

超净硅片表面化学清洗工艺的优化研究

叶志镇 姜小波 袁 骏 李剑光

(浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 本文采用正交试验设计法优化硅片化学清洗工艺,由 X 光电子能谱(XPS)检测清洗后的硅表面沾污杂质。结果表明,硅表面主要沾污杂质氧和碳的最低含量分别为 $1.6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 和 $3.1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$,均达到超净的水平($\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$)。本文还研究了 I 号液和 II 号液对硅片表面沾污的影响。

PACC: 8160C, 8265, 8160

1 引言

对于各种半导体薄膜技术,尤其对于硅低温化学气相外延(CVD)和分子束外延(MBE)来说,要获得优质的外延层,干净的硅衬底表面至关重要,甚至是关键的。硅片化学预清洗的方法有多种,其中 RCA 方法是常用的一种^[1,2],因为它具有操作方便、不损伤表面,而清洗效果较好等优点。但是,实验室的清洁状态、化学试剂的纯度和去离子水的电阻率等条件不同,简单地使用 RCA 法,其效果不一定最好^[3]。许多从事高温常压外延的实际工作者只注重使用其方法,很少人对其清洗效果进行仔细评价,因为他们在常压高温还有一道 HCl 原位腐蚀的工艺。而对于硅低温外延来说则不然,尤其对超高真空 CVD 外延,不能使用 HCl 原位清洗,化学预清洗就显得更重要。我们已在 RCA 清洗方法方面进行了有益的探索,取得了较好的结果^[4]。欲获得较佳的硅片化学清洗效果,工艺需进一步探索与优化。影响清洗效果的因素很多,若采用试验设计法优化化学清洗工艺参数可望获得较理想的清洗效果。

本文使用该法优化各清洗参数,由 XPS 检测清洗效果,结果表明,硅表面主要沾污杂质氧和碳的最低含量均达超净的水平($\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$)。这个清洗结果比可查到的文献报道最好的结果还好得多,它对于硅低温外延(CVD)具有十分重要的实用意义。

2 实验

实验使用的硅片是(111)CZ 硅。化学清洗的步骤如下:① I 号液(去离子水:氨水:双

叶志镇 男,1955 年生,博士,教授,目前主要从事超高真空 CVD 硅低温外延,锗硅超晶格生长及其应用研究
姜小波 男,1972 年生,硕士研究生
1995 年 1 月 10 日收到初稿,1995 年 6 月 29 日收到修改稿

氧水)清洗;②稀释的HF清洗;③I号液(去离子水:氯化氢:双氧水)清洗;④稀释的HF最后处理。其中I号液是清除有机物沾污,I号液是清除金属离子沾污。

在试验设计法中关键是选择什么样的试验参数作为水平与因素^[5]。在这个实验中,我们选用溶液温度、清洗时间和试剂的比例这几个较重要的参数作为因素,选择80℃的溶液温度作为第1水平,然选择85℃为第2水平,清洗时间选10分钟作为第1水平,而第2水平选15分钟。我们设计的试验设计法的水平、因素正交表如表1所示。表中A、B、C、D、E、F、G是表示因素,1、2代表水平,I、II分别代表I号液和II号液。

表1 第一轮实验设计法的水平与因素表

因素 水平	A I 温度	B I 时间	C II 时间	D II 温度	E I 试剂比例	F II 试剂比例	G 测试时间
1	80℃	10分	10分	80℃	5:1:1	5:1:1	上午
2	85℃	15分	10分	85℃	6:1:1	6:1:1	下午

XPS的检测在ESCALAB MK I X光电子能谱仪上进行,实验用的氢氟为优质纯,盐酸、氨水和双氧水均为分析纯,去离子水电阻率为16MΩ·cm。样品清洗后立即放进密封的玻璃盒内,再经10分钟左右放进XPS谱仪进样室,立即抽真空和测试。

3 结果与讨论

由于含碳量对清洗工艺较为敏感,就目前工艺水平来说,清洗碳不如清洗氧有效,所以把表面含碳量作为实验的指标可望获得更理想的结果。为了便于分析与比较,实验所测的O含量也列在表中。正交法实验第一轮实验结果如表2所示。

表2 正交法实验第一轮实验结果

	实验方法							实验结果	
	A	B	C	D	E	F	G	C(%)	O(%)
1#	1	1	1	1	1	1	1	11.67	4.26
2#	1	1	1	1	2	2	2	4.841	3.077
3#	1	2	2	1	1	2	2	7.182	3.655
4#	1	2	2	2	2	1	1	7.941	3.822
5#	2	1	2	1	2	1	2	9.795	4.838
6#	2	1	2	2	1	2	1	12.30	4.485
7#	2	2	1	1	2	2	1	8.151	3.235
8#	2	2	1	2	1	1	2	11.951	3.411
$t_1^{(j)}$	7.96	9.65	9.05	10.1	10.2	10.6	9.33		
$t_2^{(j)}$	10.4	8.75	9.36	8.31	8.25	7.76	9.07		
$R^{(j)}$	2.44	0.90	0.31	1.79	1.90	2.88	0.26		

注: $t_1^{(j)}$ 和 $t_2^{(j)}$ 分别表示第 j 个因素的第 1、2 水平下的含碳量平均值, $R^{(j)}$ 表示第 j 个因素第 1、2 两水平含碳量差值的绝对值。

表2表明,2#试验结果最好。通过计算与归纳获得 $t_1^{(j)}$ 和 $t_2^{(j)}$ 值,由 $t_1^{(j)}$ 、 $t_2^{(j)}$ 值知,最优的清洗工艺参数,即最佳的因素与水平为 A-1、B-2、C-1、D-2、E-2、F-2、G-2,它们与最佳的2#

实验参数基本相符,差别仅在 B 的因素. 由于操作的疏忽,实际上 I 号液清洗时间偏离了原定值,长了 5 分钟. 因此说,优化后的参数条件与最佳的试验结果条件是很吻合的. 图 1 是第一轮实验的 2# 试验 XPS 能谱线,而图 2 是未经优化的普通 RCA 方法清洗的结果. 两种结

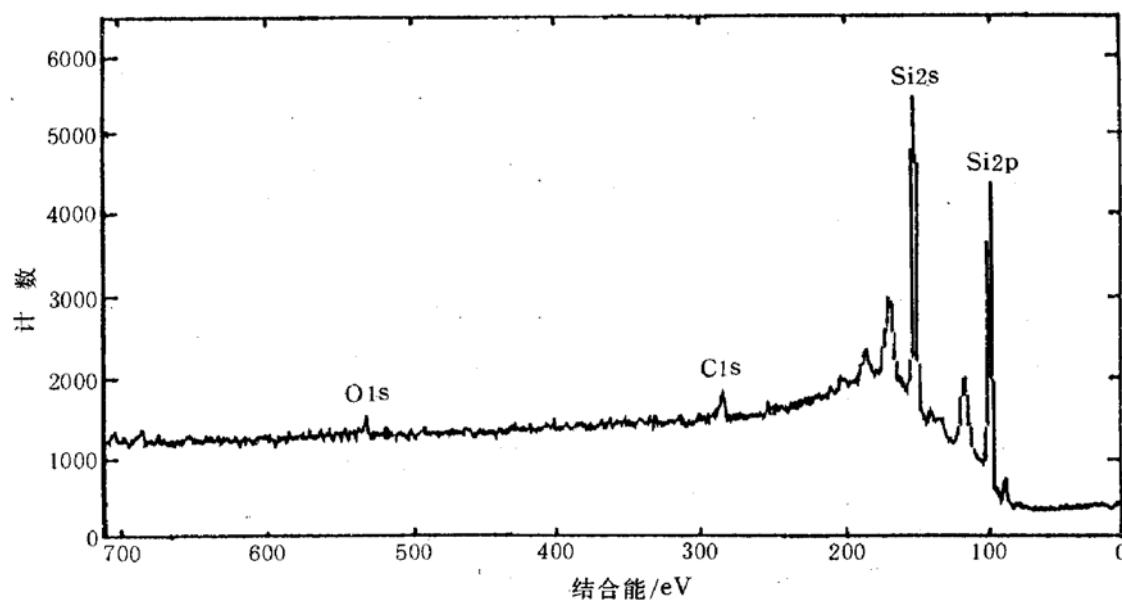


图 1 第一轮实验 2# 试验结果 XPS 谱线

果的比较清楚地表明,工艺参数优化后的清洗效果明显优于普通的 RCA 方法清洗. 根据普通的 RCA 方法所得图 2 的 XPS 谱线计算得,氧面含量为 5.02%, $3.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, 碳面含量为 18.2%, $1.2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$.

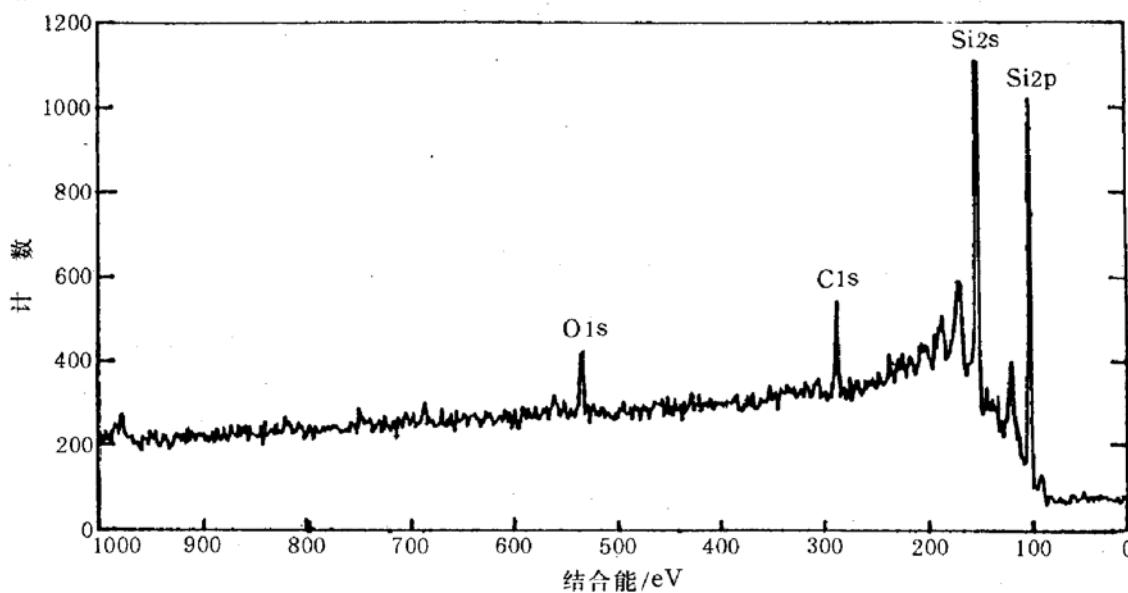


图 2 普通的 RCA 法清洗结果 XPS 谱线

$R(j)$ 的绝对值大小表明了对应的第 j 个参数的重要性程度. 从表 2 $R(j)$ 一行值中可以看出, F、A、E、D 四个因素比较重要, 而 G 不太重要, 可见在短时间内化学清洗后硅片表面的碳含量变化不大.

为了获得更佳的结果，我们在第一轮的实验基础上，选择较重要的因素 A、E、F 作为第二轮的因素，用 $L_4(2^3)$ 正交表安排了第二轮实验，它的因素与水平见表 3，表 4 是它的实验结果。由表 4 的 $t_1^{(j)}$ 和 $t_2^{(j)}$ 值知，优化后的最佳参数是 A-1、E-2、F-1。而最低的氧含量对应的参数是 A-1、E-2、F-2，综合考虑后取 A-1、E-2、F-2，即 I 号液比例为 6 : 1 : 1，温度为 80℃ 和 II 号液比例为 6 : 1 : 1，与表 4 中的 2# 试验参数相同，其试验结果最好。C 在表面含量为 3.988%，其密度为 3.1×10^{13} 个原子/cm²。图 3 给出了第二轮实验的 2# 试验的结果，即表 4 中的 2# 试验 XPS 谱线。

表 4 正交法实验第二轮实验结果

表 3 第二轮实验的水平与因素表

因 素 水 平	A I	E I	F II
	温 度	试 剂 比 例	试 剂 比 例
1	80℃	7 : 1.5 : 1	7 : 1.5 : 1
2	75℃	6 : 1 : 1	6 : 1 : 1

	实 验 方 法			实 验 结 果	
	A	E	F	C(%)	O(%)
1#	1	1	1	5.728	4.026
2#	1	2	2	3.988	2.044
3#	2	1	2	7.719	3.863
4#	2	2	1	4.251	4.244
$t_1^{(j)}$	4.87	6.73	4.99		
$t_2^{(j)}$	6.00	4.13	5.86		
$R^{(j)}$	1.13	2.60	0.87		

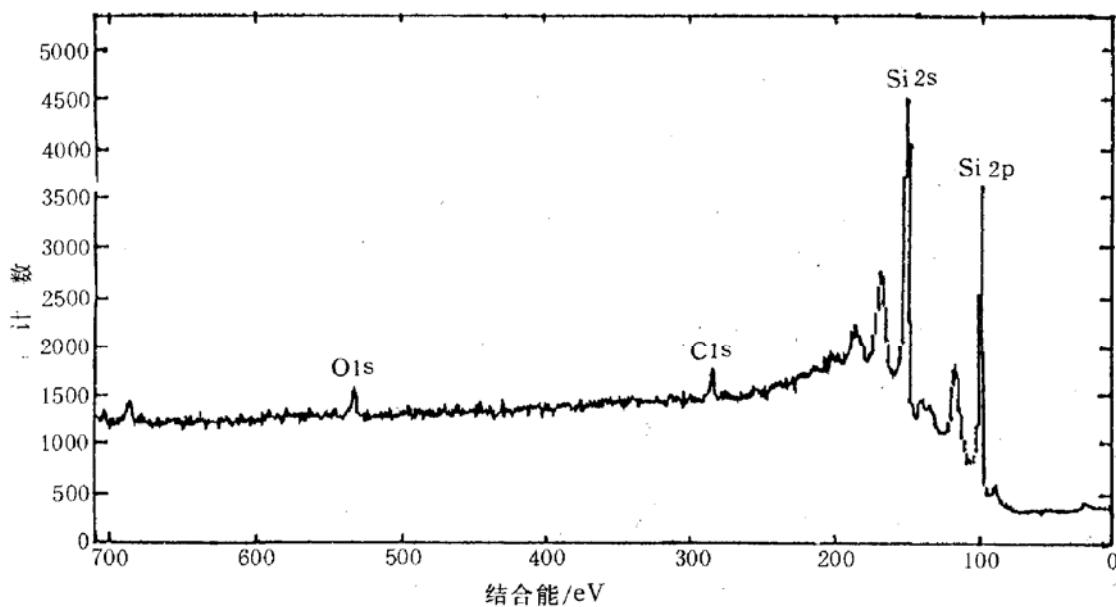


图 3 第二轮实验的 2# 试验结果 XPS 谱线

由 XPS 谱线观察不到碳的化学位移，所以常温时表面吸附的碳很少可能以 SiC 的形式存在，最大的可能是以 CO₂ 和有机物形式存在于表面。为了观察 I 号液和 II 号液分别对表面沾污的影响程度，我们设计了第三轮实验。第三轮实验条件与结果列于表 5。

表 5 第三轮实验条件与结果

	A	B	C	D	E	F	C(%)	O(%)
1#	80℃	15分			6:1:1		4.91	4.17
2#	80℃	15分	80℃	15分	6:1:1	6:1.1:1	7.58	3.99
3#	75℃	15分			6:1:1		3.48	2.99

表 5 中 A、B … F 为表 1 的因素. 比较实验结果我们可以发现, 仅经 I 号液清洗, 表面碳沾污量较低, 而再经 II 号液清洗, 表面含碳量反而增加了. 有可能在清洗过程中化学试剂引进了微量的有机碳. 第三轮实验中的 3# 试验结果比较理想, 碳沾污量很低, 3.48%, 即只有 2.4×10^{18} 原子/ cm^2 的水平, 它的 XPS 谱线见图 4.

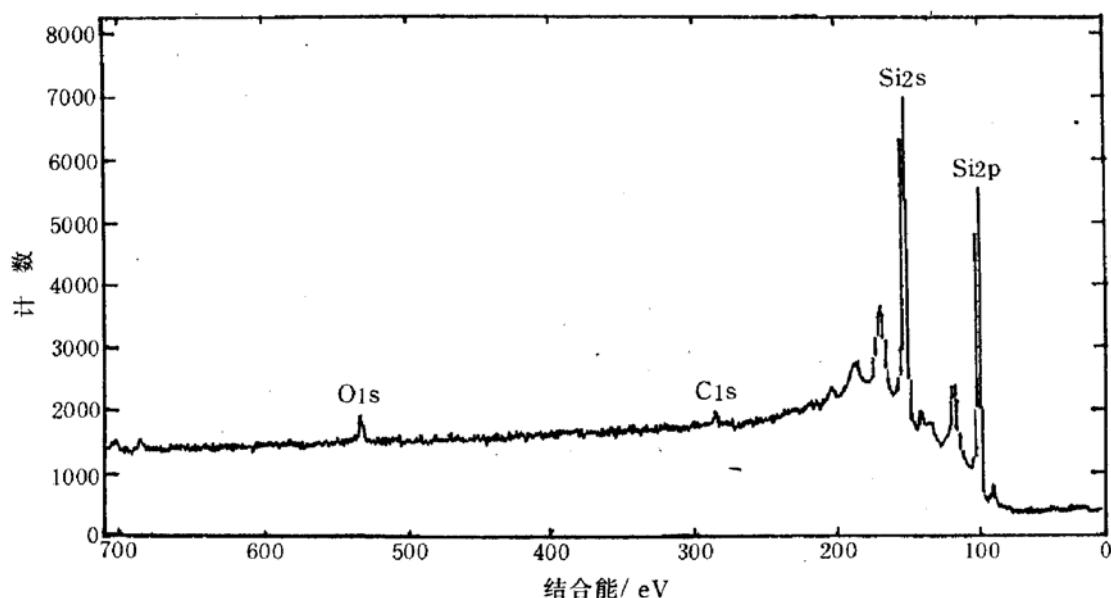


图 4 第三轮实验的 3# 试验结果 XPS 谱线

碳吸附在硅表面的形式可能有多种多样^[6], 有机碳通过氢与表面硅原子作用而吸附在表面, 表面硅原子空余一个电子, 有机物通过氢—氢键结合在硅表面, 但以这种形式吸附在表面的碳含量较少, 因为硅表面的氢含量可能不很多.

另一部分的碳可能是以 CO_2 的形式吸附在表面的氢吸附层上, 因为表面上的氢带正电, 对 CO_2 有微小的吸引力, 即范德华力. 但由于表面吸附层受到大量的残余气体分子的撞击, 即使在超高真空下, 残余气体分子对表面的撞击的频率也可达 $10^{12} \sim 10^{13}/\text{秒}$. 表面 CO_2 的吸附实际上是处在范德华力与残余气体分子撞击的平衡过程中.

在第三轮实验中, I 号液的比例, 即因素 F 的重要性得到了验证. 比较表 4 中的 2# 试验与表 5 中的 2# 试验可知, 只是过氧化氢多了 5ml, 结果表面碳沾污量就相差很大.

使用这种方法清洗后, 大部分的硅片表面含氟量在 XPS 测试极限之下, 但也有几个样品表面出现微小的氟峰, 这很大可能是由于最后的 HF 处理时 HF 溶液残留在硅片表面上的缘故.

4 结论

总之，我们使用正交的试验设计法优化了硅片化学清洗工艺参数，获得了最佳的清洗效果，使硅片表面的主要杂质氧、碳含量达到了原子级干净的水平，分别为 $1.6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 和 $3.1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 。同时，我们还观察了Ⅰ号液和Ⅱ号液分别对硅片表面沾污影响。

参 考 文 献

- [1] B. 杰伊昂特·贝利加, 任丙彦等译, 硅外延生长技术, 河北科学出版社, 1993, 82.
- [2] A. J. Mayne and H. R. Avery, Surface Science, 1993, **784**: 247.
- [3] D. Graf, M. Grunder and R. Schulz, Appl. Phys., 1990, **68**(10): 5155.
- [4] 叶志镇, 赵炳辉, 等, 第八届全国集成电路与硅材料学术会议论文集, 杭州, 1993, 138.
- [5] 陈永华, 应用数理统计, 杭州: 浙江大学出版社, 1990.
- [6] 齐彦, 吴虹, 等, 真空科学与技术, 1991, **5**: 294.
- [7] 叶志镇, 姜小波, 等, 1994 年全国硅材料学术会议论文集, 南戴河, 1994, 63.

Optimization of Si Wafer Chemical Cleaning Process

Ye Zhizhen, Jian Xiaobo, Yuan Jun and Li Jianguang

(State Key Laboratory for Silison Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 10 January 1995, revised manuscript received 29 June 1995

Abstract An experimental design method is used to optimize a chemical cleaning process of silicon wafers, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to measure the cleaned silicon surfaces. XPS survey spectra demonstrate that main impurities such as oxygen and carbon on the cleaned silicon surface reach an atomic cleanliness level ($\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$), oxygen atom content is $1.6 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, carbon content is $3.1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ respectively. The influence of I #, II # chemical solution on impurities at the cleaned silicon surfaces is investigated.

PACC: 8160C, 8265, 8160