

# 新型半导体清洗剂的清洗工艺<sup>\*</sup>

曹宝成 于新好 马洪磊

(山东大学光电材料与器件研究所, 济南 250100)

**摘要:** 报道了利用红外吸收谱、X 射线光电子谱和表面张力测试仪对新型半导体清洗工艺进行研究的结果. 采用 DGQ 系列清洗剂清洗硅片时, 首先需用 HF 稀溶液浸泡硅片, 以利于将包埋于氧化层内的金属和有机污染物去除; 溶液的配比浓度由临界胶束浓度和硅片表面的污染程度确定, 要确保清洗过程中溶液内部有足够的胶束存在, 一般 DGQ-1、DGQ-2 的配比浓度在 90% 到 98% 之间; 当温度接近表面活性剂溶液的浊点温度时, 增溶能力最强, 因而清洗液的温度定在 60℃.

**关键词:** 红外吸收谱; X 射线光电子谱; 清洗工艺

**PACC:** 0520F; 7960

**中图分类号:** TN305.97

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2002)07-0777-05

## 1 引言

目前世界各国在半导体器件生产中普遍采用的是 Kern 于 1970 年发明的 RCA 标准清洗方法<sup>[1]</sup>. 许多研究人员对 RCA 标准清洗方法进行了大量研究和改进. 自 90 年代初期, 人们开始致力于新型清洗工艺和清洗剂的研究以取代 RCA 清洗技术. 1996 年 Cady 和 Varadarajan<sup>[2]</sup>提出了采用四甲基氢氧化氨 $[N(CH_3)_4OH]$ 与羧酸盐缓冲剂配置的碱性水溶液喷雾清洗法; 1997 年 Jeon 和 Raghavan<sup>[3,4]</sup>提出了利用兆声波激发臭氧水对硅片进行清洗; 1998 年 Bakker<sup>[5]</sup>等人提出了用水和水/CO<sub>2</sub> 混合溶液在高温、高压下的清洗等等. 1995 年山东大学光电材料与器件研究所研制成功了含表面活性剂的新型半导体清洗剂和与之配套的新型 DZ 系列清洗工艺<sup>[6]</sup>, 它有 DZ-1、DZ-2 两种型号, DZ-1 主要用于去除硅片表面的有机杂质, 如油污和石蜡等; DZ-2 主要用于去除重金属离子或原子沾污, 使用时稀释 19 倍, 用超声波进行清洗. 该清洗技术的清洗效果与 RCA 清洗技术相当, 目前已在半导体分立器件中得到了应用. 近几年, 我们大大提高了 DZ 系列清洗剂的纯

度, 并降低了溶液中的颗粒度, 研制出符合超大规模集成电路清洗要求的 DGQ 系列清洗剂, 把它的清洗效果与标准 RCA 清洗技术进行了比较, 结果表明含表面活性剂水溶液的新型半导体清洗技术在去除有机物和金属杂质离子方面相当于标准 RCA 清洗工艺<sup>[7]</sup>, 其清洗的硅片, 表面平整度高, 明显优于标准 RCA 清洗技术<sup>[8]</sup>, 而且新型清洗剂具有无毒、无腐蚀性、对人体无危害、对环境无污染、工艺简单、操作方便等优点. 在应用过程中, 许多人对 HF 稀溶液在 DGQ 系列清洗工艺中的作用、清洗剂浓度的选取、新型半导体清洗工艺的冲水方式、温度的选择等系列问题存有疑问. 在此, 我们报道了利用红外吸收谱、X 射线光电子谱和表面张力测试仪等设备对新型半导体清洗工艺研究的结果.

## 2 实验结果和讨论

为使新型半导体清洗工艺对硅片的清洗达到令人满意的效果, 除了对清洗剂本身所用的各种表面活性剂和助剂进行研究外, 还须对与之配套的清洗工艺进行研究.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60176032)

曹宝成 男, 1945 年出生, 教授, 主要从事半导体清洗技术研究.

万方数据

2001-09-27 收到, 2001-11-28 定稿

## 2.1 HF 稀溶液在 DGQ 系列清洗工艺中的作用

为了确定 HF 稀溶液在 DGQ 系列清洗工艺中的作用,将 50mm 的圆硅片分 2 组分别按照表 1 中的方法清洗.

表 1 硅片不同的清洗方法	
Table 1 Different cleaning methods for silicon wafers	
片号	清洗方法
1	HF : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 泡 25s, 常温高纯水冲 5min→60℃ 的 DGQ-1 溶液超声清洗 10min→热高纯水冲 3min→60℃ 的 DGQ-2 溶液超声清洗 10min→热高纯水冲 5min→冷高纯水冲 10min→烘干.
2	60℃ 的 DGQ-1 溶液超声清洗 10min→热高纯水冲 3min→60℃ 的 DGQ-2 溶液超声清洗 10min→热高纯水冲 5min→冷高纯水冲 10min→烘干.

将按照上述两种方法清洗好的硅片用傅里叶变换红外吸收光谱仪测量它们的红外(透过)吸收,如图 1 所示.从图 1 中可以看出,谱线中有两个明显的吸收峰,在  $609\text{cm}^{-1}$  处的峰是硅衬底吸收峰,  $1108\text{cm}^{-1}$  处的吸收是不同价态硅氧化物的复合吸收<sup>[9]</sup>,其中的尖峰是由 +2 价态硅氧化物吸收产生的.由图 1 的曲线 b 可以看出,DGQ 系列清洗剂的

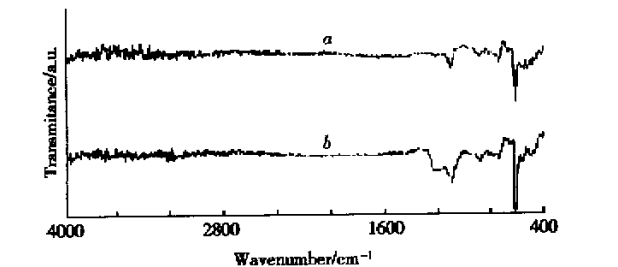


图 1 不同清洗工艺清洗后的硅片红外透过谱 a:HF 酸漂,新型清洗剂洗; b:新型清洗剂洗

Fig. 1 Infrared absorption spectra of silicon wafers after different cleaning technique a:HF rinse, washing by the new technique; b: washing by the new technique

清洗,在没有 HF 稀溶液浸泡的情况下,  $1108\text{cm}^{-1}$  处的吸收存在不同价态硅氧化物的复合吸收,这表明清洗后的硅片表面依然有一层不同价态硅氧化物存在.由图 1 的曲线 a 可以看出,用 HF 稀溶液浸泡后清洗的硅片,复合吸收变成仅有二氧化硅的吸收,表明 DGQ-1、DGQ-2 清洗剂对硅片表面的硅氧化膜没有去除作用.因此,采用 DGQ 系列清洗剂清洗硅片时,首先需用 HF 稀溶液浸泡硅片,将硅片表面

的自然氧化膜去掉,以利于去除包埋于氧化层内的金属和有机污染物.

## 2.2 使用条件下清洗剂浓度的选取

从清洗机理中知道,只有当表面活性剂在水中的量达到临界胶束浓度之上,溶液中有胶束存在时,它的清洗作用最大.表面活性剂的临界胶束浓度随表面活性剂的不同而各有差异,其测量方法也是多种多样的,常用的方法有电导法、表面张力法、染料法.图 2 给出了表面张力法测得的新型超大规模集成电路清洗剂 DGQ-1 和 DGQ-2 中复合表面活性剂的表面张力与其浓度的关系曲线,曲线拐点对应的浓度就是表面活性剂的临界胶束浓度.图 2(a)给出了 DGQ-1 中表面活性剂的临界胶束浓度为  $54.98\text{mg/L}$ ,图 2(b)给出了 DGQ-2 中表面活性剂

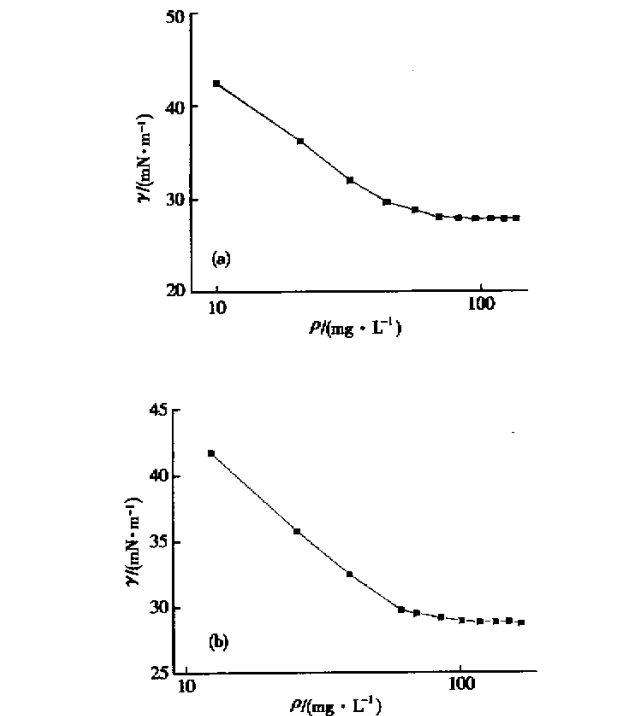


图 2 新型清洗剂中表面活性剂水溶液的表面张力与浓度的关系曲线 (a)DGQ-1 清洗剂; (b)DGQ-2 清洗剂

Fig. 2 Relationship between surface tension and concentration in containing surfactant solution using the new cleaning technique (a) DGQ-1 cleaning detergent; (b) DGQ-2 cleaning detergent

的临界胶束浓度为 63.74mg/L,两者的临界胶束浓度都很低. 换算成 DGQ-1 和 DGQ-2 清洗剂原液的临界胶束浓度分别是 183.6mg/L 和 172mg/L. 清洗硅片时,溶液的配比浓度要根据临界胶束浓度和硅片表面的污染程度来确定,既要确保清洗过程中溶液内部有足够的胶束存在,同时又不至于过多地浪费清洗剂,一般 DGQ-1、DGQ-2 的配比浓度在 90%到 98%之间即可.

### 2.3 使用条件下清洗液的温度

在硅片的清洗过程中,清洗液的温度是一个关键因素. 合适的清洗温度能够加快油污的去除,得到最佳的清洗效果. 当硅片浸到清洗液中,硅片上的油污产生膨胀,油污内部以及油污与硅片之间的作用力减弱. 温度越高,油污膨胀越大,这种作用力就越弱,表面活性剂分子越容易将油污撬离硅片表面. 同时,温度的变化可导致胶束本身性质和被增溶物在胶束中溶解情况发生变化. 聚氧乙烯型表面活性剂的聚氧乙烯链  $(CH_2CH_2O)_n$  在水中产生水合作用,与水分子中的氢形成氢键,如图 3 所示. 温度升高,氢键减弱,有的甚至断裂,水合作用减小,胶束易于形成,胶束的聚集数亦显著地增加,对油脂等污染物的增溶量增大<sup>[10]</sup>,这种情况有利于硅片的清洗. 当温度升高到 65℃左右时,聚氧乙烯链  $(CH_2CH_2O)_n$  加速脱水并产生卷缩,使胶束起增溶的空间减小,增溶能力下降,清洗液由透明变成乳浊液,这一温度被称做溶液的浊点温度. 只有温度接近表面活性剂溶液的浊点温度时,增溶能力最强,因而清洗液的温度定在 60℃比较合理.

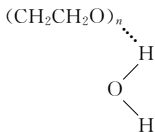


图 3 聚氧乙烯链水合作用(氢键)

Fig. 3 Hydration of polyoxyacethylene chain

### 2.4 硅片的冲水方式

硅片经 DGQ-1 和 DGQ-2 溶液超声清洗后的冲水过程,看起来是一个很简单的问题,其实则不然. 在同样的冲水时间内,不同的冲水方式得到硅片表面的有机残留量是不同的.

取 4 组 0.5mm×0.9mm 的硅片,分别按表 2 中的方法清洗,从每组清洗过的片子中任取一片,用 X

射线光电子能谱进行分析,能谱图如图 4~7 所示.

表 2 硅片的清洗工艺

Table 2 Cleaning technique of silicon wafers

片组	清 洗 工 艺	
1	HF : H <sub>2</sub> O = 1 : 1 泡 25s, 常 温 DI 水 冲 5min;	常 温 DI 水 冲 20min, 红 外 灯 烘 干.
2	60℃、5%的 DGQ-1 溶液超声清洗 10min, 50℃ DI 水 冲 2min;	50℃ 的 DI 水 冲 20min, 红 外 灯 烘 干.
3	60℃、5%的 DGQ-2 溶液超声清洗 10min.	50℃ 的 DI 水 冲 10min, 常 温 DI 水 冲 10min, 红 外 灯 烘 干.
4		50℃ DI 水 超 声 2min, 50℃ DI 水 冲 1min, 50℃ DI 水 超 声 2min, 50℃ DI 水 冲 5min, 常 温 DI 水 冲 10min, 烘 干.

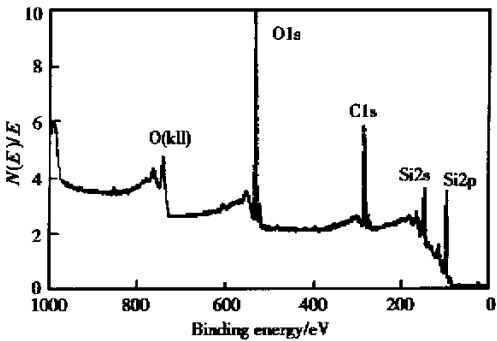


图 4 新型清洗剂超声清洗,室温去离子水冲 20min 后硅片的 X 射线光电子谱

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Si after cleaning in ultrasonic using the new technique, rinsing in deionized water at room temperature for 20min

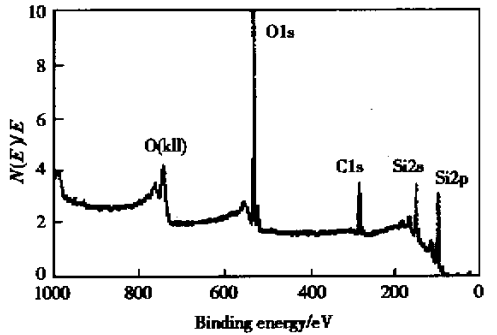


图 5 新型清洗剂超声清洗,50℃去离子水冲 20min 后硅片的 X 射线光电子谱

Fig. 5 X-ray photoelectron spectra of Si after cleaning in ultrasonic using the new technique, rinsing in deionized water at 50℃ for 20min

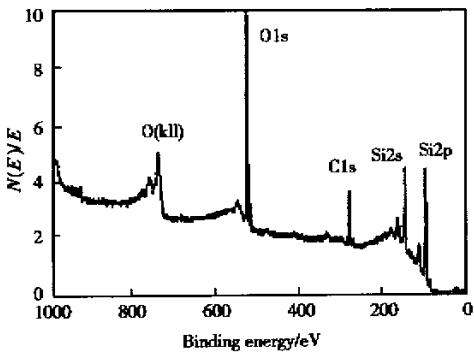


图6 新型清洗剂超声清洗,50℃去离子水冲10min,室温去离子水冲10min后硅片的X射线光电子谱

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra of Si after cleaning in ultrasonic using the new technique, rinsing in deionized water at 50 °C for 10min, rinsing in deionized water at room temperature for 10min

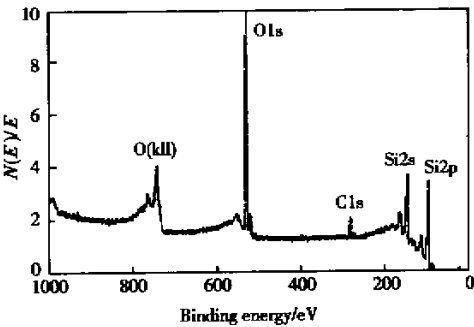


图7 新型清洗剂超声清洗,50℃去离子水超声2min,50℃去离子水冲5min,室温去离子水冲10min后硅片的X射线光电子谱

Fig. 7 X-ray photoelectron spectra of Si after cleaning in ultrasonic using the new technique, ultrasonic in deionized water at 50 °C for 2min, rinsing in deionized water at 50 °C for 5min, then at room temperature for 10min

图4~7分别给出了经上述不同的清洗工艺清洗后的硅片的X射线光电子谱的全扫描图,谱图中的各主峰都是与相应的离子态相对应的。由这4幅图可以清楚地看到,不管采取那一种工艺清洗的硅片,其表面的电子结构基本相同。经清洗后的硅片表面主要是由硅、氧、碳三种元素组成的,其中结合能532.84eV处的峰是二氧化硅中氧的特征峰;结合能99.45eV处的峰是单晶硅的特征峰;结合能

285.0eV处的峰是碳的特征峰,这是由表面上的有机污染造成的<sup>[11]</sup>。

由图中可以看到,在它们类似的结构下面还存在着某些差异。对应同一元素的特征峰,不同的冲水方式,其峰的高度不同,说明了各元素在其中占的比例不同。表3列出了按表2中给出的4种清洗工艺清洗硅片的各XPS特征峰对应元素在其中占的比例。从表3可以看到,采用表面活性剂水溶液清洗的硅片,常温去离子水冲洗20min硅片表面的碳占41.37%,50℃的去离子水冲洗20min硅片表面碳占30.96%,热、冷去离子水冲洗20min碳占25.33%,而采用超声加热、冷去离子水冲洗20min硅片表面碳仅占16.16%。由此可见,以用50℃的热去离子水超声2min两遍,50℃的热去离子水冲5min,常温去离子水冲10min的冲水方式效果最佳。这说明热、冷去离子水加超声冲洗有利于有机物的去除,这是由于附着在硅片表面上的表面活性剂分子和被乳化了的油脂等,在超声波的空化作用下被拉离硅片表面进入水中,同时,热水也加快了硅片表面上的附着物向去离子水中的扩散。

表3 硅片表面各元素所占的比例 %

Table 3 Elements on wafer surface and its ratio

清洗方法 浓度 元素	表面活性剂水溶液			
	常温 水冲 20min	50℃ 水冲 20min	50℃水冲 10min,常温 水冲10min	50℃水超声2min两 遍,50℃水冲5min, 常温水冲10min
Si2p	26.25	32.45	36.74	45.45
C1s	41.37	30.96	25.33	16.16
O1s	32.28	36.59	37.93	38.39

2.5 DGQ系列清洗剂的最佳工艺流程

DGQ系列清洗剂清洗工艺的最佳工艺流程如图8所示。

3 结论

采用DGQ系列清洗剂清洗硅片时,首先需用HF稀溶液浸泡硅片,将硅片表面的自然氧化膜去掉,以利于将包埋于氧化层内的金属和有机污染物去除。溶液的配比浓度由临界胶束浓度和硅片表面的污染程度确定,既要确保清洗过程中溶液内部有足够的胶束存在,同时又不至于过多地浪费清洗剂,一般DGQ-1、DGQ-2的配比浓度在90%到98%之间即可。只有温度接近表面活性剂溶液的浊点温度

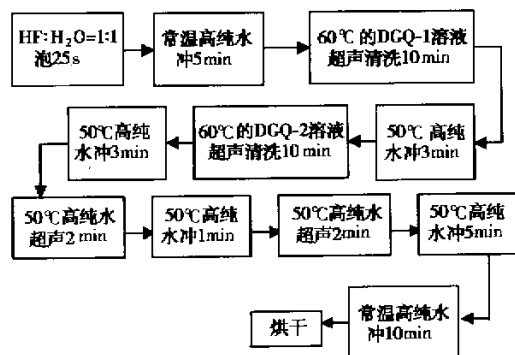


图8 DGQ系列清洗剂清洗工艺的最佳流程

Fig. 8 Best flow of cleaning technology for DGQ serial detergents

时,增溶能力最强,因而清洗液的温度定在60℃时比较合理。

## 参考文献

- [1] Kern W. Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. New Jersey: Noyes Publication, 1993
- [2] Cady W A, Varadarajan M. J Electrochem Soc, 1996, 143(6): 2064
- [3] Joong S, Raghavan S. J Electrochem Soc, 1995, 142(2): 892

- [4] Ojima S, Kubo K, Toda M. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1482
- [5] Bakker L G. J Electrochem Soc, 1998, 145(1): 284
- [6] Cao Baocheng, Ma Honglei, Luo Shengxu, et al. A new-type electronic cleaning technique for cleaning effect of the semiconductor surface. Chinese Journal of Shandong University, 1995, 30(2): 174 (in Chinese) [曹宝成, 马洪磊, 罗升旭, 等. 新型电子清洗工艺对半导体表面的清洗效果. 山东大学学报, 1995, 30(2): 174]
- [7] Cao Baocheng, Yu Xinhao, Ma Honglei, et al. Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka, Japan, September, 2000
- [8] Cao Baocheng, Yu Xinhao, Ma Honglei, et al. Study of silicon wafer cleaning effects using clean solutions containing surfactants and chelates. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(9): 1226 (in Chinese) [曹宝成, 于新好, 马洪磊, 等. 用含表面活性剂和螯合剂的清洗液清洗硅片的研究. 半导体学报, 2001, 22(9): 1226]
- [9] Nemen R C, Willis J B. J Phys Chem Solids, 1965, 26: 273
- [10] Liu Cheng, et al. Total application on surfactants. Beijing: Publishing House of Beijing Industry University, 1992 [刘程, 等编. 表面活性剂应用大全. 北京: 北京工业大学出版社, 1992]
- [11] Wang Jianqi. Extended discuss on electronics energy spectra. Beijing: Publishing House on National Defence Industry, 1992: 522 (in Chinese) [王建祺. 电子能谱学引论. 北京: 国防工业出版社, 1992: 522]

## New Cleaning Technique of Semiconductor Detergent<sup>\*</sup>

Cao Baocheng, Yu Xinhao and Ma Honglei

(Institute of Optoelectronic Materials & Devices, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

**Abstract:** A new type technique of semiconductor cleaning is studied via infrared absorption spectra, X-ray photoelectron spectra and surface tension detector. When the DGQ serial detergents are used to clean the silicon wafers, firstly, the silicon wafers are sopped in the dilute HF solution in order to get rid of the metallic and organic contamination that is embedded in the oxidation layer of the wafer. The concentration of the detergent is determined by the critical micelle concentration. Sufficient micelle must be present in the solution during the cleaning and the concentration of DGQ-1 and DGQ-2 must be between 90% and 98%. Only when the temperature is around the turbid point temperature has the detergent solution the greatest dissolving ability, therefore, the operating temperature of the detergent is 60℃.

**Key words:** infrared absorption spectra; X-ray photoelectron spectra; cleaning technology

**PACC:** 0520F; 7960

**Article ID:** 0253-4177(2002)07-0777-05

<sup>\*</sup> Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60176032)

Cao Baocheng, male, was born in 1945, professor. He is engaged in the research on cleaning technique of semiconductor.

Received 27 September 2001, revised manuscript received 28 November 2001

# 新型半导体清洗剂的清洗工艺

作者: 曹宝成, 于新好, 马洪磊  
作者单位: 山东大学光电材料与器件研究所, 济南, 250100  
刊名: 半导体学报 ISTIC EI PKU  
英文刊名: CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS  
年, 卷(期): 2002, 23 (7)  
被引用次数: 4次

## 参考文献(11条)

1. Kern W [Handbook of semiconductor wafer cleaning technology](#) 1993
2. Cady W A, Varadarajan M [查看详情](#) 1996(06)
3. Joong S, Raghavan S [查看详情](#) 1995(02)
4. Ojima S, Kubo K, Toda M [查看详情](#) 1997(04)
5. Bakker L G [查看详情](#) 1998(01)
6. 曹宝成, 马洪磊, 罗升旭 新型电子清洗工艺对半导体表面的清洗效果 1995(02)
7. Cao Baocheng, Yu Xinhao, Ma Honglei [Proceedings of the 25th International Conference on the Physics of Semiconductors](#) 2000
8. 曹宝成, 于新好, 马洪磊 用含表面活性剂和螯合剂的清洗液清洗硅片的研究[期刊论文]-[半导体学报](#) 2001(09)
9. Nemen R C, Willis J B [查看详情](#) 1965
10. 刘程 表面活性剂应用大全 1992
11. 王建祺 电子能谱学引论 1992

## 引证文献(4条)

1. 赵权 太阳能电池用Ge抛光片清洗技术的研究进展[期刊论文]-[半导体技术](#) 2009(9)
2. 韩恩山, 王焕志, 常亮, 胡建修 微电子工业中清洗工艺的研究进展[期刊论文]-[微电子学](#) 2006(2)
3. 张远祥, 刘玉岭, 袁育杰 微电子工艺中硅衬底的清洗技术[期刊论文]-[清洗世界](#) 2006(2)
4. 刘建强, 李玉香, 肖洪地, 刘万里, 曹宝成, 马洪磊 精密金属零件非ODS清洗技术研究[期刊论文]-[山东大学学报\(理学版\)](#) 2004(3)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_bdtxb200207021.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_bdtxb200207021.aspx)