

降低硅片表面微粗糙度的预氧化清洗工艺*

库黎明^{1,†} 王 敬² 周旗钢¹

(1 北京有色金属研究总院, 北京 100088)
(2 清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

摘要: 利用原子力显微镜研究了预氧化清洗工艺对清洗后的硅片表面微粗糙的影响, 并通过建立表面氧化过程的分子模型和氧化层模型来进行相应的机理分析. 结果表明, 硅片表面在含有氧化剂 H_2O_2 的溶液中生成一层氧化层后, 能基本消除 OH^- 对硅片表面的各向异性腐蚀, 清洗后的表面微粗糙度比清洗前小, 并且随 SC-1 清洗过程中 NH_4OH 浓度的增大而减小.

关键词: 预氧化; 氧化层; 各向异性腐蚀; 微粗糙度

PACC: 8160C; 7960; 6865

中图分类号: TN305. 97

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)07-1331-04

1 引言

自 1970 年 Kern 和 Puotein 发明 RCA 标准清洗工艺以来, 该工艺逐渐成为了集成电路用硅片制造过程中的主要清洗工艺, 它包括两步清洗: SC-1 (一号清洗液: $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$) 和 SC-2 (二号清洗液: $HCl/H_2O_2/H_2O$)^[1]. 在碱性 NH_4OH 溶液中, 硅片表面和颗粒的表面势同为负, 非常有利于颗粒的去除^[2]. 但是碱性 NH_4OH 溶液对硅单晶进行强烈的各向异性腐蚀, 使硅片表面微粗糙度增加^[3]. 随着栅氧化层不断地减薄, 表面微粗糙度会导致氧化层厚度不均匀, 从而会影响栅氧化层的完整性^[4~6].

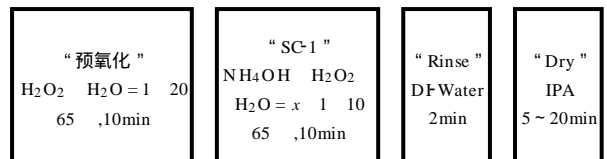
为了降低碱性清洗液对表面微粗糙度的影响, 近年来许多研究人员采用降低 SC-1 清洗过程中 NH_4OH 浓度的方法, 将浓度由 15% 降到 0.05% 甚至更低. 稀释后的清洗液对表面的腐蚀速度大大降低, 从而可以减小表面粗糙化程度^[7]. NH_4OH 浓度降到很低的水平时能减少硅片表面的腐蚀速度, 但是碱性溶液还是对表面进行了不同程度的各向异性腐蚀, 不能完全避免硅片表面的粗糙化. 另外, 降低 SC-1 中 NH_4OH 浓度的同时会使表面势趋向正, 从而影响了颗粒的去除效率. 因此, 为了减少碱性溶液对硅片表面的各向异性腐蚀而使用稀释的清洗液时, 必须找到微粗糙度和颗粒去除效率之间的平衡点. 本文利用预氧化的清洗方法, 即在 RCA 清洗前使硅片表面预氧化一层氧化层形成钝化膜, 来降低

硅片表面在碱性 NH_4OH 溶液中腐蚀的各向异性, 从而达到降低硅片表面微粗糙度的目的.

2 实验与结果

2.1 实验

本实验使用的硅片是直拉法生产的 p(100)、电阻率为 $15 \sim 25 \Omega \cdot cm$ 的 150mm 硅抛光片, 在德国 Steag 公司生产的清洗机上进行清洗. 清洗过程的工艺流程如下:



在第二步中, 双氧水与去离子水的比例不变, 改变 NH_4OH 浓度, 考察硅片表面预氧化后在一号清洗液中微粗糙度随 NH_4OH 浓度的变化. 表面微粗糙度的测量是在 DI 公司生产的 Dimension 3100 上进行, 使用硅针尖、Tapping 模式. 微粗糙度值用均方根 RMS (root mean square) 表示.

2.2 结果

先使硅片在 H_2O_2 溶液中氧化 10min, 然后经过一号清洗液清洗. 改变 SC-1 (NH_4OH H_2O_2 H_2O) 中 NH_4OH 的浓度, RMS 与 NH_4OH 的浓度

* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2002AA3Z1110)

† 通信作者. Email: cookiefile @126.com

2005-08-27 收到, 2005-11-10 定稿

变化关系曲线如图 1 所示. 在经过氧化与清洗后, RMS 比氧化前的原始表面小, 并且随 NH_4OH 的浓度升高而降低, 之后在一定浓度范围内 RMS 值基本不变. 当 NH_4OH 的浓度增加到很大时表面 RMS 值开始上升, 变化趋势与使用传统 RCA 工艺清洗时的情况完全相反(见插图^[8]).

图 2 为初始硅片及经预氧化后在配比为 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ 的清洗液中清洗后的表面形貌图. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 范围内微粗糙度分别是 0.304 和 0.23nm , 表面微粗糙度不但没有增加, 反而下降了 0.074nm . 从图上可以看出, 清洗后的表面尖状凸起的幅度比清洗前要小.

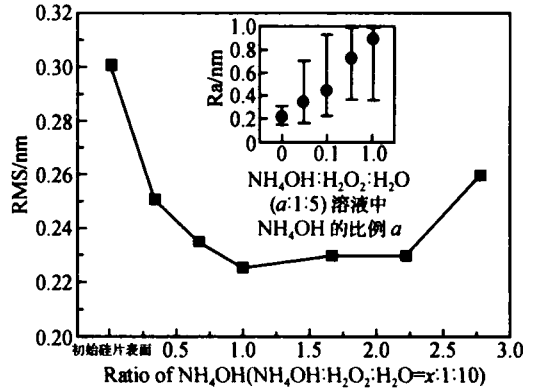


图 1 经过 H_2O_2 氧化后在 SC-1 中 RMS 随 NH_4OH 浓度变化曲线

Fig. 1 RMS value as a function of NH_4OH concentration in SC-1 solution after oxide by H_2O_2

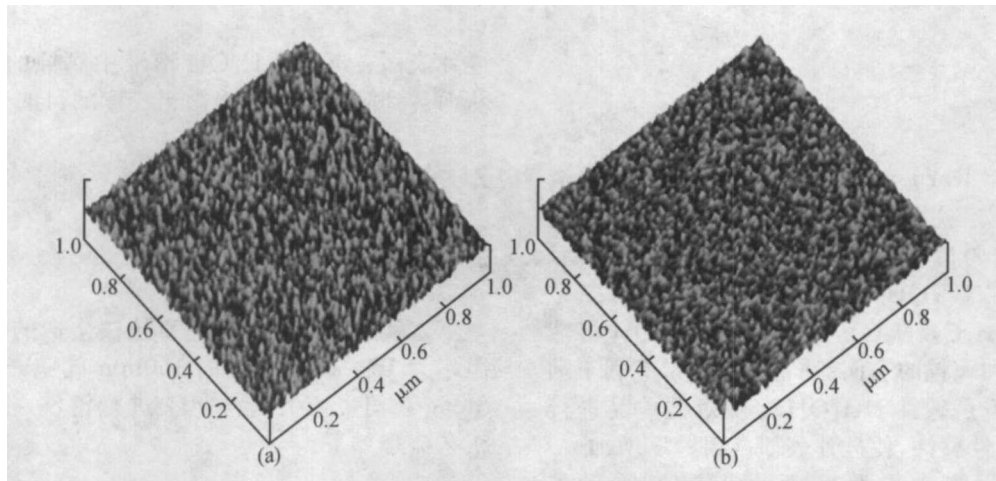


图 2 清洗前(a)与经预氧化清洗工艺清洗后(b)的表面形貌图

Fig. 2 Surface morphology of silicon wafer (a) Original; (b) After pre-oxidation cleaning

3 讨论

3.1 氧化层的形成及钝化作用

在碱性溶液中, OH^- 对 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的攻击是各向异性的. 有关各向异性腐蚀的研究表明, 在碱性溶液中硅的反应有着复杂的机理, 但最有说服力的是背面键强度理论, 即(100)面的原子只有两个键与基体晶格相连, 而(111)有三个. 背面键的数目是不同晶面具有不同反应活性的主要原因^[9~11]. 在 SC-1 清洗过程中, 硅片表面在 H_2O_2 的氧化作用下生成一层氧化层, 然后在 NH_4OH 与 H_2O 的共同作用下溶解, 使颗粒脱离表面进入清洗液中, 即 Lift-off 效应^[12]. 当 NH_4OH 与 H_2O 对硅片表面的腐蚀速度较氧化速度快时, 硅单晶及其氧化层在碱性溶液中是不稳定的, 会使 OH^- 对硅单晶表面进行直接的各

向异性腐蚀^[11]. 在碱性溶液中的各向异性腐蚀是在无氧化层的裸露硅表面上进行的, 要消除表面的各向异性腐蚀, 就必须屏蔽不同取向的晶格差异.

Kobayashi 等人研究了腐蚀速率与化学液组成之间的关系^[13], 结果表明, 腐蚀速率随着 NH_4OH 浓度的升高而增大, 但是随着 H_2O_2 浓度的增加而下降. 在没有 H_2O_2 的 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$ 的溶液中, 硅片被强烈地腐蚀, 表面呈现宏观上的粗糙化, 而加入少量的 H_2O_2 后表面微粗糙度急剧降低^[14], 这说明生成的表面氧化层起到非常重要的作用. 尽管在碱性溶液中硅片表面具体的反应过程还不是非常清楚, 但一致认为, 硅片表面的一层氧化层在清洗过程中起到钝化作用, 从而降低碱性溶液对单晶硅表面直接地进行各向异性腐蚀.

化学机械抛光过后的硅片表面以氢为终端, 形成疏水层, 对于(100)表面, 主要是以二氢为终端^[15]. 通过高分辨率电子能量损失谱仪

(HREELS)^[16]和傅里叶红外衰减全反射谱仪 (FT-IR-ATR)^[17]对硅片表面的分析表明,在含有氧化剂的溶液中表面氢终端被氧化成—OH 终端,形成亲水表面.在 FTIR-ATR 谱中大约在 1225cm⁻¹ 有很强的 Si—O—Si 峰.当氧化剂的浓度增大时氧化速度增大, Si—O—Si 峰更强.

通过 HREELS 和 FTIR-ATR 对硅片表面的分析,可以知道在氧化环境中氧化后的表面以—OH 为终端,并有大量的 Si—O—Si 桥氧键.由此我们提出在 H₂O₂ 溶液中的硅片表面反应模型:(1)硅表面的氢终端在强氧化剂 H₂O₂ 和 HO₂ 的作用下被氧化为—OH 终端,形成亲水表面.由于硅和氧的电负性相差较大,与之相连的 Si—Si 键极化;(2)在 H₂O₂ 分子中因含有一个过氧键—O—O—而非非常不稳定,易分解出 O₂ 溶入水中,溶液中溶入氧后, O₂ (O) 很容易进入 Si—Si 键生成 Si—O—Si 桥氧结构;(3)表面硅原子层生成桥氧键后, O₂ (O) 开始进入与桥氧相连的 Si—Si 键,从而在硅表面一层一层地生成桥氧结构,逐渐向内部氧化.氧化过程可以由图 3 来表示.在 H₂O₂ 溶液中,含有大量的 O₂ (O), 生成桥氧键的速度非常快,并且氧化层的结构保持不变^[18].随着氧化时间的延长,表面氧化层厚度增加,但达到一定厚度后几乎不变.

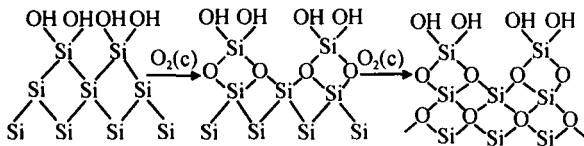


图 3 硅(100)表面氧化反应过程的分子模型

Fig.3 Oxidation reaction model of Si(100) surface in H₂O₂ solution

根据背面键强度理论,没有氧化层时 OH⁻ 对 Si—Si 键的直接攻击过程中,键的断裂是各向异性的,即(111)表面键的强度比(100)面大,OH⁻ 对(111)面的 Si—Si 键的攻击较慢,因此表面会出现(111)面小平面^[14],从而引起了表面的粗糙化.当形成 Si—O—Si 键后,硅与氧的电负性相差很大,与 Si—O 相连接的背面键强烈极化,减少了因背面键数目的不同而导致键强度的不同,屏蔽了不同取向的表面晶格差异,从而导致各向同性腐蚀,生成 Si(OH)₄ 或包括桥氧键的硅氧化物.

3.2 微粗糙度降低的机理分析

从图 1 可以看出,在经过氧化与清洗后, RMS 值均比氧化前的原始表面小,并且随着 NH₄OH 浓度的升高而降低,与没有经过预氧化时的情况完全相反(图 1 中插图),这表明在碱性溶液中硅片表面生成的氧化层起着非常重要的作用.为了解释碱性

溶液中表面微粗糙度的降低,提出如下的模型:硅片表面在微观上是由尖状凸起的峰和谷组成的,在含有氧化剂的溶液中,由于尖状凸起的部分与碱性溶液接触的面积比谷底大,尖状顶部被 H₂O₂ 氧化的程度更大,氧化后的尖状部分被溶解掉后表面趋于平坦,因此微粗糙度降低.从图 2 可以看出,经过预氧化清洗的方法清洗后,硅片表面尖状凸起的幅度比清洗前小.这个模型可以用图 4 来表示.当清洗液中 NH₄OH 浓度很低时,氧化层被溶解的程度很小,表面微粗糙度相对于清洗前略有下降.随着 NH₄OH 浓度的升高,氧化层溶解的程度增大,尖状部分逐渐被去除,清洗后表面尖状峰的高度较清洗前的表面小.因此,随着 SC-1 过程中 NH₄OH 浓度在一定范围内升高,微粗糙度值呈现下降的趋势.根据图 4 的模型,表面微粗糙度的变化取决于 NH₄OH 对氧化层的腐蚀速度,当 NH₄OH 浓度很高时,OH⁻ 对氧化层溶解速度加快,氧化层被溶解掉后 OH⁻ 继续对硅片表面进行各向异性腐蚀,使表面微粗糙度增加,这就是没有经过预氧化时硅片在 SC-1 清洗过程中的情况.因此,表面氧化层在 SC-1 清洗过程中起到消除各向异性腐蚀的作用.

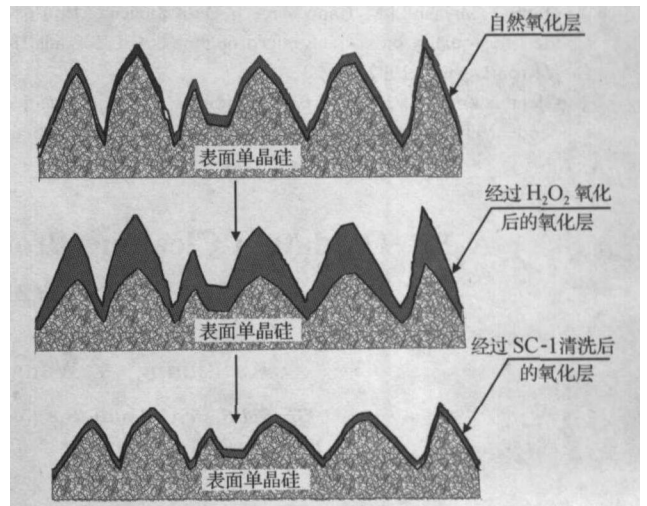


图 4 去除表面氧化层的示意图

Fig.4 Schematic diagram of oxide layer removal

4 结论

研究了硅片表面氧化层在 SC-1 清洗过程中对表面微粗糙度的影响.实验结果表明,在含有氧化剂 H₂O₂ 的溶液中生成的表面氧化层能有效地消除 OH⁻ 对硅片表面的各向异性腐蚀,清洗后的表面微粗糙度值均比清洗前小,并且随着 SC-1 清洗过程中 NH₄OH 浓度在一定范围内的增加而下降.通过这种表面预氧化的方法,可以有效地解决硅片在碱性 NH₄OH 溶液中清洗带来的表面粗糙化问题.

参考文献

- [1] Kern W, Puotinen D A. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. *RCA Rev*, 1970, 31 :187
- [2] Kern Werner. *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology and application*. New Jersey: Noyes Publication, 1993
- [3] Okumura H, Akane T, Tsubo Y. Comparison of conventional surface cleaning methods for Si molecular beam epitaxy. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(11) :3765
- [4] Schmidt H F, Meuris M, Mertens P W, et al. H₂O₂ decomposition and its impact on silicon surface roughness and gate oxide integrity. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34 :727
- [5] Futatsuki T, Ohmi K, Nakamura K, et al. Influence of atomic-order Si-SiO₂ interface microroughness on the performance and reliability of scaled MOSFET 's. *Proc Int Conf Advanced Microelectronic Devices and Processing*, 1994 :425
- [6] Meuris M, Verhaverbeke S, Mertens P W, et al. The relationship of silicon surface microroughness and gate oxide integrity in NH₄OH/ H₂O₂ mixtures. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31 :1514
- [7] Miyshita M, Tusga T, Makihara K, et al. Dependence of surface microroughness of CZ, FZ, and EPI wafers on wet chemical processing. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(8) :2133
- [8] Ohmi T, Miyashita M, Itano M, et al. Dependence of thin oxide films quality on surface microroughness. *IEEE Trans Electron Devices*, 1992, 39 :537
- [9] Glembocki O J, Stahlbush E, Tomkiewica M, et al. Bias-dependent etching of silicon in aqueous KOH. *J Electrochem Soc*, 1985, 132 :145
- [10] Morinaga H, Suyama M, Ohmi T. Mechanism of metallic particles growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing. *J Electrochem Soc*, 1994, 141 :2834
- [11] Yamamoto K, Nakamura A, Hase U. Control of cleaning performance of an ammonia and hydrogen peroxide mixture (AMP) on the basis of a kinetic reaction model. *IEEE Trans Semicond Manuf*, 1999, 12(3) :288
- [12] Verhaverbeke S, Parker J W, McConnell C F. Quantitative model for SC-1 cleaning. *Proc Electrochem Soc*, 1996, 95-20 :39
- [13] Kobayashi H, Ryuta J, Shingouyi T, et al. Study of Si etch rate in various composition of SC1 solution. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32 :45
- [14] Lim S W. Control of SC1 wet cleaning process of nano-scale gate oxide integrity. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42(8) :5002
- [15] Wang Jing. The study of the surface morphology and chemical bonds of silicon wafers in chemical solution. Beijing: General Research Institute of Nonferrous Metals, 1993 (in Chinese) [王敬. 化学清洗液中硅片表面化学键及形貌的研究. 北京: 北京有色金属研究总院, 1993]
- [16] Higashi G S, Irene E A, Ohmi T. Surface chemical cleaning and passivation for semiconductor process. Pennsylvania: Materials Research Society Pittsburgh, 1993
- [17] Abbadie A, Crescente F, Semeria M N. Wet cleaning post-CMP: application to reclaim wafers. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(1) :57
- [18] Petitdidier S, Rochat N, Rouchon D, et al. Modelling the growth of chemical oxide for advanced surface preparation. 2003, 92 :187

A Pre-Oxidation Cleaning Process to Decrease the Microroughness of Si Wafer Surfaces *

Ku Liming^{1,†}, Wang Jing², and Zhou Qigang¹

(1 *General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088, China*)

(2 *Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: The microroughness of silicon surfaces after pre-oxidation cleaning is studied using atomic force microscopy, and the cleaning mechanism is analyzed by building surface reaction and oxide layer models. The experimental results show that the oxide layer on a wafer 's the surface can eliminate the anisotropic etching in the ammonia solution. The RMS roughness of the surface is less than that obtained using the traditional RCA process, and it decreases with the increase of ammonia concentration after forming an oxide layer prior to RCA cleaning.

Key words: pre-oxidation; oxide layer; anisotropic etching; microroughness

PACC: 8160C; 7960; 6865

Article ID: 0253-4177(2006)07-1331-04

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA3Z1110)

† Corresponding author. Email: cookiefile @126.com

Received 27 August 2005, revised manuscript received 10 November 2005

©2006 Chinese Institute of Electronics