

文章编号: 1674-2869(2009)05-0001-03

# 硅基表面无形貌改变的硫酸/过氧化氢氧化清洗

毛强强<sup>1</sup>, 文路<sup>1</sup>, 刘宏芳<sup>2</sup>, 刘善堂<sup>1\*</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,  
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学化学与化工学院, 材料化学与服务失效湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**提出了一种利用硫酸/过氧化氢溶液氧化清洗硅基的方法. 硅片经超声预清洗后, 放入硫酸/过氧化氢溶液中, 80 °C 下氧化清洗其表面的污染物. 通过接触角检测, 表征了清洗前后硅基表面的亲水性变化. 通过原子力显微镜(AFM)表征了经硫酸/过氧化氢溶液清洗后硅基的表面形貌. 结果显示, 经硫酸/过氧化氢溶液亲水化清洗 30 min 后的硅基表面的接触角为 7.3°, 显示出很强的亲水性, 其表面均方根粗糙度(RMS)仅为 0.03 nm. 因此, 硫酸/过氧化氢氧化清洗法是一种硅基表面无形貌改变的亲水化清洗方法.

**关键词:**硅基; 化学清洗; 表面形貌

**中图分类号:** TN304.1+2 **文献标识码:** A

## 0 引言

在硅晶体管和集成电路生产中, 几乎每道工序都有硅基清洗的问题, 硅基表面的污染物和粗糙度会严重影响基底器材的性能. 因此国内外对硅基清洗工艺的研究成为硅晶片加工及其相关科学研究的一个热点<sup>[1-6]</sup>. Takshashi<sup>[5]</sup>等研究发现, 使用 pH 为 9 的氢氟酸水溶液清洗硅基, 可以使表面的铜颗粒污染降到  $3 \times 10^9$  原子数/cm<sup>2</sup> 以下, 并且基底的均方根粗糙度(RMS)仅为 0.251 nm. 库黎明<sup>[6]</sup>等研究表明, 硅基经过过氧化氢水溶液预氧化后, 在表面所形成的氧化层, 有效地消除了碱溶液对表面的各向异性腐蚀, 清洗后基底均方根粗糙度(RMS)由 0.304 nm 降低到 0.230 nm.

为了减少高纯和有毒化学试剂的使用, 同时保证硅基的清洗效果和不改变硅基表面的微粗糙度, 本实验主要研究了通过硫酸/过氧化氢直接氧化清洗法, 对硅基表面进行亲水化清洗的过程. 通过接触角检测, 比较了利用硫酸/过氧化氢直接氧化清洗法和传统清洗法处理后, 硅基表面的亲水性. 通过原子力显微镜(AFM), 检测了经硫酸/过氧化氢直接氧化清洗清洗后, 硅基表面的微粗糙度. 此外, 笔者还探索了硫酸/过氧化氢直接氧化

清洗工艺的最佳清洗时间.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

实验所用的基底材料为高掺杂 P 型单晶硅片, 购于上海智研电子科技有限公司. 去离子水经装置(UPH-10 型优普超纯水机)净化后使用, 电阻率为 18.00 M $\Omega$ ·cm. 其余试剂包括: 氟化铵, 甲苯, 丙酮, 过氧化氢, 浓硫酸, 氢氟酸, 氨水, 盐酸, 均为分析纯.

### 1.2 实验方法

1.2.1 第一种清洗方法(传统清洗方法) 将切好的硅片按如下步骤处理: (1) 依次用丙酮, 甲苯超声清洗 3 min, 取出后用超纯水清洗, 高纯氮气吹干; (2) 放入 HF-NH<sub>4</sub>F=1-7(体积比)溶液中, 在常温下浸泡 90 s, 取出后用超纯水清洗, 高纯氮气吹干; (3) 放入 NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O=1-2-10(体积比)溶液中, 在 80 °C 下浸泡 10 min, 取出用超纯水清洗, 高纯氮气吹干; (4) 放入 HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O=1-1-6(体积比)溶液中, 在 80 °C 下浸泡 10 min, 取出用超纯水清洗; (5) 最后, 用高纯氮气吹干得到样品, 将样品放入充满氩气的干燥器内保存.

收稿日期: 2008-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(20873097)和绿色化工过程省部共建教育部重点实验室开放基金(GCP200813)

作者简介: 毛强强(1984-), 男, 河南焦作人, 硕士研究生. 研究方向: 化学工艺.

指导老师: 刘善堂, 教授, 博士, 博士研究生导师, 楚天学者. 研究方向: 分子组装, 纳米刻蚀, 功能界面, 能源材料. \*通信联系人

1.2.2 第二种清洗方法(硫酸/过氧化氢直接氧化清洗方法) 将切好的硅片按如下步骤处理:(1)用丙酮超声清洗 3 min,取出后用超纯水清洗,高纯氮气吹干;(2)放入硫酸/过氧化氢溶液[98% (质量分数)的  $H_2SO_4$  30% (质量分数)的  $H_2O_2 = 7:3$  (体积比)]中,在 80 °C 下,改变清洗时间,检测清洗效果,取出后用超纯水清洗;(3)最后,用高纯氮气吹干得到样品,将样品放入充满氮气的干燥器内保存。

1.2.3 性能表征 接触角测量在 SL2008 型接触角测定仪(上海梭伦信息科技有限公司)上进行,在室温条件下,超纯水作测定液,利用悬滴法测定样品对超纯水的静态接触角.利用 CSPM4800 扫描探针显微镜观察样品的表面形貌,为了避免对硅基表面造成损伤,针尖采用轻敲模式。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未经清洗和经两种不同清洗方法处理后所得硅基的表面接触角

通过测量硅基表面的接触角,检验了两种清洗方法的亲水化处理效果.图 1 为未经清洗和经两种清洗方法清洗后的硅基对超纯水的接触角图。

如图 1(a)所示,未经清洗的硅基表面对超纯水的接触角为  $(24.6 \pm 1.5)^\circ$ ,表明其表面亲水性较差.这是由于清洗前,硅基表面有很多污染物,主要包括颗粒,有机物,金属污染等<sup>[7]</sup>.如图 1(b)所示,经传统清洗法清洗后,硅基表面接触角为  $(6.9 \pm 1.9)^\circ$ ,表现出很强的亲水性.如图 1(c)所示,经硫酸/过氧化氢溶液氧化后,硅基表面接触角为  $(8.5 \pm 1.2)^\circ$ .这是因为经硫酸/过氧化氢溶液氧化后,在硅基表层形成一层高度亲水的氧化膜,从而使得硅基表层的亲水性得到了显著改善.但同时由于长时间在硫酸/过氧化氢溶液中浸泡,使得硅基表层会残留有硫化物,很难由超纯水冲洗掉<sup>[8]</sup>.所以通过该方法清洗后的硅基表面的亲水性稍差于传统清洗法。

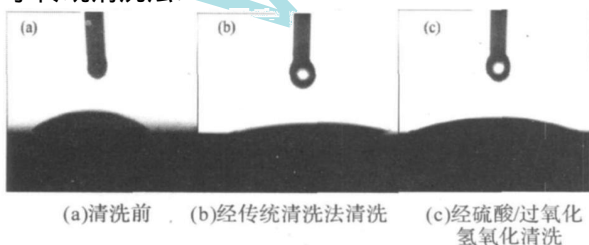


图 1 未经清洗和经两种清洗方法清洗后的硅基对水的接触角  
Fig. 1 The contact angle of the water on the silicon wafer surface before and after RCA treatment and sulfuric acid / hydrogen peroxide oxidation

### 2.2 不同清洗时间对硅基表面接触角的影响

改变硅基在硫酸/过氧化氢溶液中的清洗时间,考察其对表面接触角的影响.图 2 是表面接触角与硫酸/过氧化氢溶液清洗时间的关系图.从曲线中可以清楚的看出,亲水性清洗效果随着时间的增加,先增强,再减弱,后又增强.在 0~10 min 之间,随着时间增加,接触角由  $24.6^\circ$  下降到  $17.9^\circ$ ,表明硅基表面亲水性逐渐增强.这是由于高浓度的硫酸溶液主要表现为强氧化性,硅基表面的有机沾污被氧化为二氧化碳和水,降低了表面的污染,增强了表面亲水性.当浸泡时间为 20 min 时,接触角增大到  $23.5^\circ$ ,可能是因为强氧化性的溶液将硅基表层的金属污染物氧化为金属氧化物(相关反应化学式如本段末所示),因其具有较强的化学稳定性,很难用超纯水冲掉,使得表面亲水性降低,接触角增大.浸泡时间为 30 min 时,因为经长时间反应,溶液中硫酸浓度变稀,氧化性减弱,从而使溶液主要表现出强酸性,金属氧化物在强酸性溶液中可以离子化(相关反应化学式如本段末所示),从而可以将其从硅片表面拉开;同时,由于在酸性溶液中,过氧化氢的氧化性将会增强,从而将硅基表层氧化为高度亲水的氧化层,使得基底表面的亲水性得到改善,接触角迅速下降.经硫酸/过氧化氢溶液浸泡 30 min 后,硅基表面对超纯水的接触角变化不大,稳定在  $8.5^\circ$  左右.由此可以得出硅基在硫酸/过氧化氢溶液中的最佳浸泡时间为 30 min.金属污染物以铁(或铁氧化物)为例,说明其于硫酸的反应化学式:

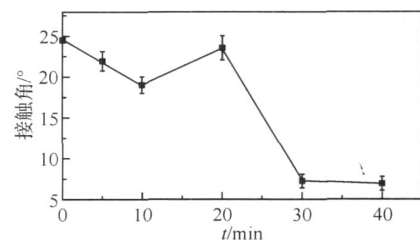
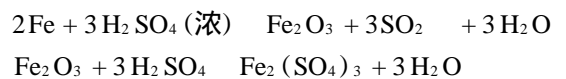


图 2 接触角与硫酸/过氧化氢溶液清洗时间的关系图  
Fig. 2 The relationship between contact angle and sulfuric acid / hydrogen peroxide cleaning time

### 2.3 经硫酸/过氧化氢直接氧化清洗后硅基表面的形貌图

为确保图像能真实地反应样品表面形貌,对样品先做了  $5 \mu m \times 5 \mu m$  大面积观察,再在其中选取具有代表性的  $1 \mu m \times 1 \mu m$  面积扫描其表面图像.图 3 为硅基经硫酸/过氧化氢直接氧化清洗(清洗时间为 30 min)后的表面形貌图.测得样品

的表面均方根粗糙度(RMS)为0.03 nm. 这些结果显示,采用硫酸/过氧化氢直接氧化清洗后,可以得到原子级平整的硅基表面.

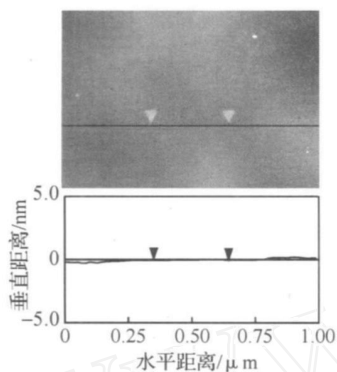


图3 经硫酸/过氧化氢直接氧化清洗后硅基表面的AFM图  
Fig. 3 AFM image of the silicon wafer surface treated by sulfuric acid / hydrogen peroxide solution.

### 3 结 语

硅基经硫酸/过氧化氢氧化清洗30 min后,得到了亲水性很强的平整表面,接触角可达 $7.3^\circ$ ,其表面均方根粗糙度仅为0.03 nm. 亲水化清洗效果随硫酸/过氧化氢溶液清洗时间的增加先增加,后有减弱的趋势,随后又增强,最佳的清洗时间为30 min. 因此,在实验条件下,该方法可以作为一种硅基表面无形貌改变的亲水化清洗方法.

### 参考文献:

- [1] Lee C, Kim H W, Kim S. Organic contaminants removal by oxygen ECR plasma [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253:3658-3663.
- [2] Lee J, Park K, Lim S. Improvement of photoresist removal efficiency in ozonated water cleaning system [J]. J Ind Eng Chem, 2008, 14:100-104.
- [3] Angermann H. Passivation of structured p-type silicon interfaces: Effect of surface morphology and wet-chemical pre-treatment [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254:8067-8074.
- [4] Tan B M, Li W W, Niu X H, et al. Effect of surfactant of particle contamination on Si wafer in ULSI [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16:s195-s198.
- [5] Takshashi M, Liu Y L, Narita H, et al. Si cleaning method without surface morphology change by cyanide solution [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254:3714-3720.
- [6] 库黎明,王敬,周旗钢. 降低硅片表面微粗糙度的预氧化清洗工艺[J]. 半导体学报, 2006, 27(7):1331-1334.
- [7] 储佳,马向阳,杨德仁,等. 硅片清洗研究进展[J]. 半导体技术, 2001, 26(3):16-22.
- [8] 刘红艳,万关良,闫志瑞. 硅片清洗及最新发展[J]. 中国稀土学报, 2003, 21:144-149.

## Silicon wafer cleaning method without surface morphology change by sulfuric acid / hydrogen peroxide oxidation

MAO Qiang-qiang<sup>1</sup>, WEN Lu<sup>1</sup>, LIU Hong-fang<sup>2</sup>, LIU Shan-tang<sup>1</sup>

- (1. Hubei Key Laboratory of Novel Reator and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;  
2. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** This paper provides a convenient method for the silicon wafer cleaning by using the sulfuric acid / hydrogen peroxide oxidation. The wafer was pretreated by ultrasonic in acetone solution for 3 minutes, followed by immersing the wafer in sulfuric acid / hydrogen peroxide solution at 80 for several minutes to oxidize the contaminants on the silicon wafer surface. The wafer surface was hydrophilic after 30 min oxidation and the contact angle was around  $7.3^\circ$ . The contaminants can be washed away by ultrapure water. The AFM image of the wafer surface shows the root-mean square surface roughness (RMS) is 0.03 nm. Therefore, sulfuric acid/ hydrogen peroxide oxidation procedures could be an easy method for the silicon wafer cleaning without morphology change.

**Key words:** silicon wafer cleaning; chemical cleaning; surface morphology

本文编辑:张 瑞