

用含表面活性剂和螯合剂的清洗液 清洗硅片的研究

曹宝成¹ 于新好¹ 马瑾¹ 马洪磊¹ 刘忠立²

(1 山东大学光电材料与器件研究所, 济南 250100)

(2 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 目前半导体工业生产中普遍采用的清洗技术是 RCA 清洗技术。文中介绍了一种含表面活性剂和螯合剂的新型半导体清洗剂和清洗技术。并利用 X 射线光电子谱和原子力显微镜等测试方法, 分别比较了用两种清洗技术清洗过的硅片表面。测试结果表明, 它们的去污效果基本相当。但对硅片表面的粗糙化影响方面, 新型半导体清洗技术优于标准 RCA 清洗技术。

关键词: 表面清洗; XPS; 形貌

PACC: 8160C; 7960; 6865

中图分类号: TN 305. 97

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)09-1226-04

1 引言

目前, 半导体工业生产中普遍采用的清洗技术是标准 RCA 清洗技术。多年来, 人们对 RCA 清洗技术的清洗效果进行了深入的研究, Kern 证明 RCA 清洗可在硅片表面形成 1—1.5 nm 的氧化硅钝化膜^[1], Okumura 观察到 RCA 清洗对硅片表面有较严重的粗糙化作用^[2]。研究人员一直没有放弃取代技术的研究。1994 年, 我们发明了含表面活性剂和螯合剂的新型清洗剂及清洗技术。我们曾经对这种清洗技术进行过清洗效果的研究, 并与标准 RCA 清洗技术作对比。结果表明: 两种清洗技术在高频 C-V、少子寿命、重金属和碱金属离子残留量测量等方面清洗效果基本相当^[3]。这说明我们发明的新型清洗技术在半导体工业生产中完全可以替代标准 RCA 清洗技术。由于新型清洗技术具有成本低、无毒、无腐蚀性、不污染环境等优点, 几年来, 已将该技术推广到全国 25 个省、市、自治区的 200 多个单位应用。本文主要讨论了两种清洗技术对硅片表面的化学组分和形貌的影响。

2 实验方法

本文报道的新型半导体清洗工艺采用了我们研制的 DGQ-1 和 DGQ-2 新型清洗剂。分别取 1 份 DGQ-1 或 DGQ-2 与 19 份去离子水混合配制成清洗溶液, 在 50—60℃ 温度下利用频率为 28 MHz 的超声波清洗机清洗 10 min, 然后用去离子水冲洗。采用 P 型(111) 2Ω·cm 磨抛好的光亮硅片, 特意在背面污染蜡, 在抛光面污染手指印, 随机分成两组, 一组用 DGQ-1 和 DGQ-2 进行清洗; 另一组用 CMOS 工艺线上常用的标准 RCA 清洗工艺进行清洗。然后, 用红外灯烘干, 并将其密封, 它们都是在 100 级超净间里进行。随后, 立即送去进行原子力显微镜和 X 射线光电子谱的测量。

3 结果和讨论

3.1 硅片表面上的微结构状态

众所周知, 硅片表面上的微结构状态直接影响器件的特性。表面粗糙引起薄栅氧化层的击穿场强

曹宝成 男, 1945 年出生, 教授, 从事半导体清洗技术的研究。

马洪磊 男, 1939 年出生, 教授, 从事半导体物理的研究。

2000-10-01 收到, 2001-01-20 定稿

©2001 中国电子学会

下降和沟道迁移率减小^[4-6]. Okumura 曾观察到 RCA 清洗技术对硅片表面有较严重的粗糙作用^[2]. 我们对两种清洗工艺清洗过的硅片表面用原子力显微镜观察并拍照(见图 1). 由照片可见: 经标准

RCA 清洗技术清洗过的硅片表面上有一些微腐蚀坑, 而新型清洗技术基本没有. 这表明: 在对硅片表面的平整度影响方面, 新型清洗技术比标准 RCA 清洗技术好.

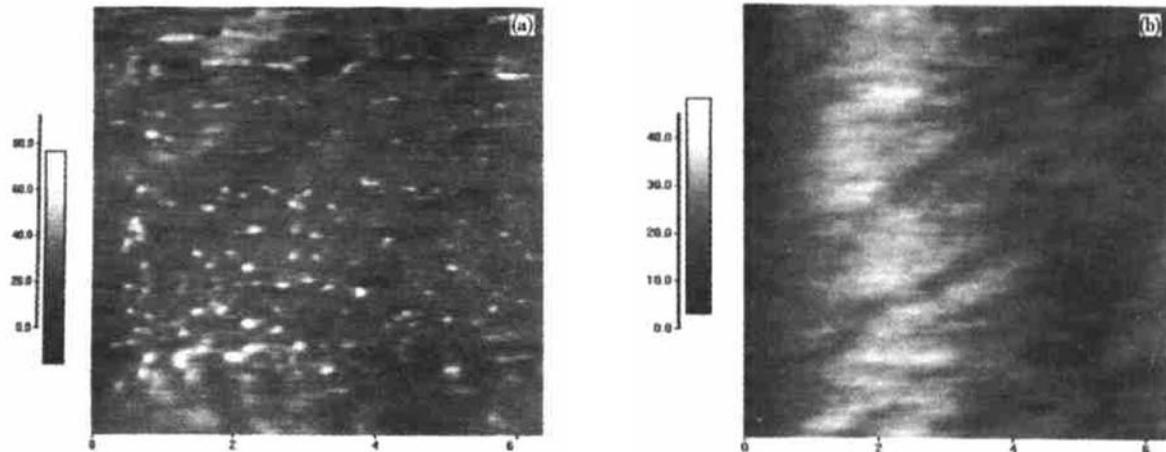


图 1 用新型清洗技术与标准 RCA 清洗技术清洗过的硅片的 AFM 照片 (a) 标准 RCA 清洗技术; (b) 新型清洗技术

FIG. 1 AFM Photograph of Cleaned Wafer (a) RCA Standard Technique; (b) New Technique

3.2 表面的化学组分

我们分别用 RCA 标准清洗技术和含表面活性剂的新型清洗技术处理硅片并利用 X 射线光电子谱进行测量. 图 2 给出了硅片的全扫描图. 从图上可以很清楚地看到, 用这两种方法处理的硅片, 表面的电子结构是基本相同的. 经清洗过的硅片表面主要是由硅、氧和碳三种元素组成. 这三种元素的浓度比例见表 1, 可以看出, 新型半导体清洗工艺所产生的碳污染少于 RCA 标准清洗技术. 图 3、图 4 和图 5 给出了光电子主峰, 光电子能谱中的各主峰都是与相应的离子态相对应的. 图 3 给出的是结合能为 284.7 eV 的 C1s 峰, 这个峰是来自烃类的污染^[7]. 这两个样品图形虽差不多, 但还是有些区别, 主峰两边并不对称, 对其拟合的结果见表 2, 结合能为 285 eV 的是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($\text{C}^*\text{-H}$), 结合能为 286.9 eV 的是 $\text{CH}_3\text{COOC}^*\text{H}_2\text{CH}_3$ ^[7]. 两种清洗技术的碳污染, 其组分虽相同, 但其所占比例不一样. 图 4 给出的是结合能为 532.84 eV 的二氧化硅特征峰, 图 5 给出的是结合能为 99.45 eV 的单晶硅特征峰和 103.4 eV 的二氧化硅特征峰. 上述测量和分析说明, 两种不同清洗技术去污效果相当, 清洗过的硅

片表面上都有一层薄的二氧化硅, 都存在有机碳污染, 数量相当.

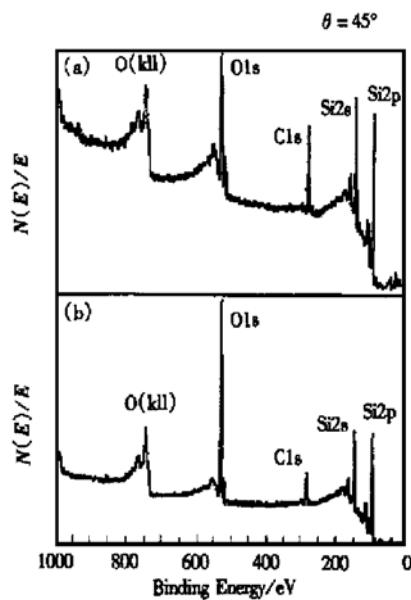


图 2 硅片表面的 X 射线光电子谱全扫描图 (a) 标准 RCA 清洗技术; (b) 新型半导体清洗工艺

FIG. 2 Full Scanning of Wafer Surface by X-Ray Photoelectron Spectra (a) RCA Standard Technique; (b) New Technique

表 1 硅片表面的元素及其浓度

Table 1 Elements on Wafer Surface and Their Concentration

元 素	新型清洗技术	标准 RCA 清洗技术
Si2p 浓度/%	45.45	39.52
C1s 浓度/%	16.16	20.85
O1s 浓度/%	38.39	39.63

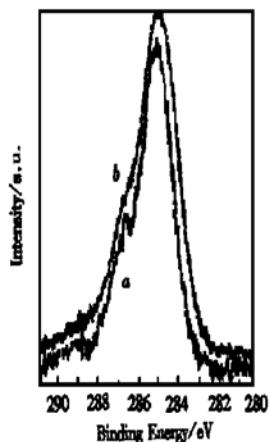


图 3 结合能为 284.7 eV 的 C1s 峰 曲线 a 对应于标准 RCA 清洗技术; 曲线 b 对应于新型清洗技术

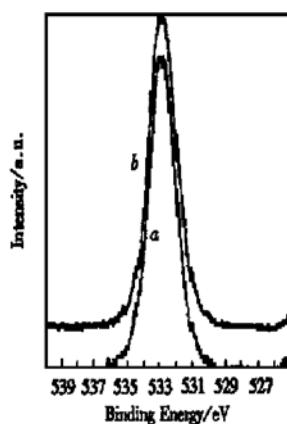
FIG. 3 C1s with a Binding Energy of 284.7 eV
Curve a for RCA Standard Technique; b for New Technique

图 4 结合能为 532.8 eV 的二氧化硅特征峰 曲线 a 对应于标准 RCA 清洗技术; 曲线 b 对应于新型清洗技术

FIG. 4 Character Peak of Silicon Dioxide with a Binding Energy of 532.8eV Curve a for RCA Standard Technique; b for New Technique

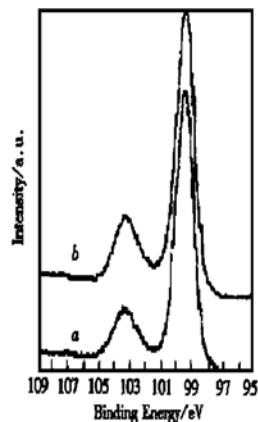


图 5 结合能为 99.45 eV 的单晶硅特征峰和 103.4 eV 的二氧化硅特征峰 曲线 a 对应于标准 RCA 清洗技术; 曲线 b 对应于新型清洗技术

FIG. 5 Character Peak of Mono-Crystal Silicon with a Binding Energy of 99.45eV, and the Character Peak of Silicon Dioxide with a Binding Energy of 103.4eV Curve a for RCA Standard Technique; b for New Technique

表 2 硅片表面的碳组分及所占比例

Table 2 Carbon Component on Wafer Surface and Its Ratio

方 法	结合能/eV	占总面积比/%
RCA 清洗技术	286.94	17.92
	285	82.08
新型清洗技术	286.80	44.88
	284.96	55.12

4 结论

通过 X 射线光电子谱和原子力显微镜的测量, 我们发现含表面活性剂的新型半导体清洗剂的去污效果与 MOS 器件常规 RCA 清洗工艺相当。清洗后, 硅片表面存在二氧化硅, 都有少量的有机碳污染, 且污染量大体相当。但对硅片表面的粗糙化影响方面, 新型清洗技术明显优于 RCA 清洗技术。

参考文献

- [1] W. Kern, J. Electrochem. Soc., 1990, **137**: 1887.
- [2] H. Okumura, T. Akane and Y. Tsubo et al., ibid., 1997, **144**(11): 3765.
- [3] CAO Bao-cheng, MA Hong-lei, LUO Sheng-xu et al., A New-Type Electronic Cleaning Technique For Cleaning Effect of The Semiconductor Surface, Chinese Journal of Shandong

- University, 1995, **30**(2): 174—177 (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—177].
- [4] P. O. Hahn and M. Henzler, J. Vac. Sci. Technol., 1984, **A2**: 574.
- [5] T. Ohmi, M. Miyashita and T. Imaoka., Proc. of the Micro-contamination Meeting, San Jose, CA, p. 491, Canon Communications, (October 16—18, 1991).
- [6] M. Heyns, C. Hasenack, R. De Keersmaecker and R. Falster,
- Proc. of the 1st. Symp. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, (J. Ruzyllo and R. E. Novak, Eds.) PV 90-9: 293 Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1990.
- [7] WANG Jian-qi, Extended Discuss on Electronics Energy Spectra, Beijing: Publishing House of 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].

Study of Silicon Wafer Cleaning Effects Using Clean Solutions Containing Surfactants and Chelates

CAO Bao-cheng¹, YU Xin-hao¹, MA Jin¹, MA Hong-lei¹ and LIU Zhong-li²

(1 Institute of Optoelectronic Materials & Devices, Shandong University, Jinan 250100, China)

(2 Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A new semiconductor cleaning technique is reported using the clean detergent containing surfactants and chelates. The cleaning effects with two techniques are compared with each other including the silicon surface chemical composition that is observed with X-ray photoelectron spectra, and the morphology observed with the atomic force microscope. The measurement results show that the new technique as effective as the RCA standard clean technique, while considering the impact of the surface roughness on silicon wafer cleaning, the new technique is more effective than the RCA standard system. Moreover, the two techniques are of the carbon contamination in equal quantity.

Key words: surface cleaning; XPS; morphology

PACC: 8160C; 7960; 6865

Article ID: 0253-4177(2001)09-1226-04

CAO Bao-cheng male, was born in 1945, professor. He is engaged in the research on cleaning technique of semiconductor.

MA Hong-lei male, was born in 1939, professor. He is engaged in the research on semiconductor physics.

Received 1 October 2000, revised manuscript received 20 January 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics

Members of Overseas Advisory Committee of Chinese Journal of Semiconductors

Prof. Z. I. Alferov

Russian Academy of Sciences
5 Universitetskaya nab.
St. Petersburg 199034
Russian Federation

Prof. Li Ming-Fu

ECE Department
National University of Singapore
10 Kent Ridge Crescent
Singapore 119260

Dr. F. Balestra

LPCS-ENSERG
23 A V. Des Martyrs
BP257
38016 Grenoble Cedex 1
France

Dr. H. C. Liu

Institute for Microstructural Sciences
National Research Council
1500 Montreal Road, Building M-50
Ottawa K1A 0R6, Canada

Prof. J. C. Bourgoin

LABORATOIRE DES MILIEUX
DESORDONNES ET HETEROGENES
UNIVERSITE P. ET M. CURIE
4, place Jussieu (Tour 22, Casier 86)
75252 PARIS Cedex 05 (France)

Prof. C. T. Sah

University of Florida
211 Benton Hall, P. O. Box 116200
Gainesville, Florida 32611-6200, USA

Dr. A. Y. Cho

Bell Laboratories-Lucent Technologies
600 Mountain Avenue-Room 6H-422
Murray Hill, NJ 07974, USA

Dr. S. M. Sze

National Nano Device Laboratories
National Chiao Tung University
1001-1 Ta Hsueh Rd, Hsinchu 300,
Taiwan, China

Dr. M. Henini

School of Physics and Astronomy
University of Nottingham
Nottingham NG7 2RD, UK

Prof. K. L. Wang

University of California
UCLA, Los Angeles
California, 90024-1594, USA