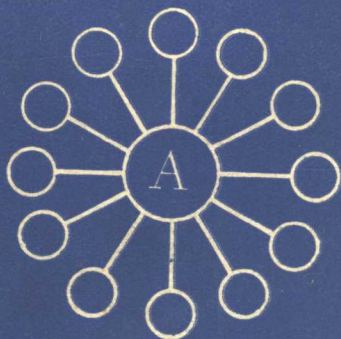


半导体 化学清洗 原理及应用

刘 秀 喜

山东科学技术出版社



73151
5

半导体化学清洗原理及应用

刘 秀 喜

山东科学技术出版社

一九八五年·济南

内 容 简 介

本书着重介绍半导体器件和集成电路生产中的化学清洗工艺。全书共分18部分,对有害杂质在器件生产中的影响,杂质的来源,清洗剂的性质及其在清洗中的作用,半导体材料、金属材料和生产用具的清洗方法,作了详细的介绍;还适当介绍了溶液的配制,硅表面损伤处理,常用清洗设备的使用和安全操作等问题。

本书可供从事半导体材料、器件和集成电路研制、生产的技术人员,工人以及大中专有关专业的师生参考,也可供其他部门做清洗工作的人员参考。

半导体化学清洗原理及应用

刘 秀 喜

*

山东科学技术出版社出版
山东省新华书店发行
山东新华印刷厂临沂厂印刷

*

787×1092毫米32开本 8.5印张 176千字
1985年2月第1版 1985年2月第1次印刷
印数 1—7,200

15195·164 定价 1.50 元

前 言

现代科学技术的迅速发展，对半导体器件和集成电路产品的性能和质量提出了越来越高的要求，对产品的可靠性和稳定性的要求更高。要制成合格的产品，主要取决于半导体理论、设计、净化条件、生产技术、化学试剂纯度和高纯水制备等方面，但是化学清洗质量也是一个重要因素。化学清洗在很大程度上左右着器件的性能和成品率。

为了使从事半导体器件清洗工作的工人和有关专业的技术人员对化学清洗有一个全面地了解，本书重点介绍了清洗剂，如有机溶剂、酸、碱、氧化剂、络合剂的性质及在化学清洗中的作用原理，硅片、金属材料、生产用具的清洗方法。还介绍了有害杂质沾污造成的危害，工艺中杂质沾污的来源，硅片表面损伤处理，清洗设备的使用和维护，清洗的安全操作等方面的问题。

本书内容全面系统，实用性强，读者能从中了解化学清洗的原理，正确运用化学清洗方法。

在本书的编写过程中，吴润、赵富贤等同志审阅了初稿并提出了指导性意见。在此，谨向所有给予过帮助的同志表示衷心的感谢。

作 者

1984年8月

目 录

一、绪论	(1)
二、杂质沾污对器件性能的影响	(4)
(一) 杂质的概念	(4)
(二) 半导体对杂质的敏感性	(5)
(三) 杂质沾污对半导体材料的影响	(5)
(四) 二氧化硅层中的杂质沾污对器件性能的影响	(7)
(五) 杂质沾污导致击穿电压的变化	(14)
(六) 重金属沾污对器件性能的影响	(19)
(七) 杂质沾污对光刻质量的影响	(20)
(八) 磷杂质对器件性能的影响	(23)
(九) 杂质污染对扩散表面的影响	(25)
(十) 污物对金属电极和欧姆接触的影响	(26)
三、硅片表面杂质沾污的来源	(29)
(一) 硅片表面沾污杂质的种类	(29)
(二) 杂质沾污的来源	(30)
(三) 钠离子沾污的主要来源	(32)
(四) 来自器皿和溶液的杂质沾污	(34)
(五) 金属杂质的沾污	(39)
(六) “三流”是造成灰尘沾污的主要来源	(41)
四、有机溶剂的去污作用	(47)
(一) 有机化合物的特点	(47)
(二) 有机溶剂的去污作用	(49)

(三) 无毒溶剂的去污作用	(54)
(四) 有机溶剂的溶解作用	(56)
(五) 有机溶剂溶除有机杂质的顺序	(58)
五、碱在化学清洗中的作用	(61)
(一) 油类杂质的特性	(61)
(二) 碱液除油原理	(62)
(三) 碱性物质和除油操作条件	(63)
(四) 去污粉的除污作用	(66)
(五) 氢氧化钠在化学清洗中的作用	(67)
六、无机酸在化学清洗中的作用	(71)
(一) 盐酸的化学清洗作用	(71)
(二) 硫酸的化学清洗作用	(74)
(三) 硝酸的化学清洗作用	(78)
(四) 氢氟酸的腐蚀及清洗作用	(81)
(五) 磷酸在工艺和清洗中的作用	(83)
七、氧化剂在化学清洗中的作用	(86)
(一) 铬酸清洗液的去污作用	(86)
(二) 碱性高锰酸钾洗液去污作用	(90)
(三) 过氧化氢的氧化作用	(93)
(四) 氨水的去污作用	(94)
(五) 碱性过氧化氢清洗液的去污作用	(96)
(六) 酸性过氧化氢清洗液的去污作用	(97)
(七) I 号洗液和 II 号洗液的优点	(98)
八、络合剂和螯合剂在化学清洗中的作用	(100)
(一) 络合物的基本概念	(100)
(二) 螯合物的简介及去污作用	(106)
(三) 络合物的稳定性和络合反应的去污原理	(109)
(四) 氨水在清洗中的络合作用	(112)

(五) 王水的去污原理	(113)
(六) 氢氟酸和氟化铵的络合作用	(115)
九、表面活性剂和净洗剂的去污作用	(119)
(一) 表面活性物质	(119)
(二) 长烃链表面活性剂的特性	(120)
(三) 净洗剂的化学特性	(124)
(四) 净洗剂的去污原理	(125)
(五) 净洗剂使用及优点	(127)
十、合成洗涤剂的去污作用	(130)
(一) 肥皂的去油污原理	(130)
(二) 合成洗涤剂的去油污作用	(132)
(三) 几种合成洗涤剂	(136)
十一、纯水在化学清洗中的作用	(138)
(一) 水中杂质对器件性能的影响	(138)
(二) 化学清洗对水质的要求	(140)
(三) 纯水的性质和影响纯度的因素	(149)
(四) 纯水在化学清洗中的作用	(155)
十二、溶液的配制	(162)
(一) 溶液配制方法	(162)
(二) 几种溶液浓度之间的换算	(168)
(三) 溶液配制的混合法则	(169)
(四) 溶液的配制和应注意事项	(172)
十三、硅片的化学清洗	(175)
(一) 影响硅片清洗质量的几个因素	(176)
(二) 硅片清洗的一般程序	(183)
(三) 硅片清洗中的物理方法	(187)
(四) 硅片的清洗方案	(193)
十四、硅片表面损伤和残余杂质的处理法	(197)

(一) 硅片的化学机械抛光	(197)
(二) 硅片的气相抛光	(198)
(三) 硅片的化学腐蚀	(200)
(四) 硅片的高温真空处理	(203)
(五) 硅片的钴盐处理	(204)
(六) 金属杂质的吸收	(205)
十五、常用金属材料的清洗	(209)
(一) 铝材料的清洗	(209)
(二) 钨和钼材料的清洗	(211)
(三) 金材料的清洗	(212)
(四) 锡、铅材料的清洗	(213)
(五) 铬、镍铬、硅棒的清洗	(214)
(六) 合金材料、管壳的清洗	(215)
(七) 玻璃与金属封接前后的清洗	(216)
(八) 金属材料清洗中应注意的事项	(218)
十六、生产用具的清洗	(222)
(一) 玻璃器皿的清洗	(222)
(二) 玻璃钟罩的清洗	(229)
(三) 石英玻璃用具的清洗	(231)
(四) 塑料制品的清洗	(234)
(五) 橡胶制品的清洗	(236)
(六) 金属镊子的清洗	(237)
(七) 有机玻璃用具的清洗	(239)
(八) 石墨工具的清洗	(239)
(九) 多晶硅垫片和硅船(硅箱)的清洗	(240)
(十) 铝制品的清洗和使用保养	(241)
(十一) 搪瓷制品的清洗和使用注意事项	(243)
十七、化学清洗的常用设备	(245)

(一) 电炉	(245)
(二) 超声波清洗机	(247)
(三) 电热恒温箱	(250)
(四) 电热恒温水浴锅	(252)
(五) 电冰箱	(253)
(六) 超净工作台	(256)
十八、化学清洗工艺中的安全知识	(258)
(一) 化学清洗工艺中的安全操作	(258)
(二) 事故发生后的处理	(261)

一、绪 论

化学清洗是利用各种化学试剂和有机溶剂清除附着在物体表面上的杂质的方法。在化学清洗过程中，化学试剂和有机溶剂与吸附在物体表面上的杂质、油污发生化学反应或溶解作用，从而去除有害杂质，得到洁净的表面。化学清洗时辅以物理措施，可加快化学反应的速度，或增强溶解能力，大幅度提高去除有害杂质的效果。

要提高半导体器件和集成电路生产中的成品率，除了要加强半导体器件的设计，提高生产技术，提高净化程度和化学药品的纯度外，化学清洗也是一个重要的方面。要保证半导体器件的稳定性和可靠性，必须有严格的、高质量的化学清洗。化学清洗的质量不高，产品的性能就会变差。例如，由于化学清洗不彻底，硅片表面吸附着杂质离子或水汽，会使晶体管内部产生某些缺陷，或表面漏电，从而使 I_{cbo} 、 I_{ceo} 显著增加，使P—N结的整流特性变坏，造成电压软击穿或低击穿。

化学清洗工艺的研究内容很广，包括：杂质沾污的来源与类型的分析；杂质沾污对器件性能的影响；清洗剂（如有机溶剂、酸、碱、氧化剂、络合剂、净洗剂、合成洗涤剂等）的性质、清除杂质的作用原理以及清洗方法；清洗剂之间的联系、清洗过程中的各种现象；物体表面污物测定、洁净度的检查方法；提高化学清洗质量的措施，高纯去离子水的制

备；化学试剂纯度分析、高纯试剂的应用；清洗设备的改进、维护及自动化；化学试剂在室温下或在化学清洗过程中，所产生的有毒粉尘、气体、蒸气对环境的污染和对人体的影响；无毒或极低毒清洗剂的研制和应用；清洗工艺中的安全操作等问题。

在半导体器件和集成电路生产中，化学清洗主要包括三个方面：

一是半导体材料的清洗，这是化学清洗的重点。半导体材料主要有锗、硅和砷化镓。目前，硅器件最多、产量最大、应用最广，所以硅材料的清洗是化学清洗的一个重要方面。

二是金属材料的清洗。制作半导体器件要使用多种金属材料，如金、银、铝、镭、锡、钨、钼、铅等。另外，还用一些金属的合金材料。金属材料，有的作为杂质扩散源（掺杂剂），有的作金属电极和引线封装等，要求金属材料有较高的纯度和表面清洁度。

三是生产用具的清洗。在器件生产过程中，要用到许多生产工具，如金属用具、玻璃器皿、石英器皿、石英扩散（或氧化、合金）管道、塑料制品、搪瓷器皿和石墨模具等。这些用具直接或间接地接触硅片（或金属材料），其表面洁净程度如何，对器件的制作的影响很大。

另外，还有管壳、电镀或化学镀件、某些材料和物品的清洗等。

化学清洗工艺随着半导体工业的发展，在不断地变化。在半导体器件生产初期，生产工艺较落后，化学清洗很简单，使用的去离子水和化学药品的纯度也很低。随着生产工艺水平的不断提高，对化学清洗质量的要求也越来越高。

为了满足既提高化学清洗的质量，又减少清洗剂对人体的毒害这两方面的要求，改革化学清洗工艺，主要从下列几个方面入手：第一，化学药品要具有高纯度；第二，去离子水具有高质量；第三，清洗剂无毒或极低毒；第四，清洗设备、硅片的传递和夹取要实现自动化；第五，改进或应用新的清洗方法。

二、杂质沾污对器件性能的影响

(一) 杂质的概念

物体中含有非本物质的其他物质为该物体中的杂质。

一提起杂质，人们总认为是有害的东西，其实不同的杂质有不同的用途，在不同的地方会产生不同的影响。如平常喝的水，里面含有矿物质（如钙、钾等），对人体有一定好处，故这些杂质是有益的；但工业锅炉用水中，矿物质会产生“锅锈”，这些杂质又是有害的。

晶体管和集成电路的制造，使用的是含有杂质的半导体材料。对于这种材料，其导电性能往往不只是决定于本征激发所产生的载流子，而是决定于材料中所含有的杂质，即决定于杂质的性质和含量多少。器件生产过程中，要遇到各种杂质，其中有些杂质对器件制造有很大的好处（指有目的的杂质掺入），有些杂质对器件制造带来严重的危害（例如重金属离子、钠离子、油污、灰尘等），这些杂质对半导体材料制备和器件的生产有严重的破坏性，影响着材料的纯度、晶体结构的完整性、器件的性能和成品率。

在半导体材料制备或器件生产的不同工序中，同一种杂质的作用也不一样。例如，硼和磷这两种元素，各有不同性质和作用，制造n型半导体时，磷是重要的掺杂杂质，硼则成为有害杂质；在制造P型半导体时，硼是重要的掺杂杂质，

磷则成为有害杂质。在3DK晶体管生产中，有金扩散工序，金元素是掺杂的有用杂质，但在其他晶体管和集成电路的生产中，则要采取一切措施，避免金的沾污。因此，某一种杂质是有益的或是有害的，要按半导体材料制备和器件的生产需要确定。

(二) 半导体对杂质的敏感性

金属中含有少量的杂质时，电阻率没有显著的变化，说明了金属对杂质的敏感性较差。但杂质对半导体的影响很大，如将微量的杂质掺入半导体里面，能引起电阻率的明显改变。例如，在纯硅中掺入百万分之一的硼，硅的电阻率就会从 $214000\Omega\cdot\text{cm}$ 减小到 $0.4\Omega\cdot\text{cm}$ 左右；在纯硅中掺入百万分之一的磷杂质，电阻率也有类似的变化。这说明半导体对杂质具有较高的敏感性，杂质对半导体的导电性起着主导作用。

硅片表面沾污了杂质后，会使表面漏电增大，有一些杂质会随着高温过程向硅体内部扩散，造成晶体缺陷，严重影响器件的性能和成品率。就是说半导体对有害杂质也具有较强的敏感性。

(三) 杂质沾污对半导体材料的影响

硅材料是器件制造的基础，它的质量优劣，与半导体器件质量好坏和成品率高低有直接的关系。

在外延材料生产过程中，引起外延层出现孪晶、位错、

层错及其他晶体缺陷的重要原因之一就是衬底材料表面清洗不好，表面上有遗留的杂质离子、分子或有机物的残渣等。如果衬底表面存在杂质颗粒、灰尘、残渣物，或反应气体纯度低，气体中含有颗粒状的杂质，当外延片出炉时，可观察到外延层表面有许多亮点。在 n^+ 型硅衬底上生长N型外延层时，如衬底上存在严重的P型杂质沾污，则可能在外延后的片子上出现P型夹层或补偿层，如图2—1所示。如果杂质沾



图2—1 杂质沾污使外延片出现夹层

陷两类。

常见的宏观缺陷有小亮点、星形缺陷、乳丘、多晶点、球形体。

外延层上的小亮点产生的主要原因是由于外界尘粒或外延反应管道壁上的副反应物脱落，使硅衬底表面沾污了杂质。

星形缺陷是由碳粒沾污引起的。当衬底沾污了纤维粉尘或丙酮等有机溶剂时，在高温下碳化成为碳粒，在热处理过程中与硅作用而生成碳化硅形成星形缺陷。

在外延生长过程中，有杂质颗粒降落在片子上并作定向滚动时，就会在杂质颗粒滚动的地方出现一条发亮的槽沟，这就是球形体缺陷。

微观缺陷有位错、层错、宏观小点等。层错产生的原因

污严重，外延层会出现 $n^+ - P^- - n - n^+$ 四层结构。外延层的缺陷严重影响外延片质量，甚至能使它报废。缺陷大致分为宏观缺陷和微观缺

很多，其中衬底表面抛光质量不好或机械损伤是主要原因。

衬底表面有残留杂质，氢气纯度不高，反应管道壁上有副产物掉落，清洗好的硅片因暴露在空气中又被杂质沾污，均可能导致宏观小点的产生。

(四) 二氧化硅层中的杂质沾污对器件性能的影响

在硅平面器件中， SiO_2 膜在作为杂质选择扩散的掩蔽膜、表面保护和钝化、集成电路的隔离介质、多层电极布线间的绝缘介质、集成电路中电容器的介质材料、MOS场效应晶体管的绝缘栅材料等方面，均显示出优越性。但是， SiO_2 层易遭受有害杂质的沾污，特别是钠离子的沾污。

1. SiO_2 层中的杂质

如果在理想条件下生长 SiO_2 层，硅片表面将形成本征 SiO_2 膜。但在目前条件下，无论用那种方法生长 SiO_2 层，或多或少的都会有杂质沾污，这种带杂质的无定形 SiO_2 称为非本征 SiO_2 。 SiO_2 中的杂质如果是电中性的，那它只占据网络中孔洞的位置，对 SiO_2 膜的性能没有影响。杂质原子如果被电离，则会显著地影响 SiO_2 膜的电性能。实验证明， SiO_2 中的杂质绝大部分是被电离的，并且多数是以正离子的形式存在。在硅平面工艺中，常常遇到许多杂质，如硼、磷、铝、砷、锑、钠、钾、铅等。根据这些杂质离子在 SiO_2 网络结构中的位置和作用，常把它们分为两种类型，即所谓“网络形成者”和“网络改变者”，少数杂质（如铝）具有两性作用。

2. SiO_2 层中的可动电荷的影响

由于 SiO_2 的钝化作用，使硅平面器件的稳定性和可靠性比锗管有了很大的改善，但所制作的器件，仍有很大的不稳定性。研究和实验证明，除了金属键合、互连、封装等方面的问题造成器件失效外，引起半导体器件的不稳定性和失效重要的原因是 SiO_2 -Si系统中的缺陷和杂质沾污。

一般认为， SiO_2 -Si系统中存在着五种表面态（即在该系统中含有五种附加电荷和能级）：界面态 N_{ss} （用X表示）、固定电荷 Q_{ox} （用 $\oplus$ 表示）、可动电荷 Q_o （用 Δ 表示）、辐射电离陷阱 N_{ot} （用+表示）、氧化层外表面可动电荷 Q_{on} （用 $\circ$ 表示），如图2—2所示。

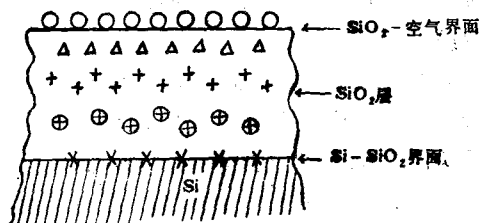


图2—2 Si-SiO₂系统中的电荷

可动电荷 Q_o ，是碱金属离子在 SiO_2 中的沾污，其中最主要的是 Na^+ 离子沾污。凡是没有经过特殊处理，按目前常规工艺热生长的

SiO_2 层中， Na^+ 离子的浓度可高达每平方厘米 $10^{12} \sim 10^{15}$ 个。 SiO_2 层中的 Na^+ 离子受到外界温度和电场的作用，会在 SiO_2 -Si系统中发生漂移运动。 Na^+ 离子沾污是造成硅器件性能不稳定的重要因素之一。

氧化层外表面可动电荷 Q_{on} ，是指半导体器件在生产或使用过程中，停留或吸附在 SiO_2 层外表面上的正离子或负离子，实际上是 SiO_2 层表面保护不好而遭受杂质离子沾污