化物离子添加后形成可溶性的高亚铜氯化物合成体抑制铜离子沉积。优化的 HF/HCL 混合物可有效预防溶液中金属电镀,增长溶液使用时间。

第三步,在硅表面产生亲水性,以保证干燥时不产生干燥斑点或水印。通常采用稀释 HCL/ O_3 混合物,在低 pH 值下使硅表面产生亲水性,同时避免再发生金属污染,并且在最后冲洗过程中增加 HNO_3 的浓度可减少 Ca 表面污染。

IMEC 清洗法与 RCA 清洗法的比较见表 3。

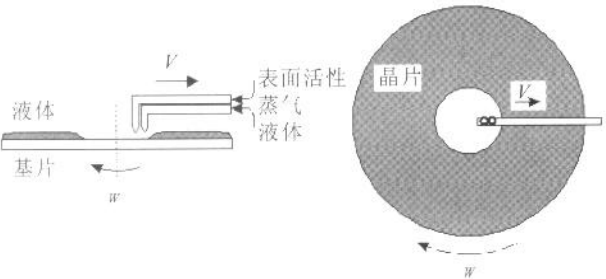
表 3 IMEC 清洗法与 RCA 清洗法

污染物	晶片上金属污染物/ $\times 10^{10}$ atoms/cm ²			
	Ca	Fe	Cu	Zn
污染物最初浓度	154.4	5.6	4.4	1.8
改良的 RCA 清洗后	<0.26	0.2	0.4	0.2
IMEC 清洗后	<0.26	0.1	<0.07	0.08

从表中可以看出 IMEC 清洗法可达到很低的金属污染,并以其低化学品消耗及无印迹的优势获得较好的成本效率。

3.1.4 单晶片清洗

大直径晶片的清洗采用上述方法不好保证其清洗过程的完成,通常采用单晶片清洗法,如下图所示,其清洗过程是在室温下重复利用DI-O₃/DHF清洗液,臭氧化的DI水(DI-O₃)产生氧化硅,稀



单片清洗示意图

释的HF 蚀刻氧化硅,同时清除颗粒和金属污染物。根据蚀刻和氧化的要求采用较短的喷淋时间就可获得好的清洗效果,不会发生交叉污染。最后冲

洗不是采用DI水就是采用臭氧化DI水。为了避免水渍,采用浓缩大量氮气的异丙基乙醇(IPA)进行干燥处理。单晶片清洗具有或者比改良的RCA清洗更好的清洗效果,清洗过程中通过采用DI水及HF的再循环利用,降低化学品的消耗量,提高晶片成本效益。

3.2 干法清洗

干法清洗采用气相化学法去除晶片表面污染物。气相化学法主要有热氧化法和等离子清洗法等,清洗过程就是将热化学气体或等离子态反应气体导入反应室,反应气体与晶片表面发生化学反应生成易挥发性反应产物被真空抽去。各种污染物的去除措施分别列于表4。在CI包容环境中退火是一种典型的热氧化过程,在氧化炉中进行,氩(Ar)溅射通常在溅射淀积前现场进行。

表4 通用干法清洗方法

颗粒	有机物	金属	原生氧化物/化学氧化物
· 低温气雾剂 Ar/N ₂ · 激光 · CO ₂ 雪	· O ₂ 退火 · 臭氧 · 紫外线/臭氧 紫外线/O ₂ · 细微等离子 O ₂	· CI 基化学法退火 · NO/HCl/N ₂ 退火 · 紫外线/Cl ₂ 紫外线/SiCl ₄ 紫外线/HCl	· Ar 喷溅 · H ₂ 退火 · 细微等离子H ₂ · 细微等离子NF ₃ /H ₂ · AHF/H ₂ O · AHF/酒精溶液 · UV/F ₂ /H ₂

等离子清洗采用激光、微波、热电离等措施将无机气体激发到等离子态活性粒子,活性粒子与表面分子反应生成产物分子,产物分子进一步解析形成气相残余物脱离表面。

干法清洗的优点在于清洗后无废液,可有选择性的进行局部处理。另外,干法清洗蚀刻的各向异性有利于细线条和几何特征的形成。但气相化学法无法有选择性的只与表面金属污染物反应,都不可避免的与硅表面发生反应。各种挥发性金属混合物蒸发压力不同,在低温下各种金属挥发性不同,所以在一定的温度、时间条件下,不能将所有金属污染物完全去除,因此干法清洗不能完全取代湿法清洗。实验表明,气相化学法可按要求的标准减少的金属化污染物有铁、铜、铝、锌、镍等,另外,钙在低温下采用基于CL离子的化学法也可有效挥发。工艺过

程中通常采用干、湿法相结合的清洗方式。

4 总结

半导体IC清洗是IC制程中重复次数最多的工序,清洗效果的好坏较大程度的影响芯片制程及积体电路特性等质量问题。清洗液使用的各种化学品处理不当就会严重污染环境,清洗次数繁多消耗大量的化学品和DI水。稀释化学法、IMEC清洗法、干法清洗及干湿结合的清洗方法等,可以减少或完全取代部分化学品的消耗,减少DI水消耗量。面对刻线更细、集成度更高的IC制程,人们还在研究更有效的清洗方案,如兆声能量在清洗液中的有效匹配对亚微细颗粒的去除能力等。在更高精度的IC制程中半导体IC清洗将会面对更大的挑战。