硅片制造中的沾污控制

引言

一个硅片表面具有多个微芯片，每个芯片有数以万计的器件和互连线路，它们对沾污都非常敏感。**随着芯片的特征尺寸为适应更高性能和更高集成度的要求而缩小，控制表面沾污的需要变得越来越关键。**为了实现沾污控制，所有的硅片制备都要在沾污严格控制的**净化间**完成。

净化间基本情况：

早期净化间基于局部净化区域建成，包括操作员穿戴工作服和手套并使用洁净的工作台。20世纪60年代高效颗粒空气过滤器（HEPA过滤器）的引入是向着硅片制造中大量减少颗粒迈出的第一步。HEPA过滤器向工作台输送洁净空气，有效去除了产品中的颗粒。现代半导体制造是在被称为净化间的成熟设施中进行的。这种硅片制造设备与外部环境隔离，免受诸如**颗粒、金属、有机分子和静电释放（ESD）的沾污**。

沾污的类型

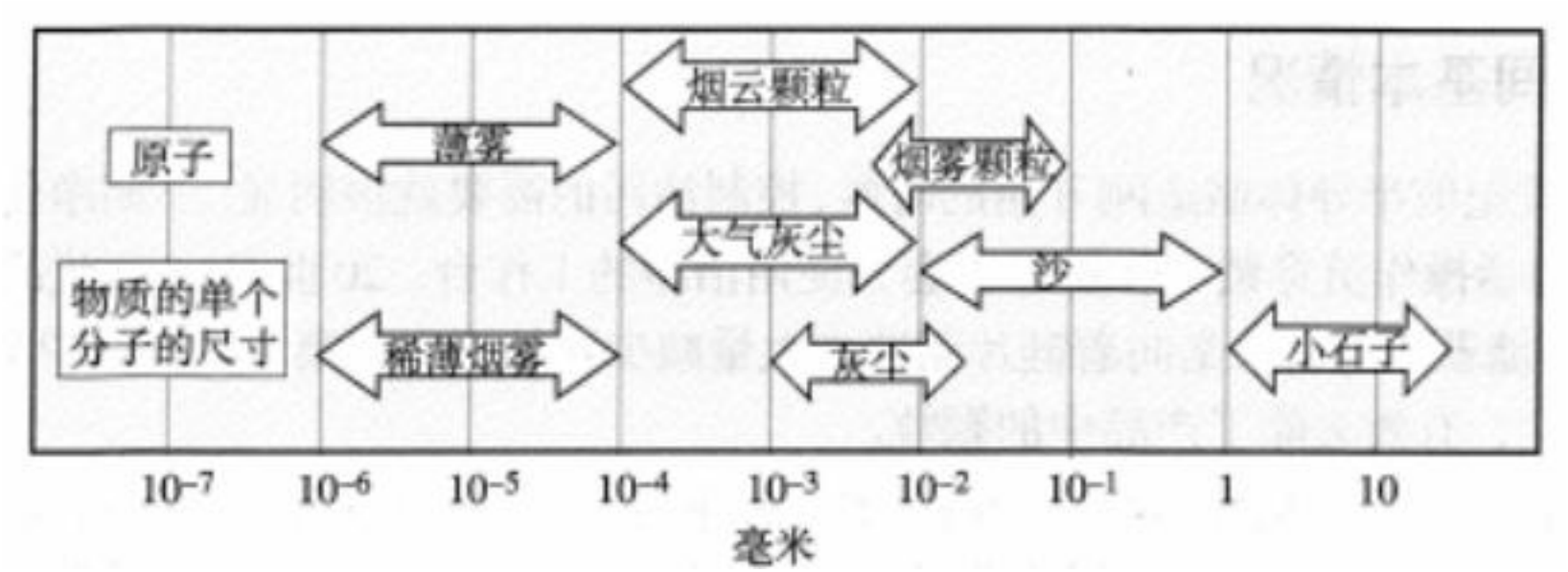
沾污是指半导体制造过程中引入半导体硅片的任何危害微芯片成品率及电学性能的不希望有的物质。沾污经常导致有缺陷的芯片。致命缺陷是导致硅片上的芯片无法通过电学测试的原因。

净化间沾污分为五类：

- 颗粒
- 金属杂质
- 有机物沾污
- 自然氧化层
- 静电释放

沾污的类型——颗粒

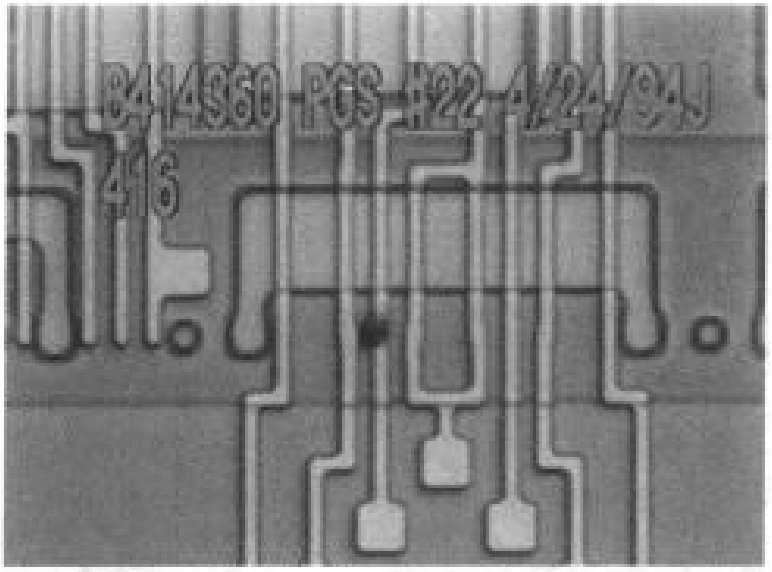
颗粒是能粘附在硅片表面的小物体。悬浮在空气中传播的颗粒被称为浮质。从鹅卵石到原子的各种颗粒的相对尺寸如图所示。



沾污的类型——颗粒

颗粒带来的问题

对于半导体制造，目标是控制并减少硅片与颗粒的接触。在硅片的制造过程中，**颗粒能引起电路开路或短路**。它们能在相邻导体间引起短路。半导体制造中，可以接受的颗粒尺寸的粗略法则是它**必须小于最小器件特征尺寸的一半**。更高的颗粒密度产生致命缺陷的机会也会更大。**一道工序引入到硅片中超过某一关键尺寸的颗粒数，术语表征为每步每片上的颗粒数（PWP）**



颗粒引起的缺陷（照片承蒙 AMD 提供）

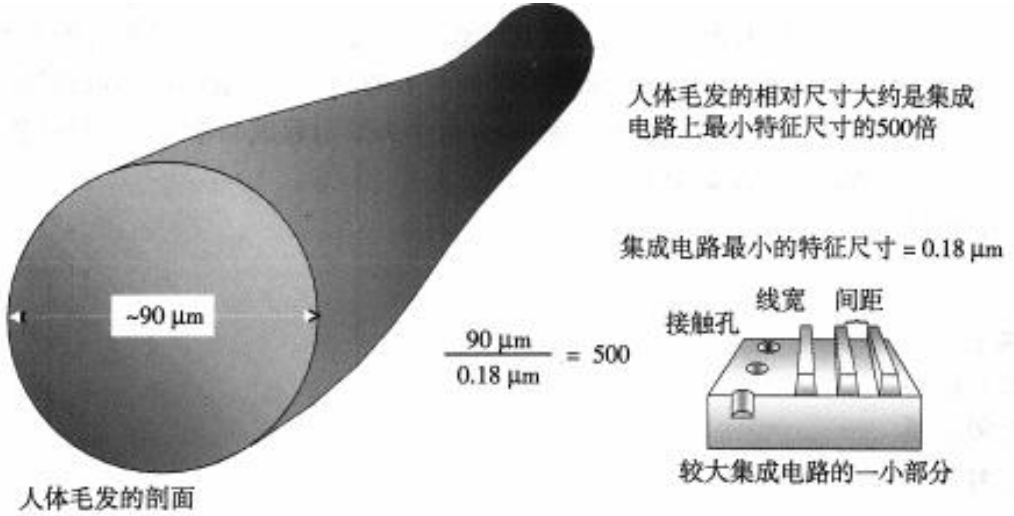
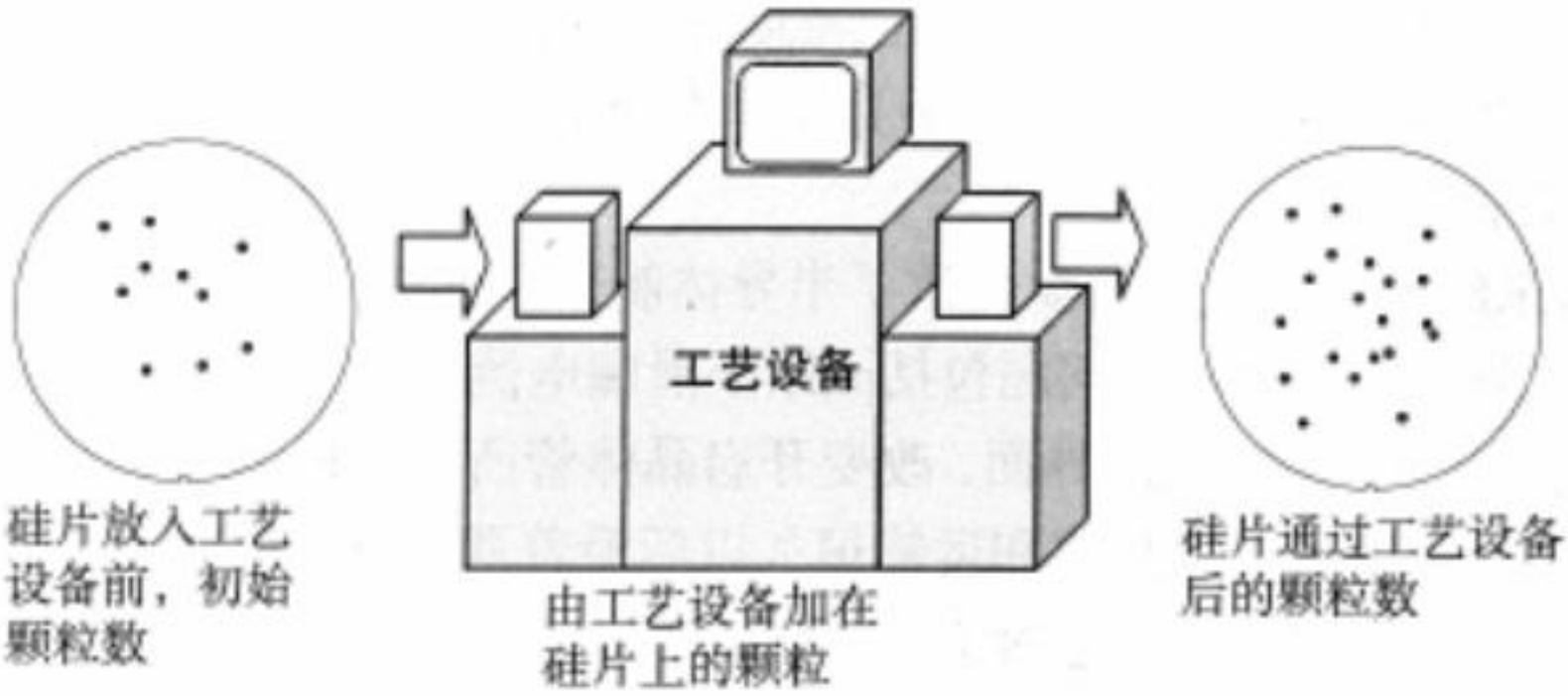


图 6.3　人类头发对 0.18 微米颗粒的相对尺寸

沾污的类型——颗粒

在半导体制备的**早期**，通过显微镜等的简单工具直观的检查硅片表面的颗粒。自从20世纪80年代**中期**以来，颗粒检测已经**采用激光束扫描硅片表面和检测颗粒散射的光强及位置来进行**。在当前生产中应用的颗粒检测装置能检测到的最小颗粒直径约为0.1微米。



沾污的类型——金属杂质

硅片加工厂的沾污也可能来自金属化合物。危害半导体工艺的典型金属杂志是碱金属。碱金属来自周期表的IA族，**极端活泼**的元素，因为它们容易失去一个价电子成为阳离子，与非金属的阴离子反应形成离子化合物。**金属来自于化学溶液或者半导体制造中的各种工序。离子注入工艺表现出最高的金属沾污**，在10^{12}到10^{13}原子/平方厘米级数之间。**另一种金属沾污的来源是化学品同传输管道和容器的反应。**

重金属	碱金属
铁（Fe）	钠（Na）
铜（Cu）	钾（K）
铝（Al）	锂（Li）
铬（Cr）	
钨（W）	
钛（Ti）	

沾污的类型——金属杂质

金属可以通过两种途径淀积在硅片表面上。第一种途径，金属通过**金属离子与位于硅片表面的氢原子的电荷交换而被束缚在硅片表面上**。这些类型的金属难以消除。金属淀积在硅片表面的第二种途径，是当**表面氧化时金属杂质分布在氧化层内**。在氧化层中的金属杂质只有通过去除硅片表面的氧化层来去除。

金属离子在半导体材料中是高度活动性的，被称为可动离子沾污（MIC）。当MIC引入到硅片中时，在整个硅片中移动，严重损害器件电学性能和长期可靠性。未经处理过的化学品中的**钠**是典型的、最为普遍的MIC之一，**人体中含有高浓度的钠**。钠沾污在硅片加工中被严格控制。

沾污的类型——金属杂质

■ **金属杂质带来的问题**

金属杂质导致了半导体制造中器件成品率的减少，包括氧化物-多晶硅栅结构中的结构性缺陷。**额外的问题包括pn结上泄漏电流的增加以及少数载流子寿命的减少。**

MIC沾污能迁移到栅结构中的氧化硅界面，改变开启晶体管所需的阈值电压。由于它们的性质活泼，金属离子可以在电学测试和运输很久以后沿着器件移动，引起器件在试用期间失效。半导体制造的一个主要目标是减少与金属杂质和MIC的接触。

沾污的类型——有机物沾污

有机物沾污是指那些包含碳的物质，几乎总是同碳自身及氢结合在一起，有时也和其他元素结合在一起。有机物沾污的一些来源包括细菌、润滑剂、蒸气、清洁剂、溶剂和潮气等。

- **有机物沾污带来的问题：在特定的工艺条件下，微量有机物沾污能降低栅氧化层材料的致密性。**工艺过程中有机材料给半导体表面带来的另一个问题是表面的清洗不彻底，这种情况使得诸如金属杂质之类的沾污在清洗之后仍完整保留在硅片上。

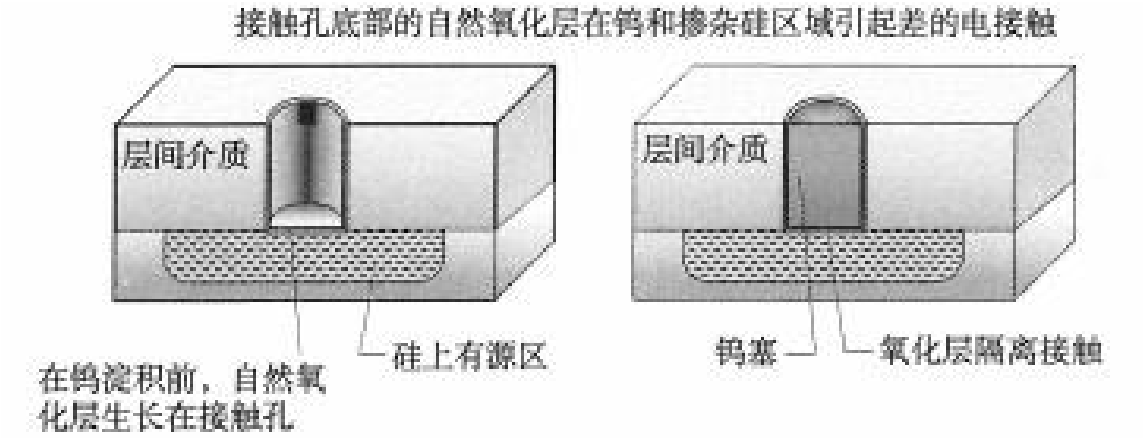
沾污的类型——自然氧化层

自然氧化层：如果曝露在室温下的空气或含溶解氧的去离子水中，硅片的表面将被氧化。这一薄氧化层称为自然氧化层。硅片上最初的自然氧化层生长始于潮湿。**当硅片表面曝露在空气中时，一秒钟内就有几十层水分子吸附在硅片上并渗透到硅表面，这引起硅表面甚至在室温下就发生氧化。天然氧化层的厚度随曝露时间的增长而增加。**

- **自然氧化层带来的问题** 硅表面无自然氧化层对半导体性能和可能性是非常重要的。**自然氧化层将妨碍其他工艺步骤，如硅片上单晶薄膜的生长和超薄栅氧化层的生长。自然氧化层也包含了某些金属杂质，它们可以向硅片中转移并形成电学缺陷。**

沾污的类型——自然氧化层

- **自然氧化层引起的另一个问题在于金属导体的接触区。**接触使得互连线与半导体器件的源区及漏区保持电学连接。**如果有自然氧化层存在，将增加接触电阻，减少甚至可能阻止电流流过。**



硅的自然氧化层需要通过使**用含HF酸的混合液的清洗**步骤去除。抑制自然氧化层的另一个方法是把多步工序集成在一个包含了**高真空室的多腔体设备**中，这样硅片就不会曝露于大气和潮湿的环境中。

沾污的类型——静电释放

静电释放（ESD）也是一种形式的沾污，因为它是静电荷从一个物体向另一个物体未经控制地转移，可能损坏微芯片。ESD产生两种不同静电势的材料接触或摩擦。这种由吸引产生的电流泄放电压可以高达几万伏。半导体制造中特别容易产生静电释放，因为硅片加工保持在较低的湿度中，典型条件为40%±10%相对湿度（RH）。这种条件容易使较高级别的静电荷生成。虽然增加相对湿度可以减少静电生成，但是也会增加侵蚀带来的沾污，因而这种方法并不实用。

- **静电释放带来的问题：**尽管ESD发生时转移的静电总量通常很小，然而放电的能量积累在硅片上很小的一个区域内。**发生在几个纳秒内的静电释放能产生超过1A的峰值电流，简直可以蒸发金属导线和穿透氧化层。放电也可能成为栅氧化层击穿的诱因。**ESD带来的另一个重大问题在于，一旦硅片表面有了电荷积累，它产生的电场就能吸引带电颗粒或极化并吸引中性颗粒到硅片表面。颗粒越小，静电对它的吸引作用就越明显。随着器件关键尺寸的缩小，ESD对更小颗粒的吸引变得重要起来，能产生致命缺陷。

沾污的源与控制

加工硅片的净化间必须严格控制沾污以减小危害微芯片性能的致命缺陷。几乎每一接触硅片的物体都是潜在的沾污来源。**硅片生产厂房的7种玷污源为：**

- 空气
- 人
- 厂房
- 水
- 工艺用化学品
- 工艺气体
- 生产设备

沾污的源与控制——空气

净化间最基本的概念是硅片工厂空气中的颗粒控制。通常的空气是不能用于半导体制造的，因为它包含了太多的漂浮沾污。这些微小的浮质在空气中漂浮并停留很长时间，淀积在硅片表面引起沾污并带来致命缺陷。净化级别标定了净化间的空气质量级别，它是由净化室空气中颗粒尺寸和密度表征的。

	颗粒 / 立方英尺				
级别	0.1 μm	0.2 μm	0.3 μm	0.5 μm	5 μm
1	3.50×10	7.70	3.00	1.00	
10	3.50×10^2	7.50×10	3.00×10	1.00×10^1	
100		7.50×10^2	3.00×10^2	1.00×10^2	
1000				1.00×10^3	7.00
10 000				1.00×10^4	7.00×10
100 000				1.00×10^5	7.00×10^2

超细颗粒：最新的净化空气标准对每立方米空气中的超细颗粒数做了规定，称为“U”描述符。U描述符把直径小于0.1um的颗粒一直到分立颗粒计数器能检测到的最小颗粒规定为超细颗粒。在没有特别说明具体颗粒尺寸的情况下，U描述符把洁净度定义为U（x），其中x是每立方米空气中可容许的超细颗粒的最大数。

沾污的源与控制——人

人员持续不断地进入净化间，是净化间沾污的最大来源。硅片加工的简单活动，如开关门或在工艺设备周围过度活动，都会产生颗粒沾污。**通常的人类活动，如谈话、咳嗽、打喷嚏，对半导体都是有害的。**

颗粒来源	每分钟大于 0.3 μm 的平均颗粒数
静止（坐或站）	100 000
移动手、臂、躯干、脖子和头	500 000
每小时步行 2 公里	5 000 000
每小时步行 3.5 公里	7 500 000
最洁净的皮肤（每平方英尺）	10 000 000

沾污的源与控制——人

超净服 ：为实现净化间内的超净环境，人员必须遵循某些程序，称为净化间操作规程，还必须穿上超净服。超净服系统的目标是满足以下职能标准：



- 对身体产生的颗粒和浮质的总体抑制。
- 超净服系统颗粒零释放。
- 对ESD的零静电积累。
- 无化学和生物残余物的释放。

现代超净服是高技术膜纺织品或密织的聚酯织物。先进的材料对于0.1um及更大尺寸的颗粒具有99.999%的效率级别。超净服对人体的包裹程度可能有所变化。一些工厂除去外部的超净服还要求内衣层，如聚酯内衣。要求人员在最后着装和进入工厂前进行淋浴并使用洗液以阻止皮屑脱落。一些硅片制造厂也要求员工穿戴泡沫防护帽并且排放鼓风机，通过系在腰间的过滤包把使用者的呼吸吹出去。防护帽防止员工唾液中的颗粒沾污制造区域。

沾污的源与控制——人

净化间操作规程如下图所示：

应该做的	不应做的	理由
只有经过授权的人员方可进入净化间	没有接受过净化间应知行为严格培训的人员不得入内，净化间的管理者具有最后的决定权	经过授权的人员才熟悉超净室操作中严格且近乎苛求的规定
只把必需物品带入净化间	禁止化妆品、香烟、手帕、卫生纸、食品、饮料、糖果、木制/自动铅笔或钢笔、香水、手表、珠宝、磁带播放机、电话、寻呼机、摄像机、录音笔、香口胶、梳子、纸板或非净化间允许的纸张、设计图、操作手册或指示图表等	阻断不想要的沾污源进入在半导体器件中产生缺陷
根据公司培训规定的方式着装进入	不允许包裹不严的街头服装进入净化间	确保超净服免受可能进入净化间的沾污
始终确保所有的头部和面部头发被包裹起来	不要曝露脸上和头部的头发	头发是沾污源
遵守进入净化间的程序，如风淋和鞋清洁器（如必要）	不要在所有程序完成之前开启任何一道通往净化间的门	所有的淋浴都可能有助于去除沾污；许多公司由于空气沾污的原因已经停止使用这一道程序
在净化间中所有时间内都保持超净服闭合	不要把任何街头服装曝露于超净室内。不要让你皮肤的任何部分接触超净服的外面部分	不想要的沾污源
缓慢移动	不要群聚或快速运动	这会破坏气流模式

沾污的源与控制——厂房

为使半导体制造在一个超洁净的环境中进行，有必要采用系统方法来控制净化间区域的输入和输出。有三种基本策略用于消除净化间颗粒：

1. 从未受颗粒沾污的净化间着手开始。
2. 尽可能减小通过设备、器具、人员和净化间供给引入颗粒。
3. 持续监控净化间的颗粒，定期反馈信息和维护清洁。

净化间布局：在20世纪70年代早期，LSI制造线制造区的整体净化级别为10000级，而单独工作台的局部级别为100级。业界开发了一种舞厅式布局方法，大的制造间具有10000级的级别，层流工作台则提供一个100级的生产环境。随着20世纪80年代亚微米工艺的到来，生产区与技术区夹层方法引入到净化区。在这种净化间布局中，一个普通的走廊分隔开生产区和服务区。在加工硅片的生产间格内，典型的净化级别为1级，绝大多数设备维护在1000级的服务区内进行。

沾污的源与控制——厂房

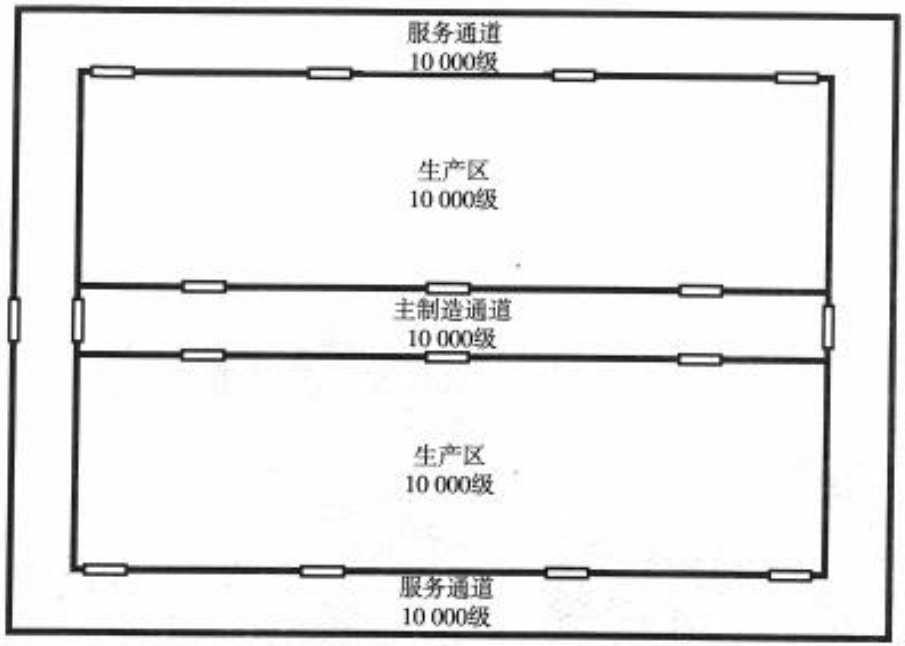


图 6.8　早期净化间的舞厅式布局

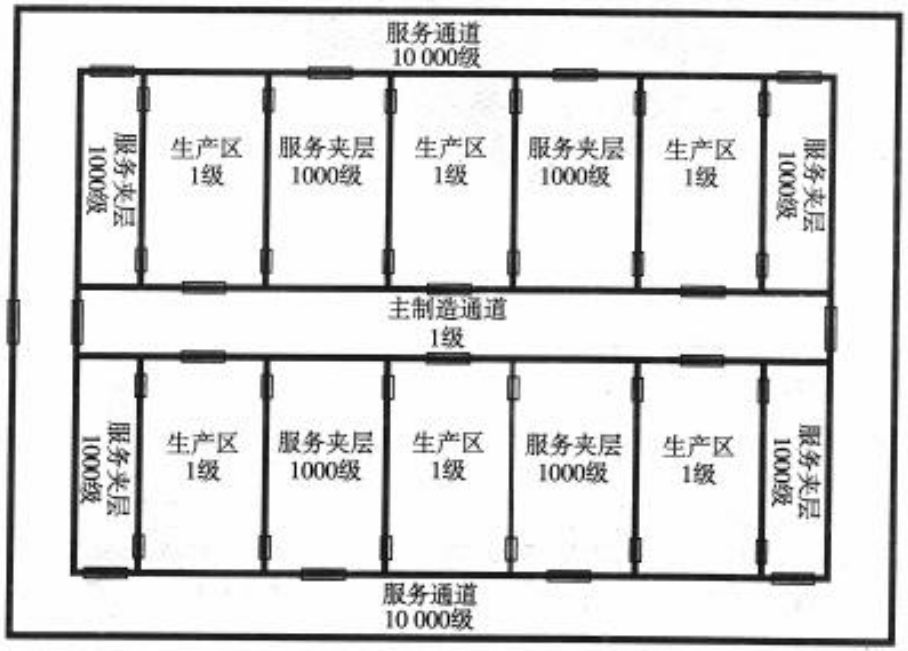


图 6.9　净化间间格和夹层的概念

沾污的源与控制——厂房

气流原理：为了实现净化间中的超净环境，气流种类是关键的。

对于100级或以下的净化间，层状气流是必需的。层状气流意味着气流是平滑的，无端流气流模式。垂直层流对于外界气压具有轻微的正压，充当了屏蔽以减小从设备或人到曝露着的产品的横向沾污。

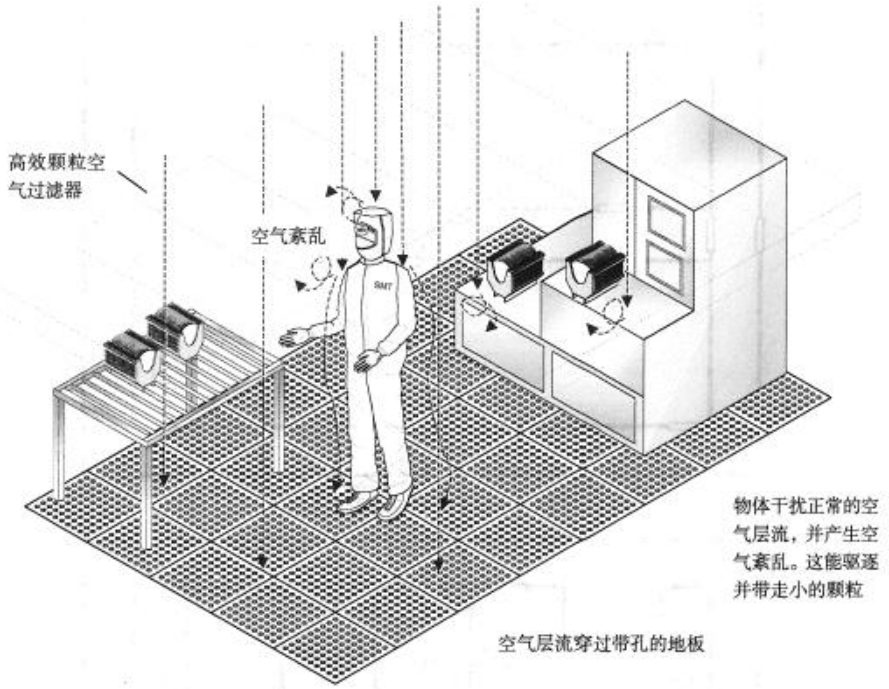


图 6.10　层状气流

沾污的源与控制——厂房

空气过滤：下图展示了硅片工艺线的净化室中空气处理系统的简化图。**空气进入到天花板内的特效颗粒过滤器，以层流模式流向地面，进入到空气再循环系统后与补给的空气一道返回空气过滤系统。**排气系统被用来处理工艺设备和工作区域产生的不希望有的热量和化学物。

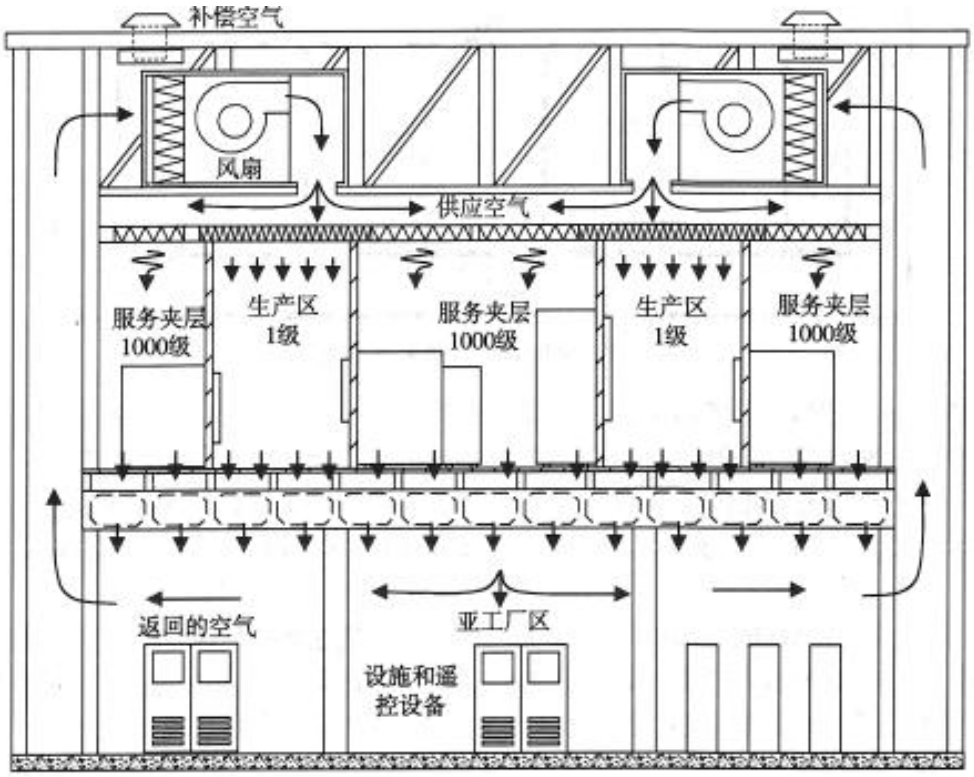


图 6.11　硅片工艺线的空气处理系统

特效颗粒过滤器，要么是高效颗粒空气过滤器（HEPV），要么是超低渗透率空气过滤器（ULPA）。HEPV纤维过滤器用玻璃纤维制作成形，产生层状气流。通常ULPA意指那些具有99.9995%或更高效率过滤直径超过0.12um颗粒的过滤器。

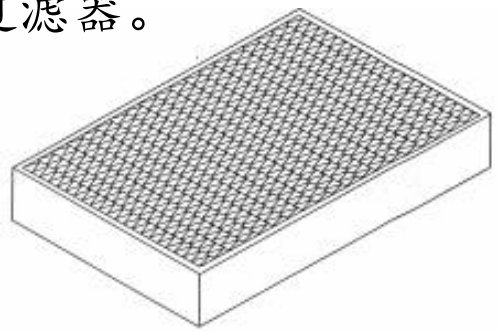


图 6.12　HEPA 过滤器

沾污的源与控制——厂房

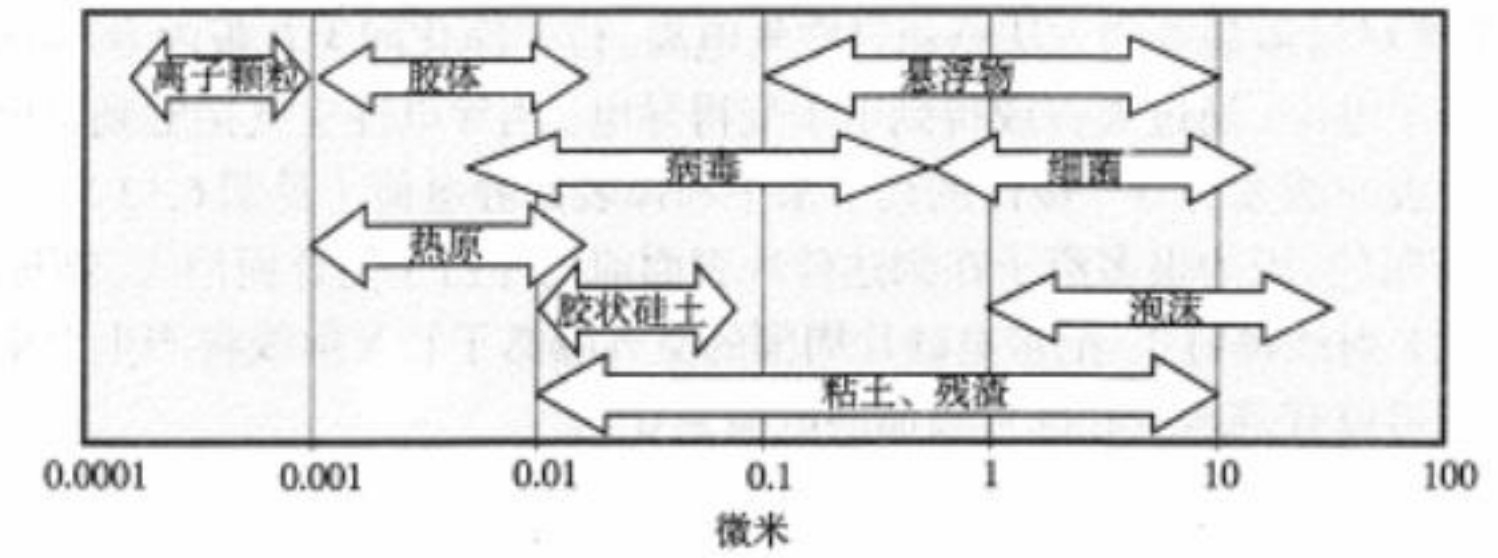
温度和湿度：对硅片加工设备温度和湿度的设定有特别的规定。一个1级0.3um净化间温度控制的例子是68±0.5°F（℃=5/9[°F-32]）。相对湿度（RH）与侵蚀有关。典型的RH设定在40%±10%。

静电释放：多数静电释放（ESD）可以通过合理运用设备和规程得到控制

净化间材料，如手推车、设备等，必须是静电消耗的，意味着这种材料的电阻率通过使用导电性附加材料而降低，允许可动的静电荷流经该材料。同时，净化间里的人员和物体都必须持续接地。静电释放通过硅片接触的人体和所有净化间材料传导，无妨害地通过产品流向地，避免了由硅片上的器件潜在放电引起硅片不可挽回的损害。

沾污的源与控制——水

为了制造半导体，需要大量的高质量、超纯去离子（DI）水（有时称UPW）。去离子水是半导体制造中用得最多的化学品，主要用在硅片的化学清洗溶液和后清洗中。下图展示了水中的各种颗粒及其尺寸。



超纯去离子水中不允许的沾污：1.溶解离子。2.有机材料。3.颗粒。4.细菌。5.硅土。6.溶解氧。

沾污的源与控制——水

去离子水装置：去离子水装置包含两个净化水的主要部分，称为补偿循环和精加工回路。补偿循环从未加工的水中去除颗粒、有机碳总量（TOC）、细菌、微生物、电离杂质和溶解矿物的全体，它包含一个去除大于1微米颗粒的预过滤装置和一个去除电离杂质、细菌及溶解气体的净化部件。精加工回路是水净化系统的最后部分，它可去除其余的沾污。

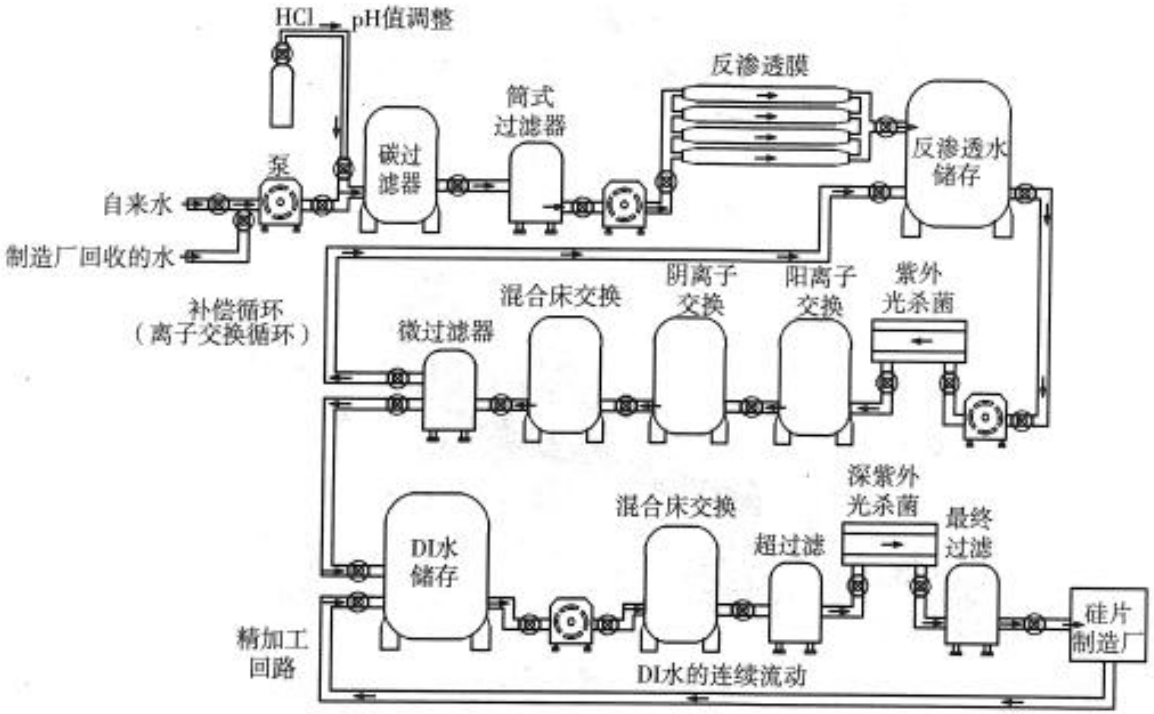


图 6.15　去离子水的补给和精加工回路

沾污的源与控制——水

去离子化：用以制造去离子水的去离子化过程是指，用特制的离子交换树脂去除电活性盐类的离子。这一过程是把水从导电性媒质转变为25℃下具有18MΩ-cm电阻率的电阻性媒质。

去离子水过滤：去离子水补偿循环使用了各种过滤器以达到在水流经过过滤器媒质时捕捉颗粒和胶体。**常见的超纯去离子水过滤技术是反渗透（RO）**，以去除更小的颗粒和金属离子。RO的工作原理是让水在压力下流经一个薄膜过滤器，以隔离电离的盐类、胶体和有机物质。RO能隔离小至0.005微米的杂质，称为超过滤。 超过滤采用加压手段和流经一层细孔尺寸在10埃到0.2微米之间的膜。

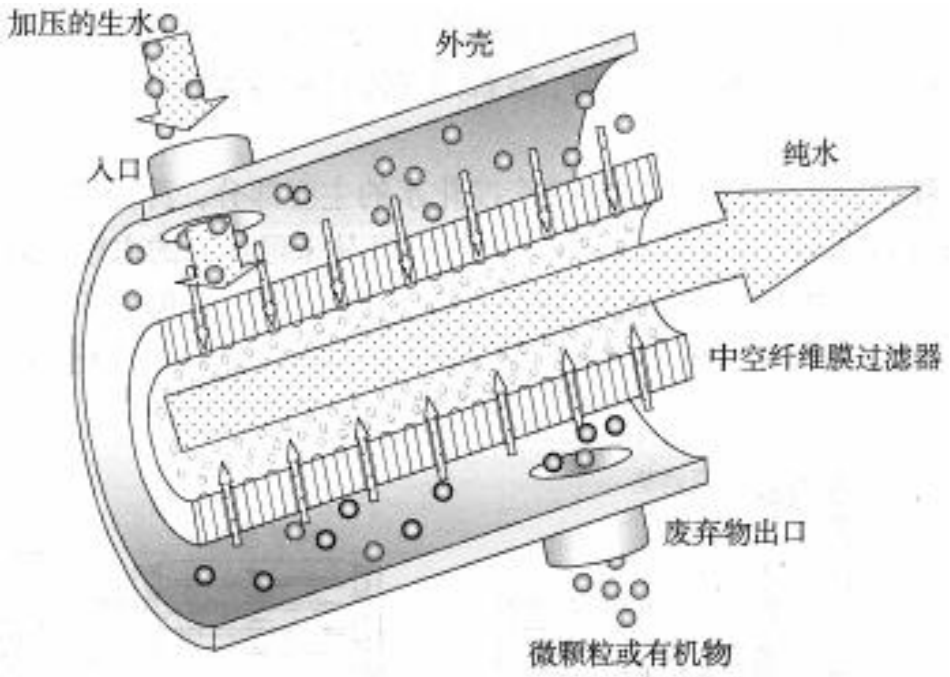


图 6.16　RO 过滤器原理

沾污的源与控制——水

超纯去离子水制备设备还包括一个脱气器装置，用来去除去离子水中的溶解气体（如氧），以减少硅片表面自然氧化层生长这样的沾污。膜萃取器是用来把溶解气体（主要是氧）去除到10ppb以下含量的改进技术（如图）。膜萃取过滤器**由疏水性聚丙烯多孔空心纤维**组成。纤维壁上具有微细的**孔隙可使溶解气体通过。然而，纤维的疏水性不允许水通过这些细孔**。薄膜去除了氧和所有游离气体。

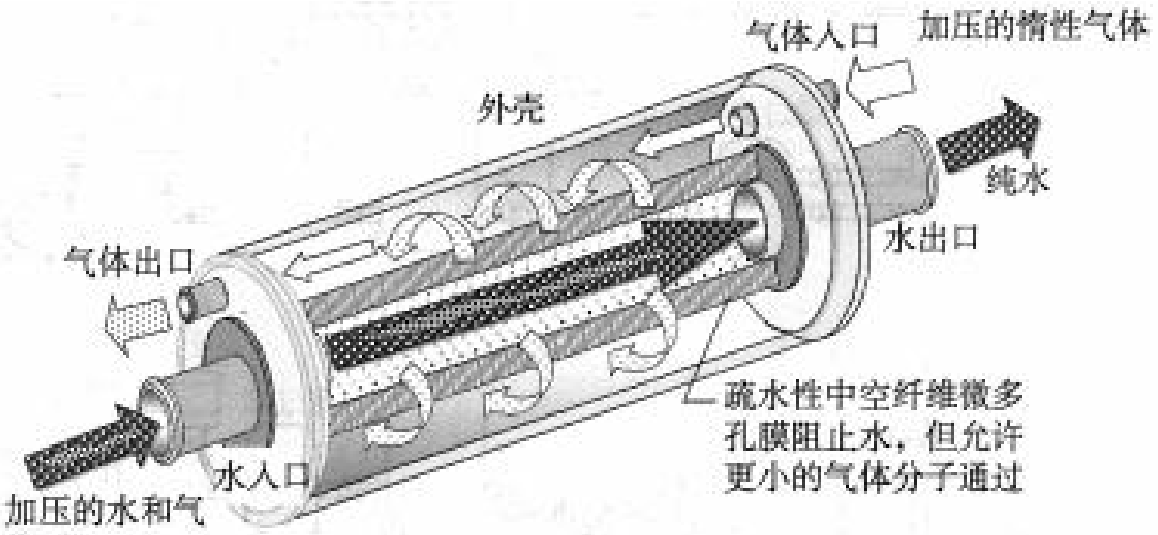


图 6.17　膜萃取过滤器

沾污的源与控制——水

ζ势： ζ势代表胶体（液态中一种很细的悬浮颗粒）能积累的正电荷或负电荷。**水中的颗粒，如硅土胶体、细菌和热源等，通常是具有负电荷ζ势。这些胶体能通过一个带正电的过滤器由水中滤除**，它捕捉小于过滤器细孔直径的颗粒。这种形式的颗粒过滤依靠静电吸引相反ζ势的胶体，而不是依赖于膜的孔隙尺寸。

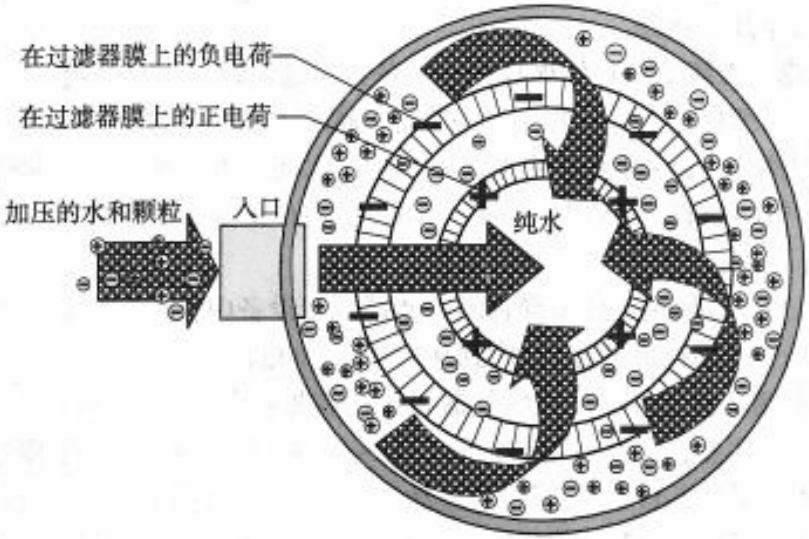


图 6.18　利用ζ势的静电过滤

细菌控制 **超纯水系统采用紫外（UV）灯来杀灭细菌**。水按一定受控流量曝露于紫外光中，灭活某些分子一减少细菌。紫外系统简单又可靠，能把细菌含量减至1%以下。超纯电子级水处理系统的生物控制也通过向水中掺入臭氧来实现。臭氧（O_3）由干燥空气放电产生。生成的臭氧经过提纯并注入到超纯水中以灭杀细菌。当含臭氧的水曝露于紫外光时，所有臭氧都分解为氧而被除去。既然大多数细菌物理直径超过0.2微米，那么现场过滤对去除细菌也是有效的。

沾污的源与控制——工艺化学品

为保证成功的器件成品率和性能，半导体工艺所用的液态化学品必须不含沾污。化学纯度是指容器中特定化学物的百分比。常用过滤器用来保持化学纯度。过滤器应该安置在适当的地方，尽可能靠近工艺室使用现场过滤

过滤器分类如下：

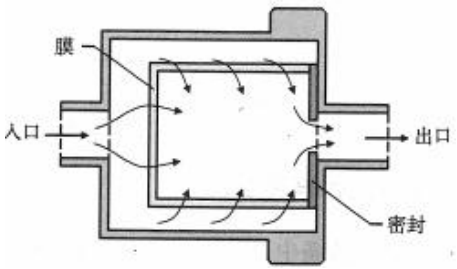
颗粒过滤器： 适用于大约1.5微米以上颗粒的深度型过滤

微过滤： 去除液体中0.1到1.5微米范围颗粒的膜过滤

超过滤： 阻挡大约0.005到0.1微米尺寸大分子的加压膜过滤

反渗透： 也被称为超级过滤。它是一个加压的处理方案，输送液体通过一层半渗透膜，过滤掉小至接近0.005微米的颗粒和金属离子。

过滤器应该不对所需的流量产生显著的压力衰减，不引入二次沾污并与化学品相容。过滤效率是指停留在过滤器中特定尺寸以上的颗粒的百分比



沾污的源与控制——工艺化学品

工艺气体：对于ULSI时代的半导体制造，超纯气体的传送和使用是很关键的。**气体流经提纯器和气体过滤器以去除杂质和颗粒**。某些气体过滤器是全金属的（如镍），不会产生颗粒或释放有机沾污。这些过滤器具有一层镍膜，能经受耐腐蚀性气体，确实可有效过滤至0.003微米的颗粒。其他气体过滤器用聚四氟乙烯制成。

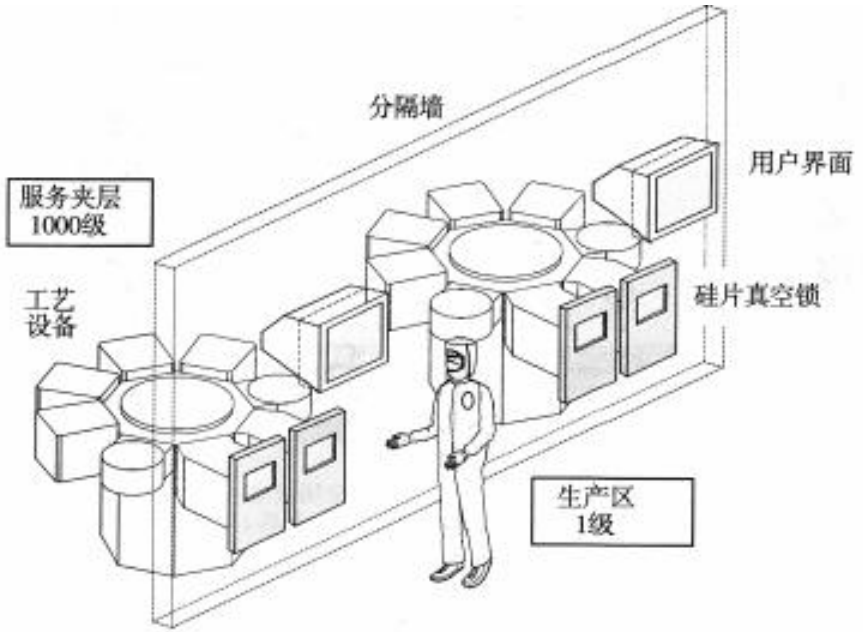
沾污的源与控制——生产设备

制造半导体硅片的生产设备是硅片工厂中最大的颗粒来源。许多硅片制造过程发生在真空中，需要特殊的设计考虑以避免沾污。下面是工艺设备中各种颗粒沾污来源的一些例子：

- 剥落的副产物积累在腔壁上
- 自动化的硅片装卸和传送
- 机械操作，如旋转手柄和开关阀门
- 真空环境的抽取和排放
- 清洗和维护过程

沾污的源与控制——工作台设计

在工艺设备中，采用适当的材料来设计工作台是获得超洁净的净化室所必需的。所有的材料都释放一些颗粒，目标是把释放降低在可以接受的水平上。**光滑、高度抛光的表面是减少颗粒沾污最好的方法。不锈钢是广泛采用的工作台面和净化间设备材料。**经过适当加工，不锈钢具有相对较低的颗粒释放率。**穿壁式装置：**在这种处理中，设备的主要部分位于生产区后面的服务夹层中（如图）。只有用户界面操作平台和硅片架位于生产线内。这种配置隔离开了设备与夹层中的服务区，这是一种低级别沾污的典型。



沾污的源与控制——工作台设计

控制：从半导体制造早期到20世纪70年代，硅片通过镊子或真空棒（用真空来支撑硅片的支架）**手工控制引起颗粒沾污并产生致命缺陷**。

当前生产设备中的硅片控制大量采用了自动化技术。自动硅片处理机完成净化间的大多数硅片控制，在片架和工艺设备的工作区之间装载和卸载硅片，在设备中按预先定义好的操作规程处理硅片。这一步相对于手工控制极大减少了硅片颗粒沾污。

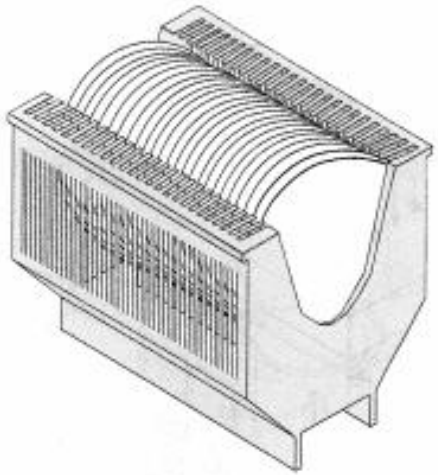


图 6.23　片架

沾污的源与控制——工作台设计

硅片进入了工艺室，它们就被放置于一个卡盘上，在工艺过程中支撑它。在半导体制造的**早期**，卡盘是一个**机械夹具**。**为了减少硅片顶端的颗粒改用了真空卡盘**。然而，**真空卡盘倾向于扭曲硅片的形状**。为了改善硅片表面的工艺一致性，**当前广泛使用了静电吸盘（ESD）**，它产生最少的颗粒并能在工艺过程中平坦支撑硅片。静电吸盘通过对卡盘的电极施加电压产生静电荷工作。电极通过一绝缘介质与硅片后表面隔离。硅片的下表面感应出相反的电荷，把硅片紧紧拉向卡盘。

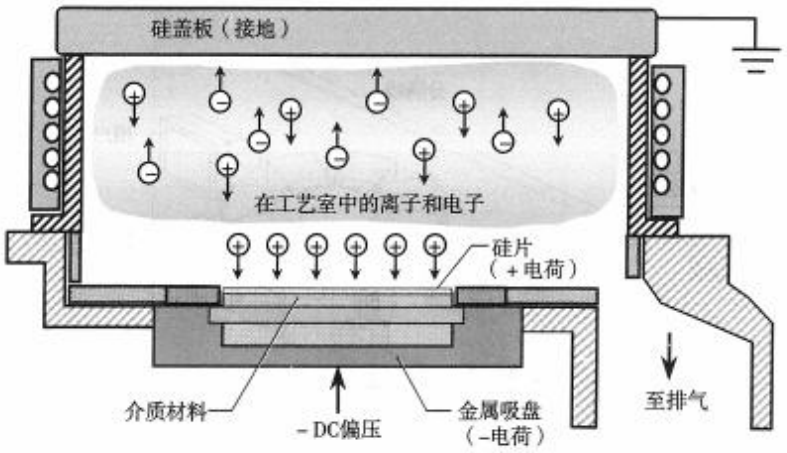


图 6.24　静电吸盘（照片承蒙 Applied Materials 公司允许使用）

沾污的源与控制——工作台设计

微环境：在硅片和净化间环境不位于同一工艺室时，通过一个屏蔽来隔离开它们所创造出来的局部环境（如图）。这一概念也被称为硅片隔离技术。微环境净化区域可以包括用来支撑硅片的支架、硅片工艺室、装载通道和储藏区域。

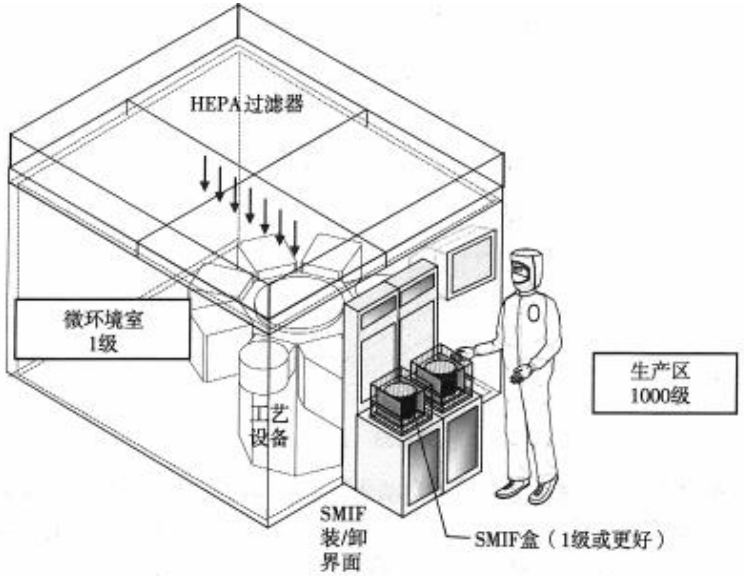
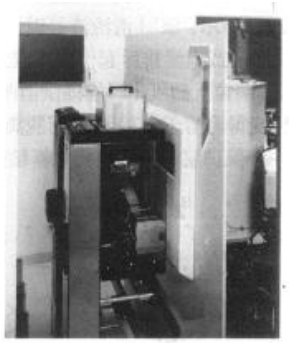


图 6.25　微环境概念



穿壁式装置的 SMIF 容器（照片承蒙 Applied Materials 公司提供）

为了在微环境包围的工艺设备之间转移硅片，使用**一个标准化的容器密封和传送硅片。这个容器与各种设备具有一个标准机械接口（SMIF）**。SMIF系统能加入到现有的设备中，或完全集成到设备附件中。

硅片湿法清洗

由于硅片上关键尺寸的持续缩小，硅片表面在经受工艺之前必须是洁净的。控制沾污最有效途径是防止沾污硅片。然而一旦硅片表面被沾污，沾污物必须通过清洗而排除。

硅片清洗的目标是去除所有表面沾污：颗粒、有机物、金属和自然氧化层。每一工艺步骤都是硅片上器件潜在的沾污源。

占统治地位的硅片表面清洗方法是湿化学法。用在湿法清洗中的典型化学品以及它们去除的沾污列于此表。

硅片制造过程中最关键的表面清洗工艺步骤之一发生在硅片上热生长氧化层之前。超薄氧化层必须从完全洁净的硅片表面开始生长。

沾污	名称	化学配料描述（所有清洗随后伴随去离子水清洗）	分子式
颗粒	piranha（SPM）	硫酸／过氧化氢／去离子水	$H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$
	SC-1（APM）	氢氧化铵／过氧化氢／去离子水	$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$
有机物	SC-1（APM）	氢氧化铵／过氧化氢／去离子水	$NH_4OH//H_2O_2/H_2O$
金属（不含铜）	SC-2（HPM）	盐酸／过氧化氢／去离子水	$HCl//H_2O_2/H_2O$
	piranha（SPM）	硫酸／过氧化氢／去离子水	$H_2SO_4/H_2O_2/H_2O$
	DHF	氢氟酸／水溶液（不能去除铜）	HF/H_2O
自然氧化层	DHF	氢氟酸／水溶液（不能去除铜）	HF/H_2O
	BHF	缓冲氢氟酸	$NH_4F/HF/H_2O$

硅 片 的 清 洗

湿法清洗概况

RCA清洗：工业标准湿法清洗工艺称为RCA清洗工艺，RCA湿法清洗由一系列有序的浸入两种不同的化学溶液组成：1号标准清洗液（SC-1）和2号标准清洗液（SC-2）。

1号标准清洗液（SC-1）的化学配料为$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$按照1:1:5到1:2:7的配比混合。2号清洗液的组分是$HCl/H_2O_2/H_2O$按1:1:6到1:2:8的配比混合。这两种化学配料都是以过氧化氢为基础，习惯上在75℃到85℃之间使用，存放时间为10到20分钟。2号标准清洗液用于去除硅片表面的金属。此外，机杂质被分解。

湿法清洗概况

1号标准清洗液（SC-1）：碱性溶液，能去除颗粒和有机物质。对于颗粒，SC-1湿法清洗主要通过氧化颗粒或电学排斥起作用。

氧化颗粒：过氧化氢是强烈氧化剂，能氧化硅片表面和颗粒。颗粒上的**氧化层能提供消散机制**，分裂并溶解颗粒，破坏颗粒和硅片表面之间的附着力。

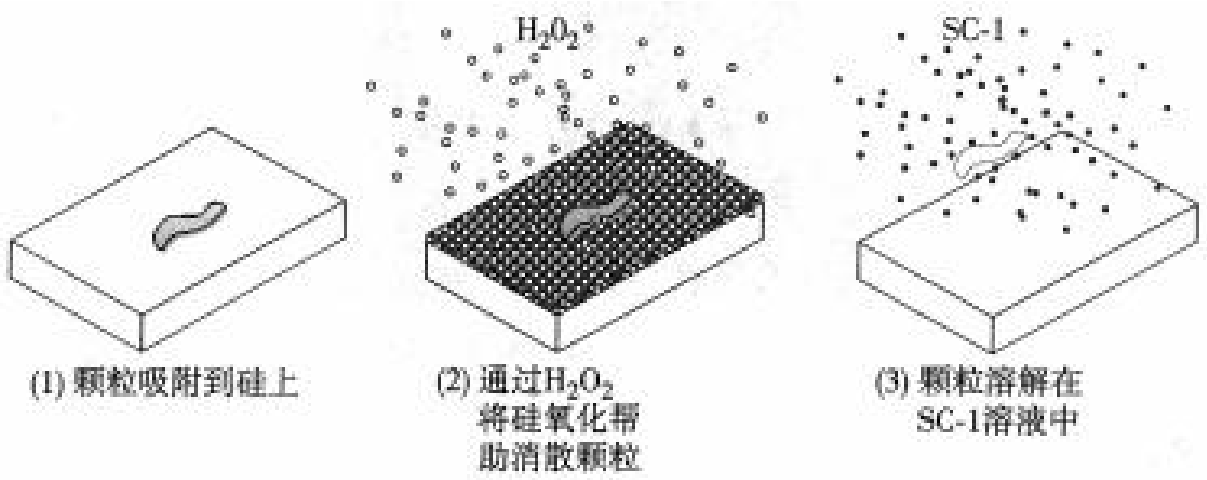


图 6.26　颗粒在 SC-1 中的氧化和溶解

湿法清洗概况

电学排斥：氢氧化铵的氢氧根轻微侵蚀硅片表面，并从颗粒下部切入。氢氧根也在硅片表面和颗粒上积累负电荷。表面和颗粒上的负电荷使得颗粒从表面排斥开关进入SC-1溶液（如图）。此外，表面负电荷的另一个好处是它阻止了颗粒的重新淀积。



图 6.27　颗粒通过负电荷排斥而去除

湿法清洗概况

改进的RAC清洗：对RAC清洗工艺进行改进，主要是因为这种工艺在高温下大量使用化学品和超纯水。**现在RAC的低温清洗很普遍，甚至低到45℃。**当前采用超纯水稀释100倍以上的配料，称为稀释的化学清洗剂，能获得同最初的溶液相同或更好的效果。

RAC湿法清洗取得成功的一个重要因素是超纯水和化学品的可用性。新的清洗方法，如现场化学品生成，比以前提供了更高级别的纯度，产生了更有效的清洗效应。RCA清洗生成大量的化学蒸气，为了防止化学蒸气进入净化间，增加了净化间排放系统的负载。溶液蒸发的另一个问题是它具有随时间推移改变溶液组分的效应。

湿法清洗概况

piranha（食人鱼溶液）清洗：Piranha[pɪˈrɑːnə]是一种强效的清洗溶液，它联合使用硫酸和过氧化氢去除硅片表面的有机物和金属杂质。 Piranha在工艺的不同步骤中使用，有时在SC-1和SC-2清洗步骤之前。最为常见的组分是**7份浓缩H_2SO_4和3份30%的H_2O_2**。通常的方法是把硅片浸入125℃的piranha中19分钟，紧接着用去离子水彻底清洗。Caro酸是piranha的变种，它通过混合380份浓缩H_2SO_4、17份30%H_2O_2和1份超纯水制备而成。

最后的HF步骤：许多清洗方法都是在最后一步时把硅片表面曝露与氢氟酸（HF），以除去硅片表面的自然氧化层。硅片表面无自然氧化层，是生长高纯外延薄膜和MOS电路栅极超薄氧化物（50埃或更薄）的关键。HF浸泡之后，硅片表面完全被氢原子终止，在空气中具有很高的稳定性，避免了在氧化。**氢原子终止的硅表面保持着与体硅晶体相同的状态**。

化学蒸气清洗：用化学去除工艺室内单个硅片上的残余氧化物和金属沾污。硅片曝露在稀HF:H2O的细密喷雾中，接下来是去离子水清洗和IPA（异丙醇）蒸气干燥的步骤。这个方法是为了减少HF的化学用量而提出的，但并没有广泛应用，**因为它对清洗性能的改进是最小的**。

湿法清洗概况

硅片清洗步骤：

清洗步骤	目的
H_2SO_4/H_2O_2（piranha）	有机物和金属
UPW 清洗（超纯水）	清洗
HF/H_2O（稀 HF）	自然氧化层
UPW 清洗	清洗
$NH_4OH/H_2O_2/H_2O$（SC-1）	颗粒
UPW 清洗	清洗
HF/H_2O	自然氧化层
UPW 清洗	清洗
$HCl//H_2O_2/H_2O$（SC-2）	金属
UPW 清洗	清洗
HF/H_2O	自然氧化层
UPW 清洗	清洗
干燥	干燥

湿法清洗设备

由于湿法清洗在半导体制造中广泛使用，**选用设备类型的一个因素是湿法清洗过程中减少化学药品的浓度和用量**。湿法清洗和清洗的趋势是微环境中机械手对无片架的硅片进行操作。

超声：结合SC-1用的最为广泛的一个湿法清洗技术是超声清洗。超声清洗在清洗工艺中采用接近1MHz的超声能量（如图）。**这种工艺在更低的溶液温度下（30℃而不是80℃）实现了更有效地颗粒去除**。

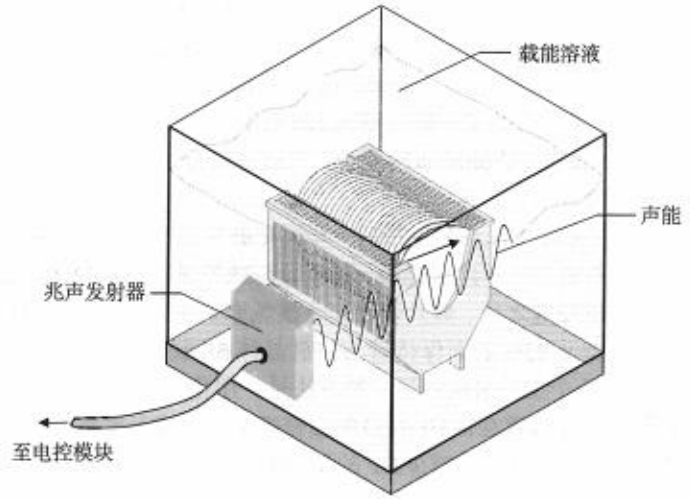


图 6.28　兆声清洗

湿法清洗设备

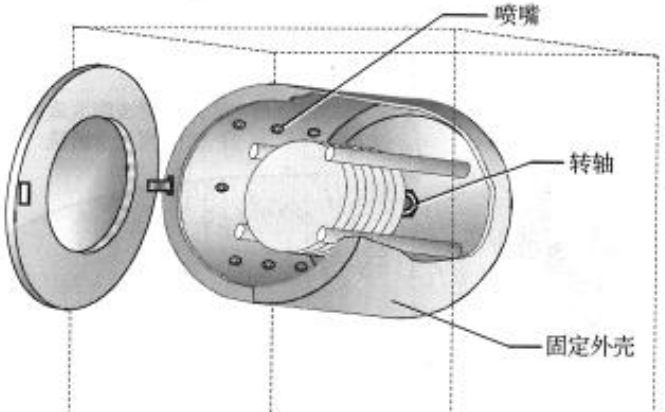
当超声换能器的振动在清洗池的液体中激发起压力波时超声清洗得以实现。超声清洗主要的颗粒去除机制是成穴（气泡的形成）和声流。当压力波低压部分产生的泡被气体或蒸气填充时，成穴便发生。空泡在液体媒质中振荡，由于声能而猛烈破裂（爆聚）。破裂效应就是成穴，**它促进颗粒移除而不损害硅片**。声流是兆声槽内由超声能量引起的液体的稳定流动。**流动的液体比静止的水更具有清除效应**，因为它能运输颗粒离开表面。

当振荡频率低于100kHz时，这一工艺被称为超声。但是，**成穴诱生的蚀损斑在超声频率范围内出现**，而在频段（800-1200kHz）并没有发现。超声在化学清洗和随后的去离子水清洗操作中广泛应用，其另一个原因是由于它减少了所需的化学品用量。

湿法清洗设备

喷雾清洗：在喷雾清洗技术中，湿法清洗化学品别喷射到置于旋转密封腔体内片架的硅片上（如图）。每个清洗步骤后，去离子水清洗液被喷射到硅片上，并且对去离子水的电阻率进行监控，以确定何时所有的化学物都被去除。喷射腔在工艺过程中被密封以隔离化学物和它们的蒸气。完成清洗和清洗循环之后，腔体充入加热的氮气洗涤，并加速旋转以甩干硅片。

喷射设备的一个优点是能持续供给预先调配好的、新近混合的化学品喷射到硅片。当喷射的化学品和清洗水的小液滴以很高能量冲击硅片时，将产生一个物理作用力。喷射的使用和硅片旋转产生的离心力确保了减少化学品和水的用量下的有效清洗。使用“旋转-喷射”技术对金属和有机物沾污的去除也有改善。**然而，喷雾清洗不能提供清洗和清洗的均匀性，因为硅片中心并不像硅片边缘那样高速旋转。**这个问题对于大直径硅片更为重要。



湿法清洗设备

刷洗器：硅片刷洗是去除硅片表面颗粒的一个有效方法。**刷洗在化学机械抛光后广泛使用**，因为化学机械抛光过程产生大量的颗粒。刷洗能去除直径**1微米**或更下的颗粒。聚乙烯醇（PVA）刷子能有效去除颗粒而不损伤硅片。刷洗器可以用双面模式来实现，这样可以同时刷洗硅片的两面。**刷洗器通常与室温的无毒化学剂和去离子水一起使用**，向硅片上喷射液体和刷洗同时进行。

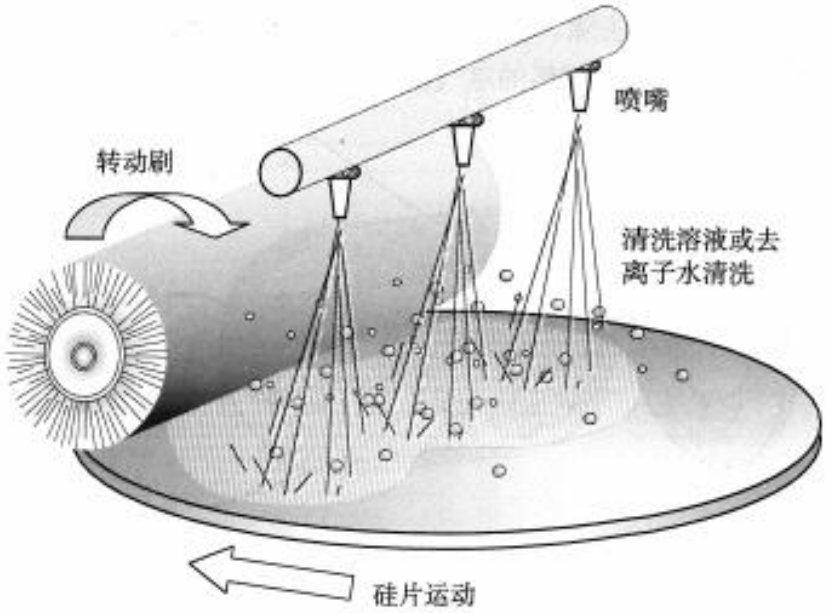


图 6.30　硅片刷洗器

湿法清洗设备

水清洗：清洗完成后的硅片上的化学残余物必须去除。**每一步湿法清洗工艺后面都跟随着超高纯度的去离子水清洗。**清洗过程需要向硅片表面持续不断的供给超纯水。水清洗也可以用来终止HF清洗步骤的氧化腐蚀作用。

溢流清洗器：传统上绝大多数类型的去离子水清洗都是用溢流清洗（如图）。去离子水被送到清洗系统，流经并环绕硅片，有时使用氮气鼓泡器来增进与硅片表面化学物的混合。溢流清洗器的流体运动用来清洗硅片表面扩散到水流中的沾污。**高流动率和无死角是清洗的目标。溢流清洗器是一种常规装置，但是它消耗大量的去离子水。**

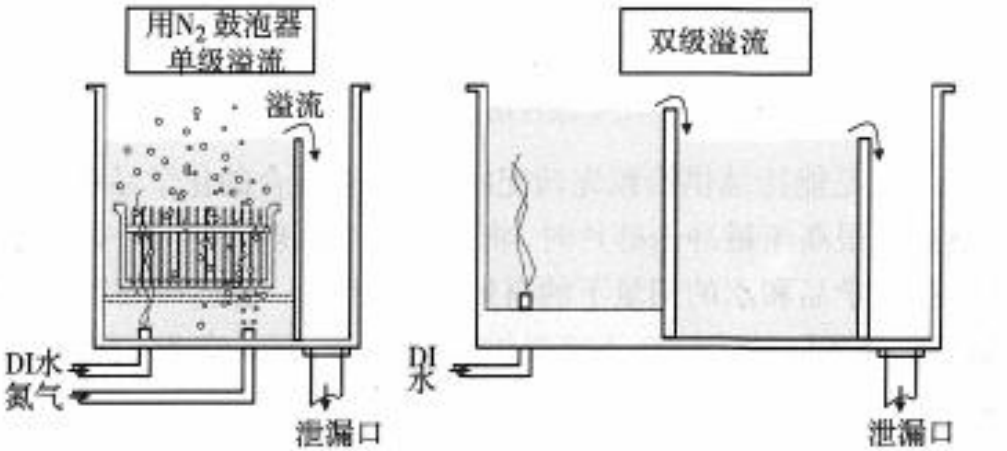


图 6.31　溢流清洗器

湿法清洗设备

排空清洗：硅片装入清洗池时，去离子水喷射到硅片上。当到达某一水位时，快速开启池底的排水管，水立即排空，然后排水管关闭，这个周期按一定次数循环（如图）。惰性气体不断在水中鼓泡，通过产生清洗反应来增进沾污物的去除。

喷射清洗：喷射清洗器典型情况下同硅片清洗和甩干结合在一起使用。它利用水流动的物理作用力去除硅片表面残余的化学物。

加热去离子清洗：优点在于它有助于去除残余化学物（尤其是使用了某种HF酸溶液），能改进干燥后的硅片性能。**然而使用升温后的去离子水产生了硅表面腐蚀的问题，导致表面的微观不平整。**

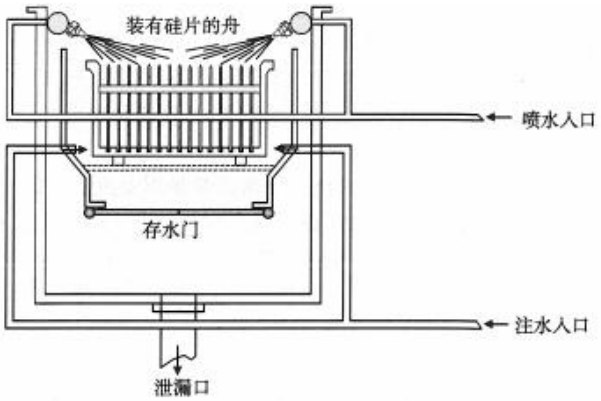


图 6.32　排空清洗

湿法清洗设备

硅片甩干：

有氧化物和RCA清洗的硅片表面是亲水性的。疏水性表面对水具有排斥作用，不允许大面积的水存在，水通常收缩水珠，称为反湿润。**刚经过氢氟酸腐蚀的无氧化物表面由于氢终结表面而是疏水性的**。

旋转式甩干机：一架子硅片送入旋转设备内，**在硅片喷吹加热氮气的同时，通过高速旋转去除水分**。然而也有一些问题，如很难去除空穴中的水分和由机械装置生成的颗粒沾污，高速旋转引起电荷积累吸引颗粒。

异丙醇蒸气干燥：异丙醇（IPA）在一个槽中加热，硅片悬挂在液面以上的蒸气中，当硅片从蒸气干燥机中移走时，溶液蒸气蒸发，得到干燥的硅片。这种**异丙醇蒸气干燥法受颗粒沾污的可能性更低，但是IPA的纯度级别必须加以控制**。

RCA清洗的替代方案

- **干法清洗：**干法清洗技术主要在群集设备中实现。

等离子体干法清洗：干等离子体技术已用来去除有机光刻胶，或作为工艺设备中的集成预处理步骤去除自然氧化层。在等离子体工艺中，气体和等离子体能量用来产生化学反应，达到去除沾污的目的。等离子体清洗后紧接着一次其他清洗。

- **螯合剂：用来结合并去除金属离子。**一但这种螯合剂，如乙二胺四乙酸（EDTA），加入到清洗液中，就能减少溶液重金属的再淀积。它通过改变这类金属的氧化还原势以达此目的。

RCA清洗的替代方案

臭氧：向超纯水中加入臭氧已被认为可能成为某些RCA湿法清洗代替。**臭氧处理过的超纯水结合紧随其后进行的SC-2清洗步骤能有效去除诸如铜和银这样的金属，同时能去除有机沾污。**臭氧注入到去离子水中可以取代piranha步骤用于轻有机物的清洗。

低温喷雾清洗：充分冷却气体（氩）直至形成固体冰粒，喷射到硅片表面去除颗粒沾污。当氩氮混合物流经一盒喷嘴阵列时，氩的冷却通过真空室内的膨胀冷却完成。氮用来稀释氩并且控制固体氩粒子的直径。低温喷雾清洗比湿洗清洗更高级，但在当前并不广泛使用。