



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113980747 B

(45) 授权公告日 2023.08.25

(21) 申请号 202111326662.4

C11D 3/60 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.10

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113980747 A

CN 1072950 A, 1993.06.09

CN 103261387 A, 2013.08.21

CN 111020610 A, 2020.04.17

(43) 申请公布日 2022.01.28

CN 102644084 A, 2012.08.22

CN 102660409 A, 2012.09.12

(73) 专利权人 重庆臻宝科技股份有限公司

地址 401326 重庆市九龙坡区西彭镇森迪

大道66号附72号

CN 108300592 A, 2018.07.20

CN 108865542 A, 2018.11.23

TW 200827436 A, 2008.07.01

(72) 发明人 王燕清 杨佐东

US 6277799 B1, 2001.08.21

(74) 专利代理机构 重庆拓寻知识产权代理事务

所(普通合伙) 50313

US 2021062113 A1, 2021.03.04

US 2012295447 A1, 2012.11.22

专利代理师 雷鈔

霍月青等. 表面活性剂在金属清洗中的应用及研究进展. 中国洗涤用品工业杂志 工业与公共设施清洁. 2016, (第2016年第7期), 第42-47页.

审查员 朱相融

(51) Int. Cl.

C11D 1/83 (2006.01)

C11D 3/04 (2006.01)

C11D 3/06 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图16页

(54) 发明名称

一种半导体材料表面脱脂处理的清洗剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,按质量百分比计,所述清洗剂由氢氧化合物2.1%-3.3%、碳酸盐1.5%-4.5%、焦磷酸盐2.1%-3.9%、三聚磷酸钾1.8%-3%、丙酮缩甘油4.5%-6.3%,阴离子表面活性剂1.2%-3%、非离子表面活性剂2.7%-5.4%组成,溶剂为水。通过适宜组分配比以及阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂1:1.8-1:3的比例搭配,结合丙酮缩甘油更有效促进皂化反应去除油污,达到更好的去颗粒物、去静电等作用。半导体材料表面脱脂处理的清洗剂和金属离子清洗溶液搭配清洗可以更有效的去除金属离子。

清洗前

清洗后



1. 一种用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,其特征在于,按质量百分比计,所述清洗剂包括以下组分:氢氧化合物2.1%-3.3%、碳酸盐1.5%-4.5%、焦磷酸盐2.1%-3.9%、三聚磷酸钾1.8%-3%、丙酮缩甘油4.5%-6.3%,阴离子表面活性剂1.2%-3%、非离子表面活性剂2.7%-5.4%,余量为水;阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的质量比为1:1.8-1:3;所述阴离子表面活性剂为十二烷基二苯醚二磺酸钠;所述非离子表面活性剂为H-66和脂肪胺聚氧乙烯醚。

2. 根据权利要求1所述的用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,其特征在于,按质量百分比计,所述清洗剂包括以下组分:氢氧化合物2.6%-3%、碳酸盐2.6%-3.6%、焦磷酸盐2.1%-3.5%、三聚磷酸钾2%-2.6%、丙酮缩甘油4.5%-5.5%,阴离子表面活性剂1.4%-1.8%、非离子表面活性剂2.7%-5.4%,余量为水。

3. 根据权利要求1所述的用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,其特征在于,所述氢氧化合物为氢氧化钠或氢氧化钾,碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾,焦磷酸盐为焦磷酸钠、焦磷酸钾或焦磷酸二氢二钾。

4. 根据权利要求1所述的用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,其特征在于,所述半导体材料为硅材料、石英材料或陶瓷材料。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂在半导体材料加工中的应用。

一种半导体材料表面脱脂处理的清洗剂

技术领域

[0001] 本发明属于半导体材料技术领域,涉及一种半导体材料表面脱脂处理的清洗剂。

背景技术

[0002] 在TFT液晶等的平板显示器、微型信息处理机、存储器、CCD等的半导体器件的制造过程中,在硅、氧化硅(SiO₂)、玻璃等的基板表面采用亚微米乃至1/4微米的尺寸进行图形形成或薄膜形成。因此,在这些制造的各工序中,该基板表面上微小的污染也得除去使基板表面高度清洁化成为极重要的课题;同样的设备耗材也需要高度清洁化,半导体工程中颗粒物作为重点的管控对象,工程中使用到的产品应通过清洗工艺来清除对颗粒物造成影响的因子。而随着超大规模集成电路的发展、集成度的不断提高、线宽的不断减小,对硅片表面的洁净度及表面态的要求也越来越高。随着要求不断提高,想要得到高质量的半导体器件,不仅只是要求除去硅片表面的沾污,而在清洗过程中造成的表面化学态、氧化膜厚度、表面粗糙度等也成为同样重要的参数。目前,由于清洗不佳引起的电子元器件失效已超过集成电路制造中总损失的一半以上。目前主要应用清洗方法是以1970年Werner提出的RCA清洗技术基础上加以改进、演化来的。是以强酸混合方式进行浸泡清洗,以APM来去除硅片表面的粒子、部分有机物及部分金属,但是此溶液会增加硅片表面的粗糙度。HPM和DHF用于除去硅片表面的金属沾污,但是HPM使用了高浓度强酸,易分解挥发,其在使用过程中的稳定性较差,使用寿命低下,溶液清洗能力失效性快。所以目前所使用的RCA清洗工艺需使用很多对环境不友好的化学试剂,如果大批量使用,对环境的破坏比较严重。而且据研究发现报道,SC1溶液可以有效除去半导体硅体表面颗粒物,但同时又带来了另外的外来金属杂质污染源,如铁、锌和铝等。SC1溶液虽然可以基本清除硅体表面粒径大于0.5 μm 的粒子,但反而增加了粒径小于0.5 μm 粒子的沉积。因此对于半导体材料的清洗工艺的改进非常亟需。硅片表面的清洁度对电子器件的生产以及提高产品的性能、可靠性和稳定性起到至关重要的作用。因此,面对日益提高的电子器件表面质量的要求,亟待开发操作简单、清洗步骤少、使用化学试剂量小、清洗液浓度低及环境友好的清洗工艺方法及相关清洗剂。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种简单的用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,其原料简单,使用浓度低,工业成本低廉,无环境污染物。

[0004] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0005] 1.一种用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂,按质量百分比计,所述清洗剂包括以下组分:氢氧化合物2.1%-3.3%、碳酸盐1.5%-4.5%、焦磷酸盐2.1%-3.9%、三聚磷酸钾1.8%-3%、丙酮缩甘油4.5%-6.3%,阴离子表面活性剂1.2%-3%、非离子表面活性剂2.7%-5.4%,余量为水。

[0006] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的质量比为1:1.8-1:3。

[0007] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述阴离子表面活性剂为磺酸类阴离子表面活性剂。

[0008] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述阴离子表面活性剂为十二烷基二苯醚二磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇羟乙基磺酸钠、仲烷基磺酸钠、 α -烯基磺酸钠。

[0009] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述非离子表面活性剂为H-66和乙烯醚类非离子表面活性剂。

[0010] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述乙烯醚类非离子表面活性剂为异构十醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚。

[0011] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,按质量百分比计,所述清洗剂包括以下组分:氢氧化合物2.6%-3%、碳酸盐2.6%-3.6%、焦磷酸盐2.1%-3.5%、三聚磷酸钾2%-2.6%、丙酮缩甘油4.5%-5.5%,阴离子表面活性剂1.4%-1.8%、非离子表面活性剂2.7%-5.4%,余量为水。

[0012] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述氢氧化合物为氢氧化钠或氢氧化钾,碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾,焦磷酸盐为焦磷酸钠或焦磷酸钾、焦磷酸二氢二钾。

[0013] 进一步,用于半导体材料表面脱脂处理的清洗剂中,所述半导体材料为硅材料、石英材料或陶瓷材料。

[0014] 2.上述任一项所述的表面脱脂处理的清洗剂在半导体材料加工中的应用。

[0015] 进一步,半导体材料为硅材料、石英材料或陶瓷材料。

[0016] 本发明的有益效果在于:本发明提供了一种适用于硅、石英、陶瓷等半导体材料的表面脱脂处理的清洗剂,该清洗剂原料简单,使用浓度低,工业成本低廉,无环境污染物,清洗液性能稳定性好,不会分解挥发,提高了洗液使用寿命,而且对硅产品腐蚀性小,不会增加产品清洗后的Ra。本发明通过氢氧化合物、碳酸盐、焦磷酸盐、三聚磷酸钾、丙酮缩甘油、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂的组合降低硅片表面非饱和化学键化学活性,有效去除如硅抛光片的半导体材料表面沾污,提高其洁净度。尤其以阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂1:1.8-1:3的比例搭配,结合丙酮缩甘油更有效促进皂化反应去除油污,达到更好的去颗粒物、去静电等作用。本发明的碱性脱脂洗液和金属离子清洗溶液搭配清洗可以更有效的去除半导体材料上吸附的金属离子。

附图说明

[0017] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,本发明提供如下附图进行说明:

[0018] 图1为2个样品脱脂清洗前后外观图。

[0019] 图2为硅片样品脱脂清洗后1000倍高清数码显微镜图。

[0020] 图3分别为用于测试的不同样品:硅蚀刻面、硅加工面、石英加工面的脱脂清洗前后样品重量和Ra数据。

[0021] 图4为不同样品脱脂清洗前后1000倍高清数码显微镜图对比。

- [0022] 图5为硅环样品脱脂清洗前后外观对比图。
- [0023] 图6为硅环样品脱脂清洗前后1000倍高清数码显微镜图对比。
- [0024] 图7为蚀刻后石英片用酸性A洗液清洗前后样品的高清数码显微镜图。
- [0025] 图8为硅抛光面用酸性A洗液清洗前后样品的高清数码显微镜图。
- [0026] 图9为中性洗液处理前后的硅加工面和石英面显微镜图。
- [0027] 图10为酸性B洗液清洗前后硅蚀刻面的高清数码显微镜图(2000X)。
- [0028] 图11蚀刻后的硅环清洗前外观,以标记处为微观区域。
- [0029] 图12为硅环用碱性脱脂洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。
- [0030] 图13为硅环用酸性A洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。
- [0031] 图14为硅环用中性洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。
- [0032] 图15为硅环用酸性B洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。
- [0033] 图16-19为不同样品分别处理后表面残留金属元素分析检测结果。
- [0034] 图20为硅环经过RCA清洗后表面残留金属元素分析检测结果。
- [0035] 图21和图22为RCA清洗后样品的高清显微镜图。
- [0036] 图23和图24为本发明研究过程中其他清洗方法测试样品外观图,图23为硅产品,图24为石英抛光面。

具体实施方式

[0037] 为使本发明实施例的目的、技术方案和技术效果更加清楚,下面将结合附图对本发明的优选实施例中的技术方案进行清楚、完整、详细地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。结合本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0038] 实施例1

[0039] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的碱性脱脂洗液:

[0040] 氢氧化钾3%、碳酸钾3.6%、焦磷酸二氢二钾2.1%、三聚磷酸钾2%、丙酮缩甘油4.5%、十二烷基二苯醚二磺酸钠1.8%、H-662.5%(陶氏化学TRITON H-66)、脂肪胺聚氧乙烯醚2%、余量为水;所有百分比按质量体积百分比计算,以下相同。将数个硅产品样品(蚀刻后的石英片、硅片、抛光后的硅片、硅加工面、石英加工面,分别有P型单晶硅、多晶硅等)浸入上述碱性脱脂洗液,用超声波浸泡清洗,温度控制在35-50℃,清洗15-20分钟左右,清洗后去离子水冲洗。清洗后,从产品外观看无油脂类残留物,微观上1000X也是无明显异物。超声波频率为40-50Hz,优选的45Hz。在硅产品清洗工艺中,高效清洗剂液是清洗技术工艺起重要的关键作用,超声波清洗进一步辅助清洗洁净程度和便利操作工序。

[0041] 在实际工业生产中,可先将各物质按以下比例范围进行配置,使用时再稀释至原浓度30%进行使用,方便配置和储存原溶液,有利于工业化批量生产。如本实施例先配置碱性脱脂洗液原溶液:氢氧化钾10%、碳酸钾12%、焦磷酸二氢二钾7%、三聚磷酸钾6.667%、丙酮缩甘油15%、十二烷基二苯醚二磺酸钠6%、H-668.334%、脂肪胺聚氧乙烯醚6.667%、余量为去离子水。

[0042] 在本发明的适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的碱性脱脂洗液中,经实验验证,氢

氧化钾:2.1%-3.3%、碳酸钾:1.5%-4.5%、焦磷酸二氢二钾:2.1%-3.9%、三聚磷酸钾:1.8%-3%、丙酮缩甘油:4.5%-6.3%、十二烷基二苯醚二磺酸钠1.2%-3%、H-66:1.5%-3%、脂肪胺聚氧乙烯醚:1.2%-2.4%,余量为去离子水;在此范围内均有较好的脱脂清洗效果。其中十二烷基二苯醚二磺酸钠也可用十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇羟乙基磺酸钠、仲烷基磺酸钠、 α -烯基磺酸钠等磺酸类阴离子表面活性剂替换,优选的十二烷基二苯醚二磺酸钠。非离子表面活性剂为H-66和乙烯醚类非离子表面活性剂,脂肪胺聚氧乙烯醚也可用异构十醇聚氧乙烯醚(巴斯夫XP-50)、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚等非离子表面活性剂替换,优选的脂肪胺聚氧乙烯醚。在发明中,优选的,通过阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂1:1.8-1:3的比例搭配,结合丙酮缩甘油更有效促进皂化反应去除油污,达到更好的去颗粒物、去静电等作用,更优选二者比例为1:2.5。

[0043] 实施例2

[0044] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的碱性脱脂洗液:

[0045] 氢氧化钾3%、碳酸钾4%、焦磷酸二氢二钾3%、三聚磷酸钾2.8%、丙酮缩甘油5.2%、十二烷基二苯醚二磺酸钠1.6%、H-662%、脂肪胺聚氧乙烯醚1.6%、余量为去离子水;将数个硅产品样品(同实施例1)浸入上述碱性脱脂洗液,用超声波浸泡清洗,温度控制在35-50℃,清洗15-20分钟左右,清洗后去离子水冲洗。

[0046] 将实施例1和实施例2脱脂处理后的样品进行检测,图1为其中2个硅片样品脱脂清洗前后外观图,第三排为某市面脱脂液的同等条件清洗对比图,由图可见,明显比市售产品效果更好。图2为硅片样品脱脂清洗后1000倍高清数码显微镜图,且清洗前后样品重量和Ra无明显变化,微观无腐蚀等异常现象,清洗前后异物去除效果明显。图3分别为用于测试的不同样品:硅蚀刻面、硅加工面、石英加工面的脱脂清洗前后样品重量和Ra数据(测试不同两个点的粗糙度值)清洗前后样品重量和Ra无明显变化,图4为不同样品脱脂清洗前后1000倍高清数码显微镜图对比,由图4可以看出,清洗后异物去除效果明显,无腐蚀现象,对样品微观无损伤。

[0047] 图5为硅环样品脱脂清洗前后外观对比图,由实物图可见清洗后明显没有污物现象,外表干净光滑。图6为硅环样品脱脂清洗前后1000倍高清数码显微镜图对比,同样清洗后无腐蚀或损伤(图中黑影是样品打标号的位置,以便于定位)。

[0048] 实施例3

[0049] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的金属离子清洗液,包括酸性A洗液、中性洗液、酸性B洗液,可处理样品表面的金属元素,所述金属元素包括半导体行业要求的30个金属元素,具体为Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Na、Sr、Sn、Ti、W、V、Zn、Zr。

[0050] 样品先用酸性A洗液在室温下浸泡清洗,清洗时间是15-20分钟左右,清洗后去离子水冲洗;再放入中性洗液中用超声波浸泡清洗,温度控制在35-50℃,清洗15-20分钟左右,清洗后去离子水冲洗;最后放入酸性B洗液中浸泡清洗,温度控制在室温,清洗15-20分钟左右,清洗后用去离子水冲洗干净即可。其中,酸性A洗液为:氟化铵3.9%、氟硅酸2%、H-951.2%(德国朗盛Mersolath95)、硫酸3.5%、余量为去离子水;中性洗液为:丙酮2.25%、丙三醇2%、二甘醇4.5%、丙酮缩甘油5%、二乙二醇单叔丁基醚3.8%(CAS:110-09-8)、余

量为去离子水；酸性B洗液为：盐酸3.7%、双氧水3%、LFG4414%（拓新）、余量为去离子水。

[0051] 超声波频率为40-50Hz，优选的45Hz。在硅产品清洗工艺中，高效清洗剂液是清洗技术工艺起重要的关键作用，超声波清洗进一步辅助清洗洁净程度和便利操作工序。

[0052] 经测试，在以下组分浓度范围内，均能有效除去样品表面的金属元素，酸性A洗液：氟化铵：3.75%-4.35%、氟硅酸：1.5%-2.1%、硫酸：3-4.5%、H-95：1.2%-2.4%，余量为去离子水。中性洗液为：丙酮：2%-3%、丙三醇：1.6%-2.8%、二甘醇：3.6%-5%、丙酮缩甘油：4.2%-5.6%、二乙二醇单叔丁基醚：3.4-4.4%，余量为去离子水。酸性B洗液为：盐酸2.2-4.2%、双氧水：2.8-4%、LFG441：4-4.8%，余量为去离子水。

[0053] 同样在实际工业生产中，可先将各物质按以下比例范围进行配置，使用时再稀释至工作浓度进行使用，方便配置和储存原溶液，有利于工业化批量生产。各洗液母液配制浓度如下，酸性A洗液：氟化铵25%-29%、氟硅酸：10%-14%、硫酸：20-30%、H-95：8%-16%，余量为去离子水；该溶液稀释至母液浓度15%使用。中性洗液：丙酮：10%-15%、丙三醇：8%-14%、二甘醇：18%-25%、丙酮缩甘油：21%-28%、二乙二醇单叔丁基醚：17-22%，余量为去离子水；该溶液稀释至母液浓度20%使用。酸性B洗液：盐酸：11--21%、双氧水：14-20%、LFG441：20-24%，余量为去离子水；该溶液稀释至母液浓度20%使用。

[0054] 实施例4

[0055] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的金属离子清洗液，包括酸性A洗液、中性洗液、酸性B洗液。在本实施例中清洗方法同实施例3，酸性A洗液为：氟化铵4.3%、氟硅酸1.8%、H-95 1.6%、硫酸4%、余量为去离子水。中性洗液为：丙酮2.4%、丙三醇2.4%、二甘醇3.8%、丙酮缩甘油4.67%、二乙二醇单叔丁基醚4.1%、余量为去离子水。酸性B洗液为：盐酸3%、双氧水3.5%、LFG4414.8%、余量为去离子水。

[0056] 实施例3和实施例4用酸性A洗液清洗前后的样品测试图如图7和图8所示，图7为蚀刻后石英片的高清数码显微镜图，图8为硅抛光面的高清数码显微镜图。图9为中性洗液处理前后的硅加工面和石英面显微镜图。图10为酸性B洗液清洗前后硅蚀刻面的高清数码显微镜图（2000X）。

[0057] 实施例5

[0058] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的一种清洗方法：

[0059] a. 脱脂处理：按照各物质质量百分比配置碱性脱脂洗液：

[0060] 氢氧化钾2.6%、碳酸钾2.6%、焦磷酸二氢二钾3.5%、三聚磷酸钾2.6%、丙酮缩甘油5.5%、十二烷基二苯醚二磺酸钠1.4%、H-661.8%、脂肪胺聚氧乙烯醚1.7%、余量为去离子水；将数个硅产品样品（同前实施例1）浸入上述碱性脱脂洗液，用超声波浸泡清洗，温度控制在35-50℃，清洗15-20分钟左右，清洗后去离子水冲洗。清洗后，从产品外观看无油脂类残留物，微观上1000X和1000X也无明显异物。超声波清洗时超声波频率为40-50Hz，优选的45Hz。

[0061] b. 金属离子处理：分别用酸性A洗液、中性洗液、酸性B洗液处理样品表面的金属元素，所述金属元素包括半导体行业要求的30个金属元素，具体为Al、Sb、As、Ba、Be、Bi、B、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Ga、Ge、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Na、Sr、Sn、Ti、W、V、Zn、Zr。

[0062] 脱脂后的样品先用酸性A洗液在常温下浸泡清洗，清洗时间是15-20分钟左右，清洗后去离子水冲洗；再放入中性洗液中用超声波浸泡清洗，温度控制在35-50℃，清洗15-20

分钟左右,清洗后去离子水冲洗;最后放入酸性B洗液中在室温下浸泡清洗,清洗15-20分钟左右,清洗后用去离子水冲洗干净即可。其中,酸性A洗液为:氟化铵3.75%、氟硅酸2%、H-951.8%、硫酸3.2%、余量为去离子水;中性洗液为:丙酮2.5%、丙三醇2%、二甘醇4.8%、丙酮缩甘油5.3%、二乙二醇单叔丁基醚4.36%、余量为去离子水;酸性B洗液为:盐酸2.4%、双氧水3%、LFG4414.4%、余量为去离子水。

[0063] 实施例6-实施例9

[0064] 适用于硅、石英、陶瓷半导体材料的一种清洗方法:

[0065] 具体的方法中除碱性脱脂洗液、酸性A洗液、中性洗液、酸性B洗液的配置浓度(单位%,质量体积百分数)如表1所示,其余同实施例5。

[0066] 表1

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
碱性脱脂洗液:					
氢氧化钾	2.6	2.1	3.3	3	3.3
碳酸钾	2.6	1.5	3.6	4.5	4.5
焦磷酸二氢二钾	3.5	2.1	2.45	2.1	3.9
三聚磷酸钾	2.6	1.8	2.4	2.6	3
丙酮缩甘油	5.5	4.5	4.5	5.4	6.3
十二烷基二苯醚二磺酸	1.4	1.2	1.5	1.8	3
钠					
H-66	1.8	1.5	1.5	2.1	3
脂肪胺聚氧乙烯醚	1.7	1.2	1.6	2	2.4
酸性 A 洗液:					
氟化铵	3.75	3.75	4.1	4.2	4.35
氟硅酸	2	1.5	1.6	2	2.1
H-95	1.8	1.2	1.6	1.6	2.4
硫酸	3.2	3	3.8	3.6	4.5
中性洗液					
丙酮	2.5	2	2.25	2.8	3
丙三醇	2	1.6	2	2.4	2.8
二甘醇	4.8	3.6	4.2	4.5	5
丙酮缩甘油	5.3	4.2	5	5	5.6
二乙二醇单叔丁基醚	4.36	3.4	3.7	3.67	4.4
酸性 B 洗液:					
盐酸	2.4	2.2	3	3.8	4.2
双氧水	3	2.8	3.6	4	4.2
LFG441	4.4	4	4.6	4.8	4.8

[0069] 实施例10

[0070] 验证硅产品在溶液中清洗前后的效果,以蚀刻后的硅环为实验对象,指定一个微观区域(如图11所示)在实施实施例5的清洗方法后进行清洗前后的对比分析,清洗结果如图12-图15所示。图12为硅环用碱性脱脂洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。从图上所示,清洗后没有明显异物存在,洁净很多。图13为硅环用酸性A洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。从图上所示,清洗后残留异物进一步减少。图14为硅环用中性洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。从图上所示,清洗后还是比第一次用酸性A洗液清洗后的要有所减少。图15为硅环用酸性B洗液清洗后再用纯水冲洗后的微观对比清洗前的微观。微观显示同样的位置异物要么减少要么颜色变浅,不会额外增加异物。实施例6-9处理后的效果同本实施例一样,不再放重复附图展示。图16为本发明适用于半导体材料的清洗方法清洗后硅环产品表面残留金属元素分析检测结果,图17为石英产品清洗后表面残留金属元素分析检测结果,图18为硅环产品清洗后表面残留金属元素分析检测结果。图19为本发明在研发过程中其中一个清洗后产品表面残留金属元素分析检测结果,还有比较高的B、Ca、Ni、Mg、K、Na、Zn等金属元素的残留。

[0071] 实施例11

[0072] 使用现有的主要RCA清洗法,以强酸混合方式进行浸泡清洗,其清洗方法如下:

[0073] 1. SPM:SPM以的 H_2SO_4 (体积分数98%) 和的 H_2O_2 (30%) 按照4:1比例配置而成。

[0074] 2. HF (DHF) :HF: H_2O 为1:100~1:250,可以有效去除硅片表面的自然氧化层和部分金属离子。

[0075] 3. APM(SC-1) : NH_4OH : H_2O_2 : H_2O =1:1:5,温度30~80℃。

[0076] 4. HPM(SC-2) :HCl: H_2O_2 : H_2O ,温度65~85℃,用于去除硅片表面的部分钠、铁、镁等金属沾污。

[0077] 图20为硅环经过RCA清洗后表面残留金属元素分析检测结果(编号SM10004的样品,GT10013和HN10036为本发明研究过程中其他清洗方法测试样品),图21和图22为RCA清洗后样品的高清显微镜图,由图可知,还有少许明显杂质残渣。图23和图24为本发明研究过程中其它清洗剂和清洗方法测试样品外观图,由图可知,圈出的区域有发白的印记,分析为因溶液中浓度偏高,导致表面产生腐蚀样。图23为硅产品,图24为石英抛光面。

[0078] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

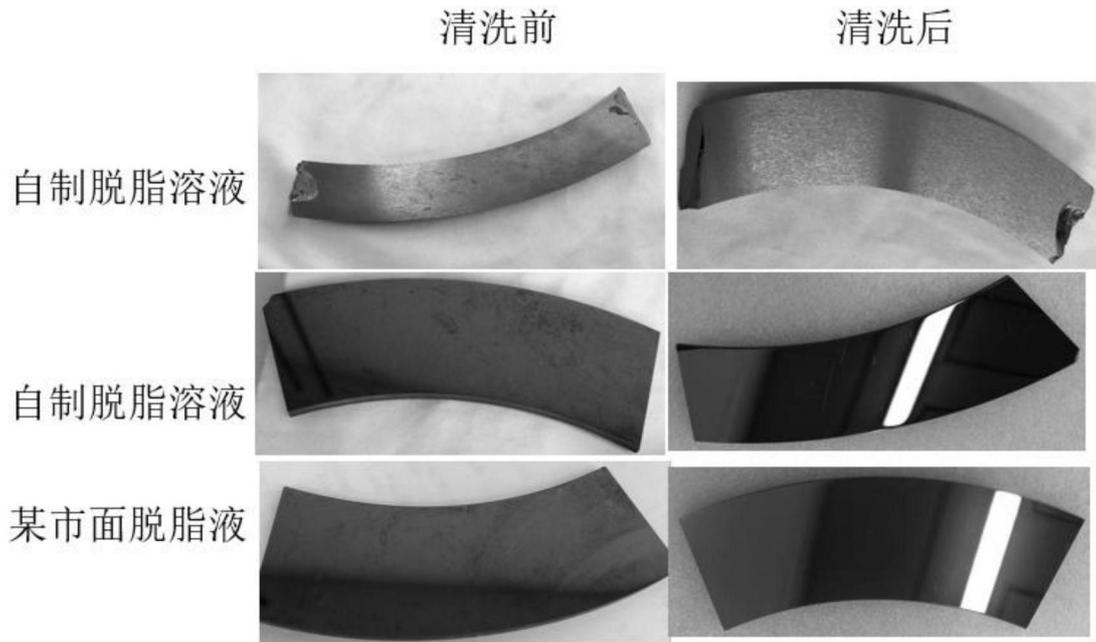


图1

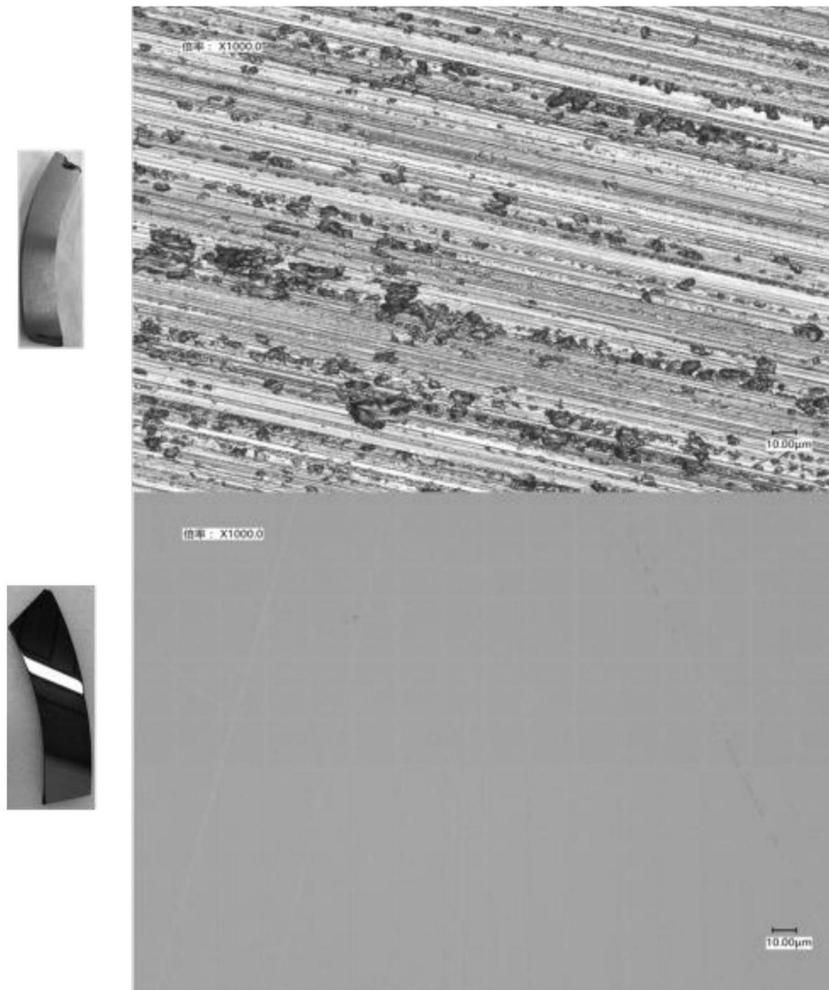


图2

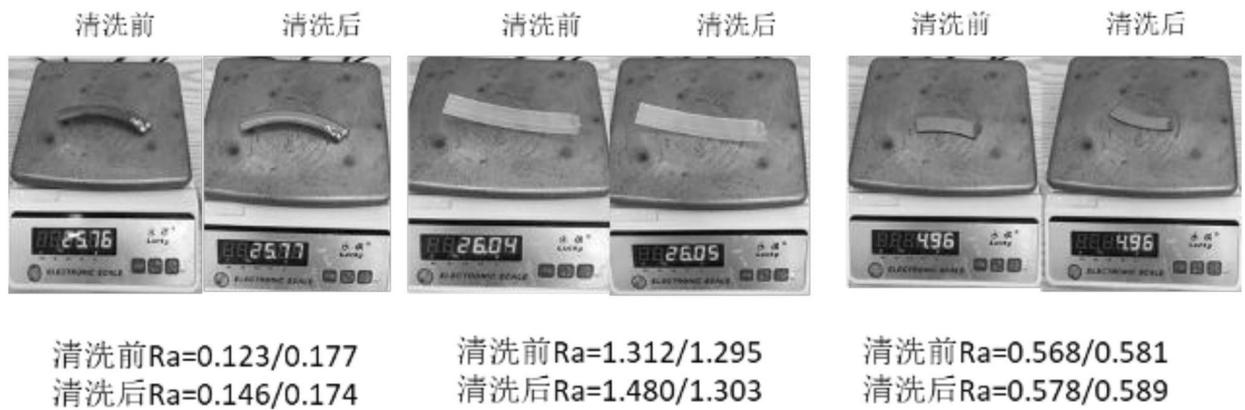


图3

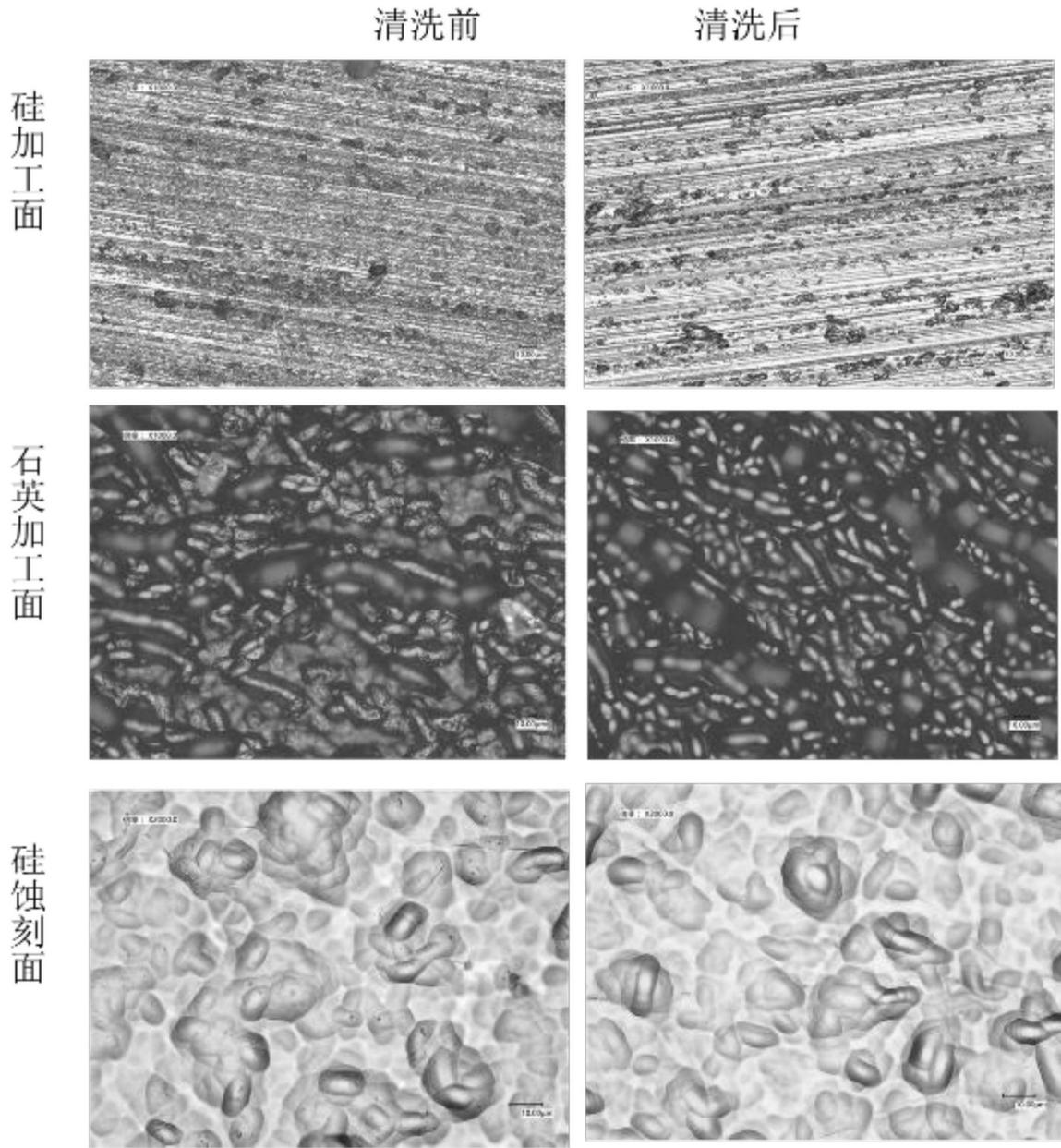


图4

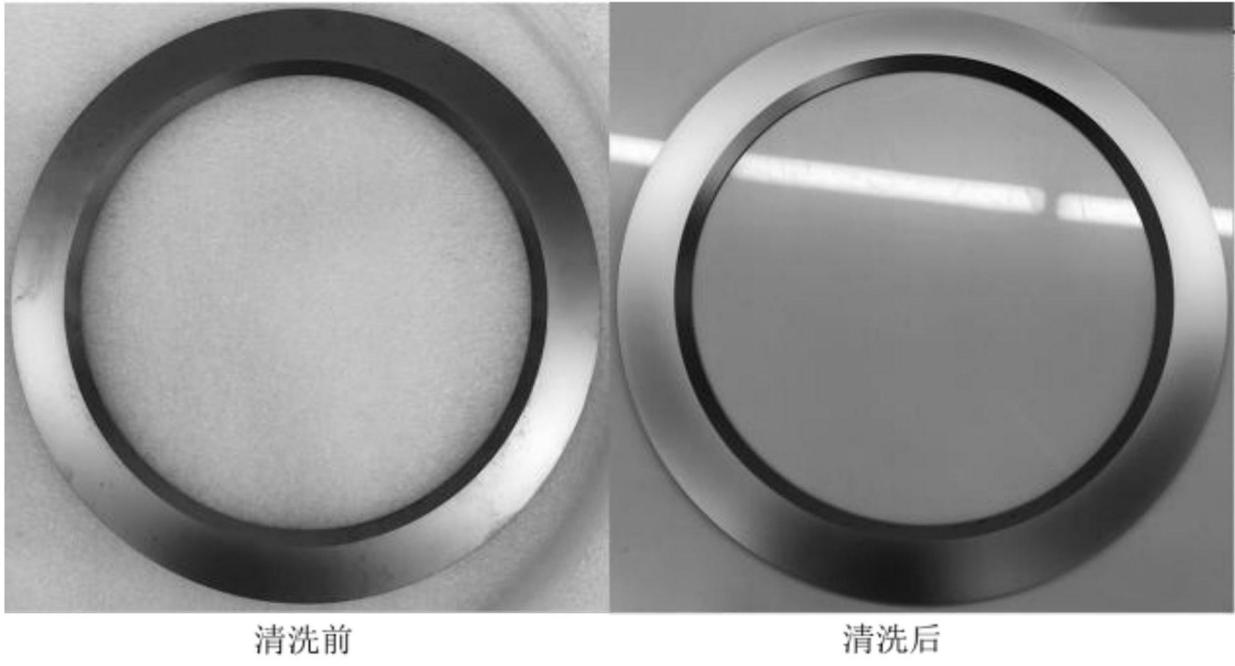


图5

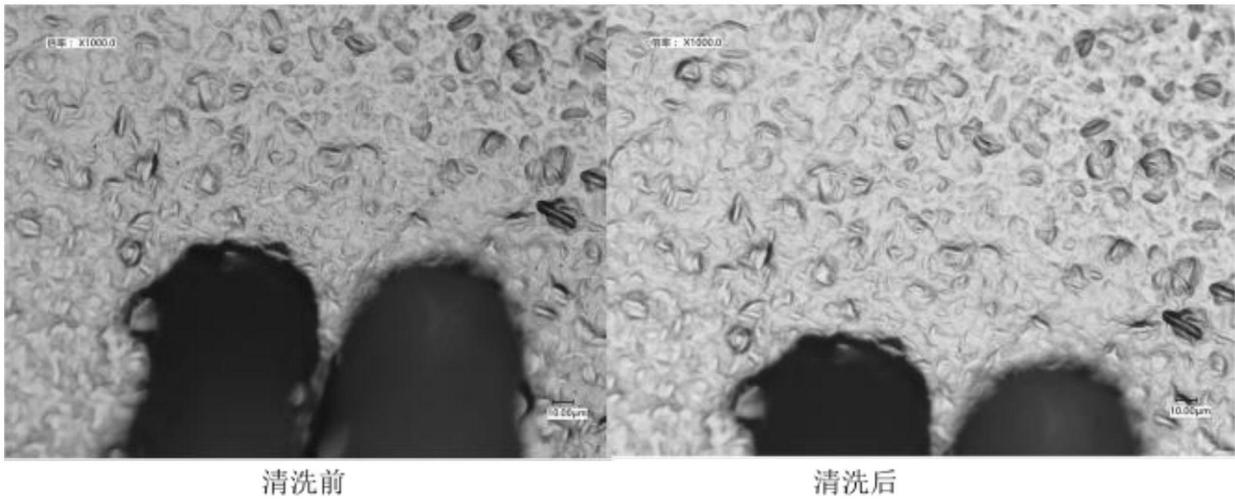


图6

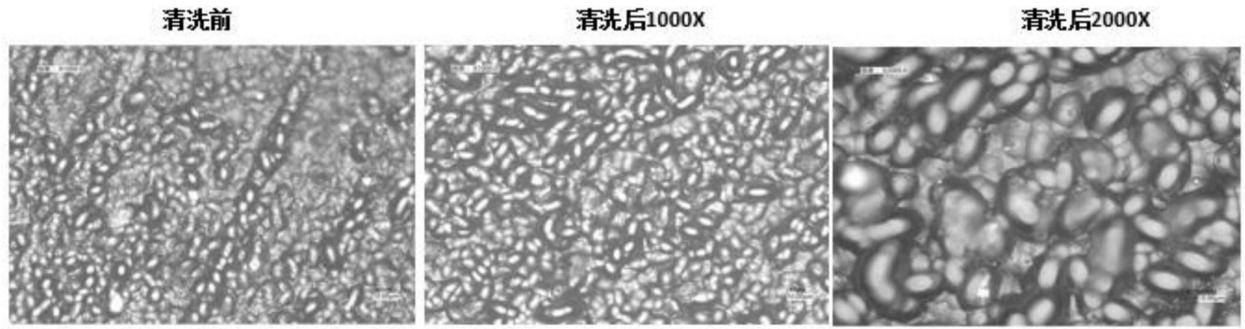


图7

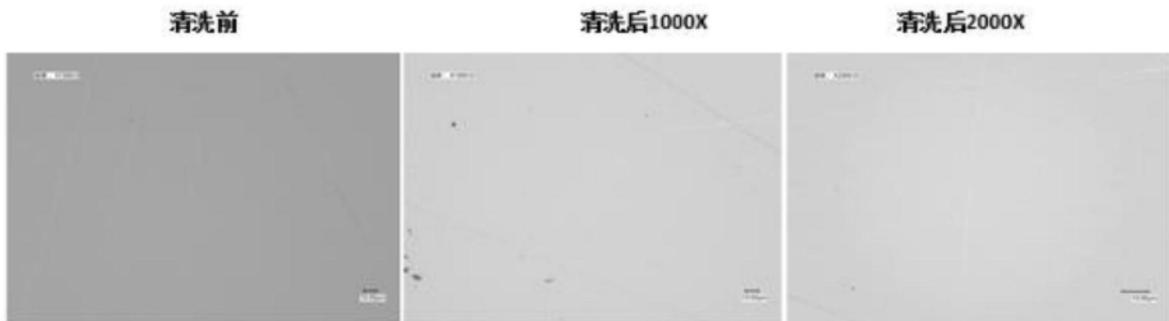


图8

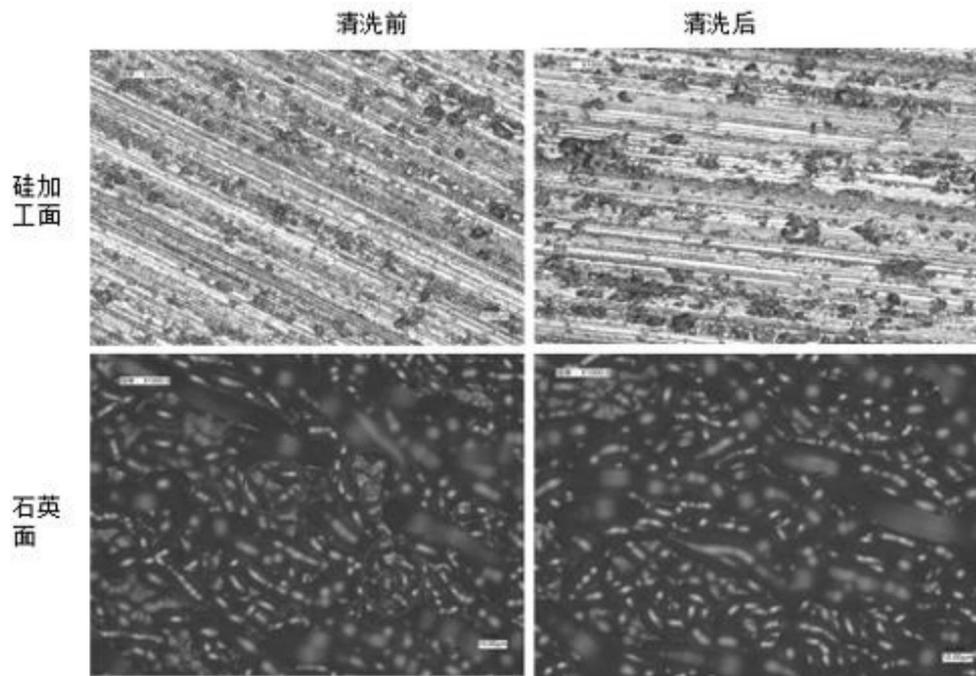


图9

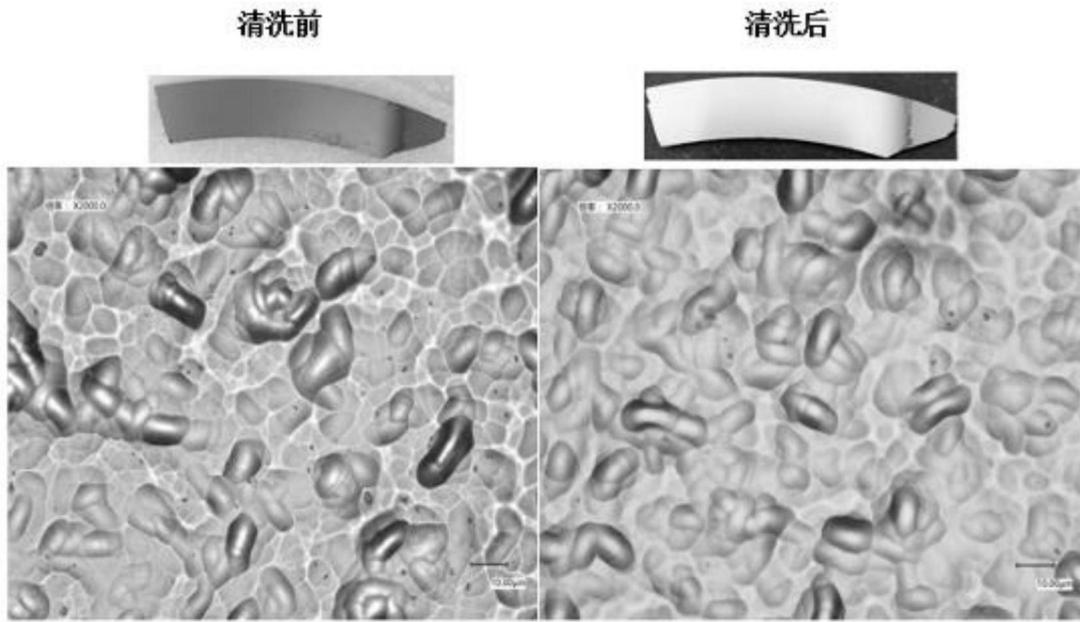


图10

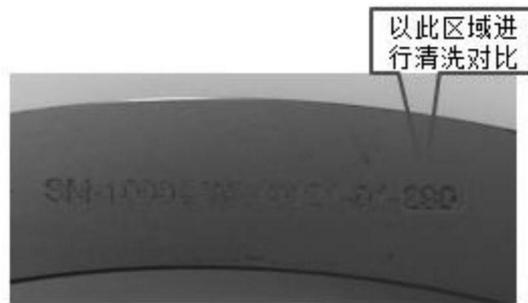


图11

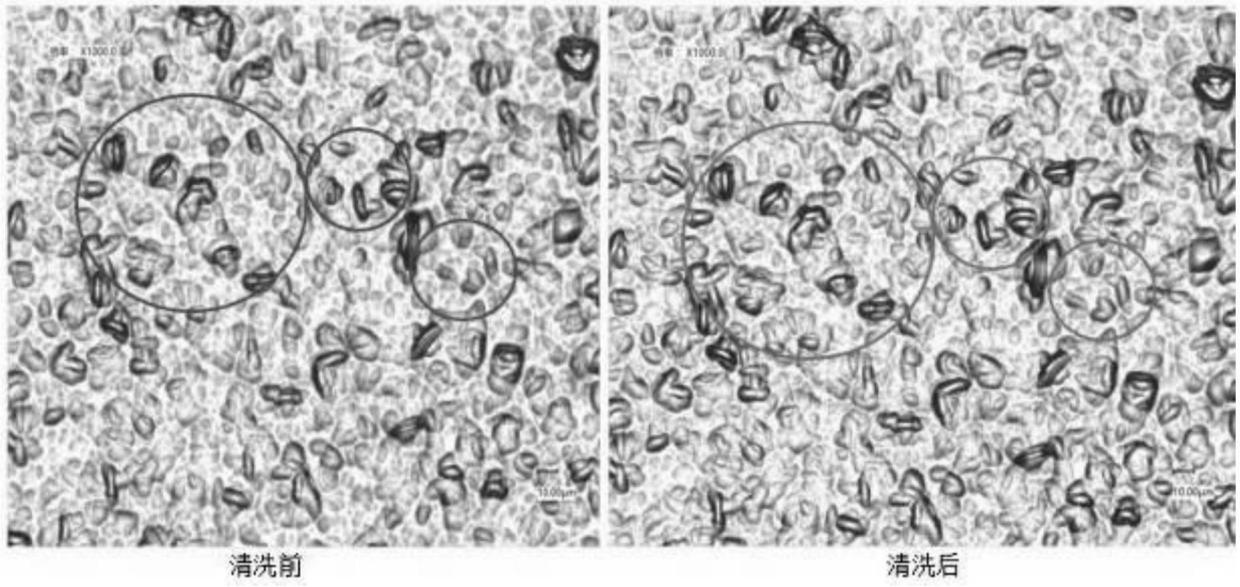


图12

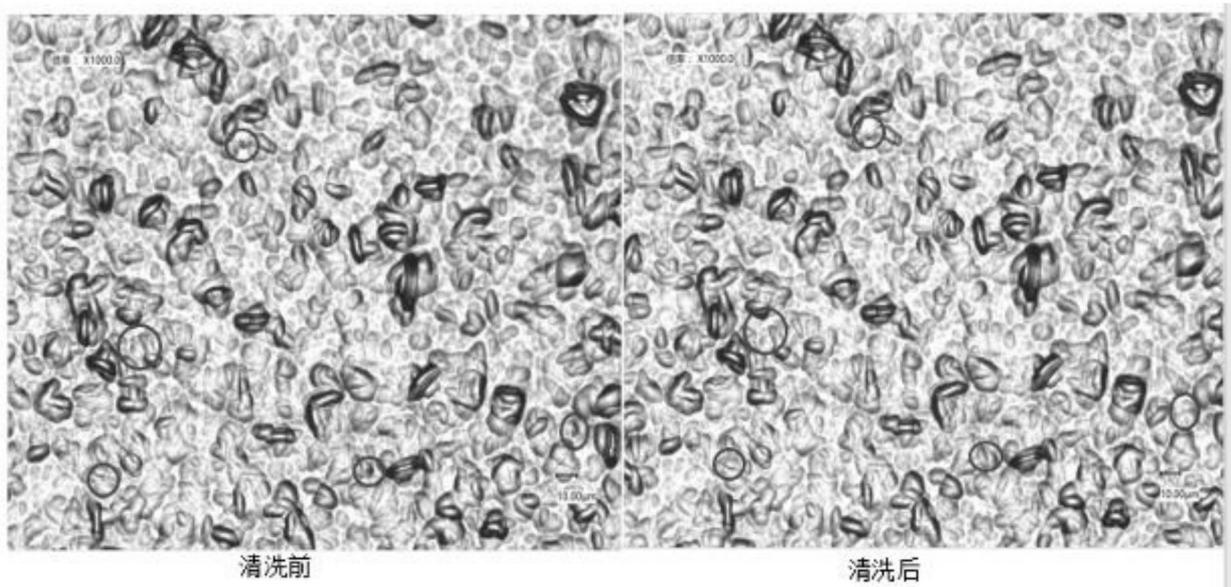


图13

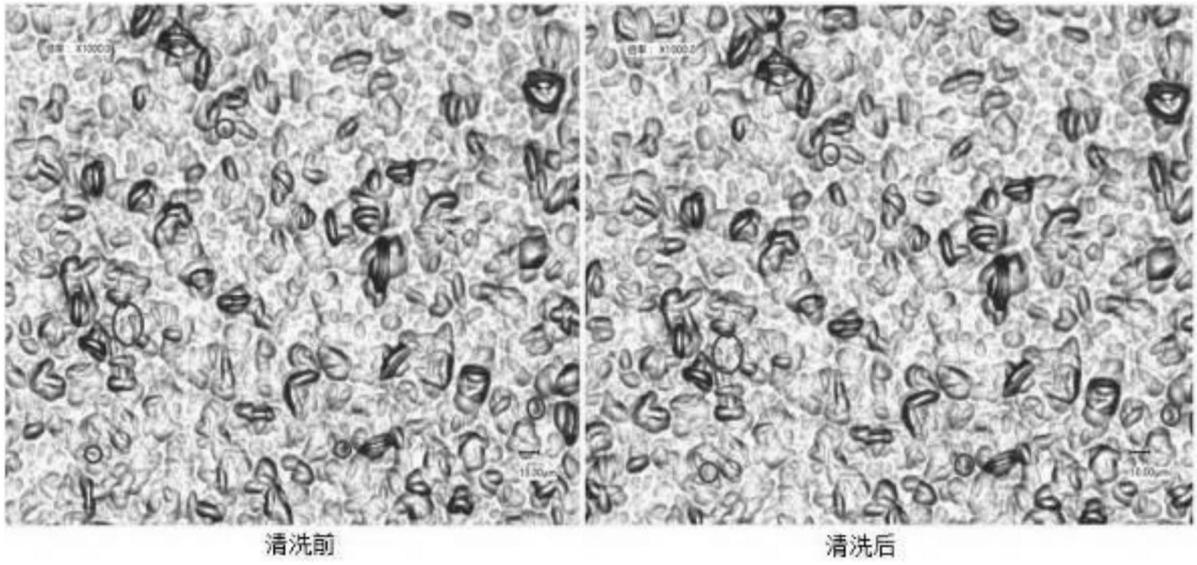


图14

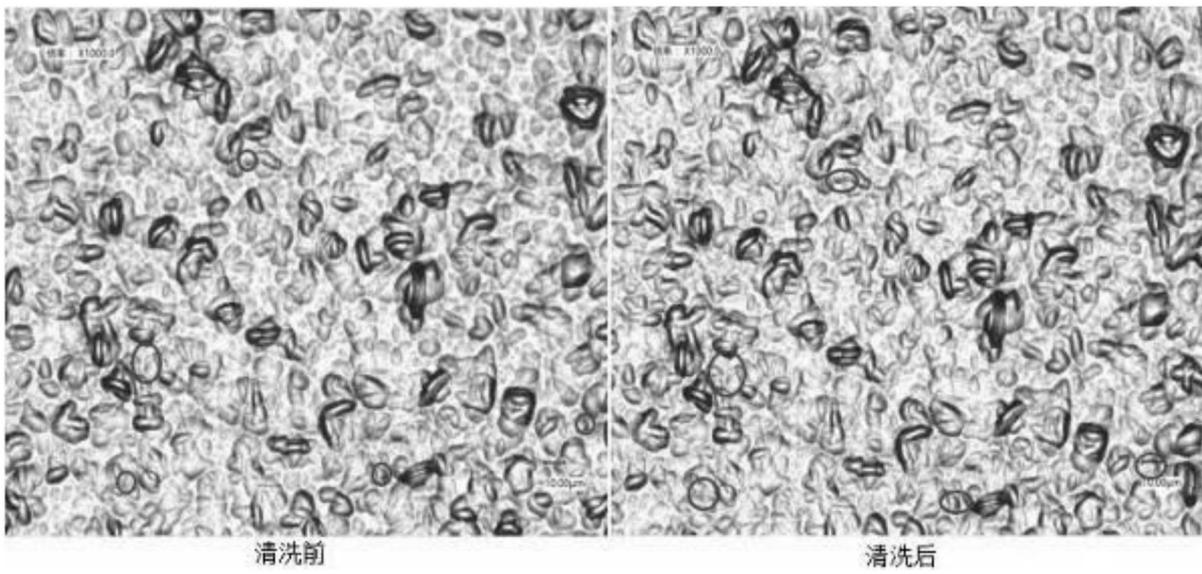


图15

Silicon

		SURFACE CONCENTRATION (x 10 ¹⁰ atoms/cm ²)			
		Method	Silicon Ring	Silicon Ring	Silicon Ring
		Detection Limit	Sample ID:	Sample ID:	Sample ID:
			10012-079	10012-064	10047-022
			Location:	Location:	Location:
			9 O'Clock	9 O'Clock	9 O'Clock
1. Aluminum	(Al)	10	28	29	43
2. Antimony	(Sb)	0.1	0.26	0.38	0.16
3. Arsenic	(As)	1	<1	<1	<1
4. Barium	(Ba)	0.3	<0.3	<0.3	<0.3
5. Beryllium	(Be)	5	<5	<5	<5
6. Bismuth	(Bi)	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
7. Boron	(B)	50	160	160	420
8. Cadmium	(Cd)	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
9. Calcium	(Ca)	10	160	400	210
10. Chromium	(Cr)	5	6.9	<5	<5
11. Cobalt	(Co)	1	<1	<1	<1
12. Copper	(Cu)	2	<2	<2	<2
13. Gallium	(Ga)	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
14. Germanium	(Ge)	0.3	<0.3	<0.3	<0.3
15. Iron	(Fe)	5	41	27	25
16. Lead	(Pb)	0.1	1.5	0.98	0.86
17. Lithium	(Li)	3	<3	<3	<3
18. Magnesium	(Mg)	10	16	11	26
19. Manganese	(Mn)	1	<1	<1	<1
20. Molybdenum	(Mo)	0.3	<0.3	<0.3	<0.3
21. Nickel	(Ni)	2	5.4	6.4	3.3
22. Potassium	(K)	10	22	<10	18
23. Sodium	(Na)	10	110	26	90
24. Strontium	(Sr)	0.3	<0.3	<0.3	<0.3
25. Tin	(Sn)	1	<1	<1	4.8
26. Titanium	(Ti)	5	23	22	25
27. Tungsten	(W)	0.5	<0.5	<0.5	<0.5
28. Vanadium	(V)	1	<1	<1	<1
29. Zinc	(Zn)	3	31	43	42
30. Zirconium	(Zr)	0.1	1.1	1.4	1.2

图16

Quartz: P/N: CQ-10288; S/N: ZQ201028-01-045

SURFACE CONCENTRATION ($\times 10^{10}$ atoms/cm²)

		Method Detection Limit	Quartz Bottom Electrode Focus Ring Location: 9 O'Clock
1. Aluminum	(Al)	10	100
2. Antimony	(Sb)	0.1	0.13
3. Arsenic	(As)	1	<1
4. Barium	(Ba)	0.3	<0.3
5. Beryllium	(Be)	5	<5
6. Bismuth	(Bi)	0.1	<0.1
7. Boron	(B)	50	110
8. Cadmium	(Cd)	0.2	<0.2
9. Calcium	(Ca)	10	210
10. Chromium	(Cr)	5	12
11. Cobalt	(Co)	1	<1
12. Copper	(Cu)	2	2.3
13. Gallium	(Ga)	0.2	<0.2
14. Germanium	(Ge)	0.3	1.9
15. Iron	(Fe)	5	82
16. Lead	(Pb)	0.1	<0.1
17. Lithium	(Li)	3	<3
18. Magnesium	(Mg)	10	24
19. Manganese	(Mn)	1	<1
20. Molybdenum	(Mo)	0.3	<0.3
21. Nickel	(Ni)	2	5.7
22. Potassium	(K)	10	110
23. Sodium	(Na)	10	68
24. Strontium	(Sr)	0.3	0.33
25. Tin	(Sn)	1	5.7
26. Titanium	(Ti)	5	7.1
27. Tungsten	(W)	0.5	<0.5
28. Vanadium	(V)	1	<1
29. Zinc	(Zn)	3	220
30. Zirconium	(Zr)	0.1	1.0

图17

Silicon: P/N: SM-10004; S/N: W191227-01-145

SURFACE CONCENTRATION (x 10¹⁰ atoms/cm²)

	Method	Detection Limit	Si Insert Ring Location: 9 O'Clock
1. Aluminum	(Al)	10	53
2. Antimony	(Sb)	0.1	0.17
3. Arsenic	(As)	1	<1
4. Barium	(Ba)	0.3	<0.3
5. Beryllium	(Be)	5	<5
6. Bismuth	(Bi)	0.1	<0.1
7. Boron	(B)	50	160
8. Cadmium	(Cd)	0.2	<0.2
9. Calcium	(Ca)	10	650
10. Chromium	(Cr)	5	10
11. Cobalt	(Co)	1	<1
12. Copper	(Cu)	2	20
13. Gallium	(Ga)	0.2	<0.2
14. Germanium	(Ge)	0.3	<0.3
15. Iron	(Fe)	5	74
16. Lead	(Pb)	0.1	2.9
17. Lithium	(Li)	3	<3
18. Magnesium	(Mg)	10	36
19. Manganese	(Mn)	1	<1
20. Molybdenum	(Mo)	0.3	<0.3
21. Nickel	(Ni)	2	14
22. Potassium	(K)	10	110
23. Sodium	(Na)	10	110
24. Strontium	(Sr)	0.3	0.41
25. Tin	(Sn)	1	6.0
26. Titanium	(Ti)	5	9.5
27. Tungsten	(W)	0.5	<0.5
28. Vanadium	(V)	1	<1
29. Zinc	(Zn)	3	47
30. Zirconium	(Zr)	0.1	1.0

图18

Silicon			SURFACE CONCENTRATION (x 10 ¹⁰ atoms/cm ²)			
		Method	Silicon Ring E-C-1	Silicon Ring E-C-50	Silicon Ring E-C-100	Silicon Ring E-C-150
		Detection Limit	Location: 9 O'Clock	Location: 9 O'Clock	Location: 9 O'Clock	Location: 9 O'Clock
1. Aluminum	(Al)	10	63	42	92	250
2. Antimony	(Sb)	0.1	0.86	0.14	0.33	0.42
3. Arsenic	(As)	1	<1	<1	<1	<1
4. Barium	(Ba)	0.3	0.61	<0.3	0.38	0.71
5. Beryllium	(Be)	5	<5	<5	<5	<5
6. Bismuth	(Bi)	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
7. Boron	(B)	50	950	540	540	450
8. Cadmium	(Cd)	0.2	0.22	<0.2	<0.2	<0.2
9. Calcium	(Ca)	10	810	180	580	980
10. Chromium	(Cr)	5	<5	<5	<5	<5
11. Cobalt	(Co)	1	<1	<1	<1	<1
12. Copper	(Cu)	2	9.4	12	41	120
13. Gallium	(Ga)	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
14. Germanium	(Ge)	0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
15. Iron	(Fe)	5	33	15	38	66
16. Lead	(Pb)	0.1	0.72	0.13	1.1	1.3
17. Lithium	(Li)	3	<3	<3	10	15
18. Magnesium	(Mg)	10	110	24	85	160
19. Manganese	(Mn)	1	2.9	<1	1.3	3.5
20. Molybdenum	(Mo)	0.3	0.39	<0.3	<0.3	0.35
21. Nickel	(Ni)	2	29	2.7	26	67
22. Potassium	(K)	10	570	100	470	840
23. Sodium	(Na)	10	1,500	210	760	1,700
24. Strontium	(Sr)	0.3	0.77	<0.3	0.63	1.1
25. Tin	(Sn)	1	5.9	5.6	11	4.7
26. Titanium	(Ti)	5	6.4	<5	5.3	7.0
27. Tungsten	(W)	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
28. Vanadium	(V)	1	<1	<1	<1	<1
29. Zinc	(Zn)	3	260	68	220	420
30. Zirconium	(Zr)	0.1	0.56	0.26	0.30	0.44

图19

		SURFACE CONCENTRATION ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)		
	Method	Silicon Ring	Quartz Ring	Silicon Electrode
	Detection	SM-10004	GT-10013	HN-10036
	Limit	Post-Clean	Post-Clean	Post-Clean
		Location: 9 O' Clock	Location: N/A	Location: 9 O' Clock
1. Aluminum	(Al)	10	150	21
2. Antimony	(Sb)	0.1	4.9	0.17
3. Arsenic	(As)	1	<1	<1
4. Barium	(Ba)	0.3	3.9	29
5. Beryllium	(Be)	5	<5	<5
6. Bismuth	(Bi)	0.1	<0.1	<0.1
7. Boron	(B)	50	690	240
8. Cadmium	(Cd)	0.2	<0.2	<0.2
9. Calcium	(Ca)	10	850	1,200
10. Chromium	(Cr)	5	7.2	<5
11. Cobalt	(Co)	1	<1	<1
12. Copper	(Cu)	2	29	34
13. Gallium	(Ga)	0.2	<0.2	<0.2
14. Germanium	(Ge)	0.3	<0.3	<0.3
15. Iron	(Fe)	5	76	84
16. Lead	(Pb)	0.1	0.52	3.3
17. Lithium	(Li)	3	<3	<3
18. Magnesium	(Mg)	10	210	31
19. Manganese	(Mn)	1	3.2	1.9
20. Molybdenum	(Mo)	0.3	1.0	<0.3
21. Nickel	(Ni)	2	8.9	61
22. Potassium	(K)	10	5,500	370
23. Sodium	(Na)	10	910	52
24. Strontium	(Sr)	0.3	2.5	1.6
25. Tin	(Sn)	1	1.0	11
26. Titanium	(Ti)	5	56	13
27. Tungsten	(W)	0.5	<0.5	<0.5
28. Vanadium	(V)	1	<1	<1
29. Zinc	(Zn)	3	110	170
30. Zirconium	(Zr)	0.1	0.93	0.62

图20

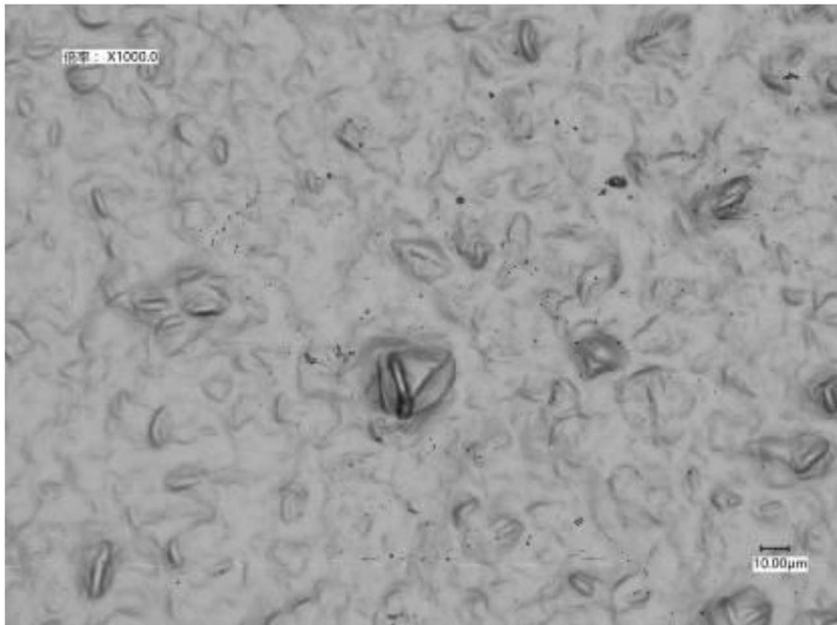


图21

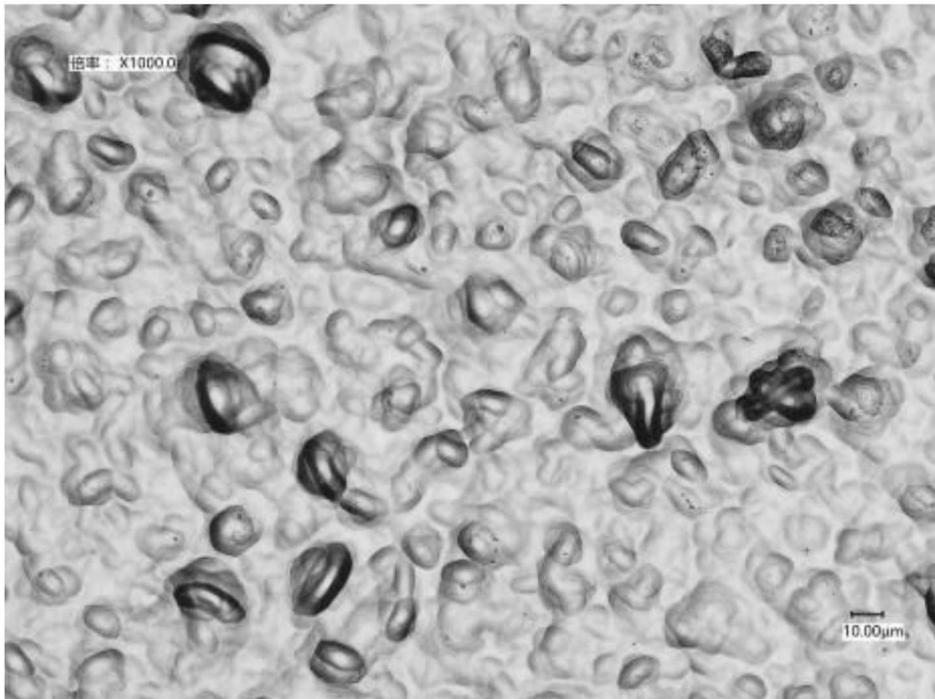


图22



图23

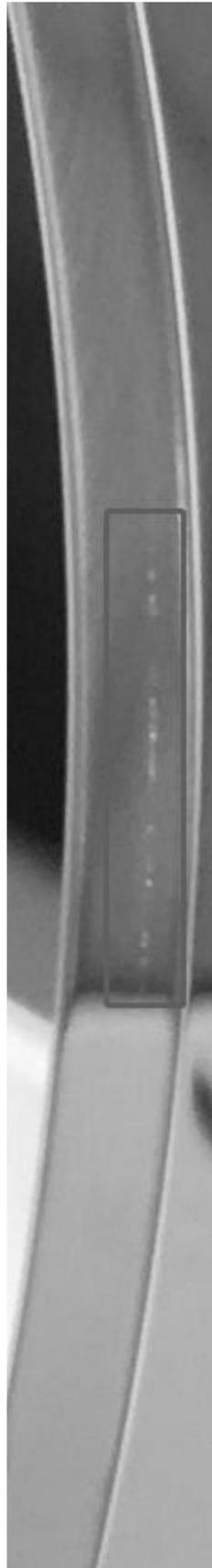


图24