

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 21/306

H01L 21/302

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806615. X

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1303518A

[22] 申请日 1999.5.18 [21] 申请号 99806615. X

[30] 优先权

[32] 1998.5.26 [33] US [31] 09/084,565

[86] 国际申请 PCT/US99/11013 1999.5.18

[87] 国际公布 WO99/62110 英 1999.12.2

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.24

[71] 申请人 MEMC 电子材料有限公司

地址 美国密苏里

[72] 发明人 简帕勒·米逊佛格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 王以平

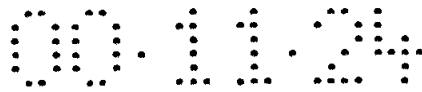
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 腐蚀后碱处理方法

[57] 摘要

本发明涉及从被腐蚀过的半导体晶片的表面去除铝污染物的方法。该方法通过 首先将晶片在包含铝的研磨浆中研磨,腐蚀该晶片,最后将晶片浸入水槽中而实现,该槽包含碱性成分和表面活性剂。

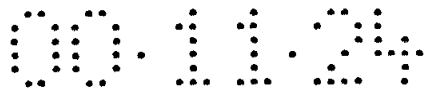
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



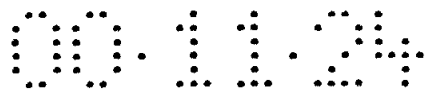
## 权 利 要 求 书

---

1. 一种用于从硅晶片表面去除铝污染物的方法，该方法包括：  
使用包含铝的研磨浆研磨该硅晶片；  
腐蚀研磨过的硅晶片；以及  
将腐蚀过的晶片浸入水槽中，该槽包含碱性成分和表面活性剂，  
且该槽具有至少大约为 10 的 pH 值。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中，碱性成分为氢氧化钾。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中，水槽具有氢氧化钾按重量计算的浓度大约 0.5% 至大约 3%。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中，水槽具有表面活性剂按重量计算的浓度范围大约 1% 至大约 2%。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中，水槽被加热至温度大约 55°C 至大约 65°C。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中，水槽具有 pH 值范围大约 10.5 至大约 12.5。
7. 根据权利要求 1 的方法，其中，晶片浸入水槽持续大约 2 分钟至 4 分钟的时间周期。
8. 根据权利要求 1 的方法，其中，晶片在浸入碱性槽之前保持湿润。
9. 根据权利要求 1 的方法，其中，晶片从碱性槽移出后，进行清洗以除去可能存在于晶片上的有机残余物。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中，清洗步骤包括将晶片浸入包含臭氧水的水槽中。
11. 根据权利要求 10 的方法，其中，清洗槽具有臭氧浓度范围大约 2ppm 至大约 5ppm。
12. 根据权利要求 1 的方法，其中，晶片当浸入水槽中时被转动。
13. 根据权利要求 1 的方法，其中，晶片被转动，以使晶片的至少一部分反复穿过水槽的气-液界面。



14. 一种用于从硅晶片表面去除铝污染物的方法，该方法包括：  
使用包含铝的研磨浆研磨该硅晶片；  
腐蚀研磨过的硅晶片；  
将腐蚀过的晶片浸入水槽中，该槽包含碱性成分和表面活性剂，  
且该槽具有至少大约为 10 的 pH 值以去除铝污染物；以及  
清洗处理过的晶片以去除可能存在于晶片上的有机残余物。
15. 根据权利要求 14 的方法，其中，清洗步骤包括将晶片浸入包含臭氧水的水槽中。
16. 根据权利要求 15 的方法，其中，清洗槽具有臭氧浓度范围大约 2ppm 至大约 5ppm。
17. 一种用于从硅晶片表面去除铝污染物的方法，该方法包括：  
使用包含铝的研磨浆研磨该硅晶片；  
腐蚀研磨过的硅晶片；  
将腐蚀过的晶片浸入水槽中，该槽包含碱性成分和表面活性剂，  
且该槽具有至少大约为 10 的 pH 值以去除铝污染物；以及  
当其被浸入水槽中时，转动被腐蚀过的晶片。
18. 根据权利要求 17 的方法，其中，晶片被转动，以使晶片的至少一部分反复穿过水槽的气-液界面。



# 说 明 书

---

## 腐蚀后碱处理方法

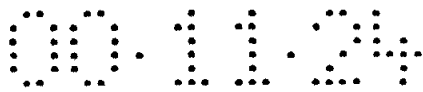
本发明总体涉及用于清洁半导体晶片的方法。更具体地，本发明涉及用于晶片腐蚀之后去除可能存在于单晶半导体晶片表面上的铝污染物的方法。

用于制造集成电路的半导体晶片是通过将单晶硅块切割成薄晶片而制成的。切割之后，晶片经历研磨工艺而具有基本均匀的厚度。然后将晶片腐蚀以去除损伤并产生平滑表面。常规半导体晶体成形工艺的最后一步为抛光步骤，以在晶片的至少一个面上产生高反射无损表面。正是在该被抛光面上制造集成电路。

在研磨步骤之后，通常必须清洁晶片以去除诸如研磨砂粒（氧化铝），有机残余，金属污物，以及其他类型颗粒杂质。如果清洁过程不很有效，晶片表面将被这些杂质污染或“弄脏”。当在染污这些杂质的晶片表面制造集成电路时，这些电路的质量和性能可能会大大地降低。为保证高质量与高性能，晶片通常在亮光或荧光照明之下用视觉检查晶片以检查污染。

弄污半导体晶片的污染物通常产生于晶片的其中一个生产步骤。例如，在研磨操作中，研磨砂粒包含大量氧化铝（矾土）。矾土的硬度和颗粒形状使其尤其适合研磨应用。然而，使用矾土的后果是铝污染物（既有离子形式也有颗粒形式）可能附着到晶片表面。此外，由于在研磨操作之后非常粗糙，铝污染物可能夹陷于晶片表面上的缝隙中。诸如化学腐蚀或清洁处理的后续操作可能不能有效地去除这些污染物。此外，任何这类后续操作对加热的利用因引起这些颗粒更紧地附着在晶片表面而加大了铝污染问题。抛光操作通过去除晶片表面数微米厚度可能减小晶片上的铝污染，但未被抛光的晶片背面仍保持污染。不能去除背面污染物可能导致弄污晶片，进而引起最终产品性能降低。

此前提出了许多方法用于研磨晶片后减低或去除附着到硅晶片表



面的污染物。然而，总的来看，这些方法并非最佳，因为它们不能达到既花费合算又去除污染至有效防止集成电路性能与质量降低的程度。

例如，已经披露导入超声波能量通过清洁槽而有效去除晶片表面的微粒浓度（例如，见 Erk 等美国专利 No. 5,593,505）。由于使用超声波能量需要费用，这类方法增加自晶片去除铝污染的费用。此外，延长暴露于超声波能量可能导致晶片晶格的损坏。

另一种用来去除铝污染的清洁技术利用氧化性清洗溶液（例如，SC-1，一种按 1: 1: 5 比例包含氢氧化铵，过氧化氢，与水的溶液）。总的来看，该技术并非最佳，因其使晶片表面有亲水性（例如，氧终结）。已知氧化铝在此状态下与晶片表面发生反应，形成硅-铝氧化物。当铝和硅形成这种稳定相后，从晶片表面去除铝会非常困难。

因此，仍然需要一种方法，既廉价又有效地从腐蚀过的硅晶片表面去除铝污染物，而不需使用超声波能量。

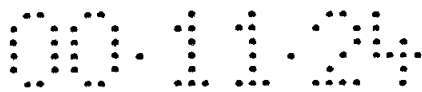
因此，本发明的目的为提供一种用于从半导体晶片表面去除铝污染物而不需使用超声波能量的方法；提供一种用于在晶片被腐蚀以后从半导体晶片表面去除铝污染物的方法；并且还提供一种用于廉价而有效地从半导体晶片表面去除铝污染物的方法。

因此，简而言之，本发明涉及用于从已腐蚀的半导体晶片表面去除铝污染物的方法。该方法的实现是通过首先在一种含铝的研磨浆中研磨半导体晶片，腐蚀晶片，最后将晶片浸入水液槽中，该槽包含碱性成分和表面活性剂。

以下将某种程度地显示和指出本发明的其他目的与优点。

当硅晶片从研磨操作中移出后，研磨浆残留在晶片表面。尤其是，该研磨浆包含氧化铝（例如，矾土），它可能附着于晶片表面。根据本发明的方法，在晶片被腐蚀后，通过将晶片浸入包含碱性成分和表面活性剂的水清洗溶液中而从硅晶片表面去除该铝杂质。

无需特定理论即可确信，碱性槽从半导体晶片表面去除铝污染物的能力部分地依赖于晶片表面上有氧化硅存在。实验显示当晶片表面不存在氧化硅时（即，晶片表面具疏水性，或氢终结时），铝污染物较容



易除去。确信当氧化铝与氧化硅两种物质接触时它们形成一种稳定相，而不论其 pH 值大小（例如， $(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)_x$ ）。因此，如果氧化硅不存在于晶片表面，氧化铝就不会形成稳定相，便于去除铝污染物。

以下反应顺序说明了没有氧化剂的碱槽如何导致晶片具有疏水性表面（即没有或几乎没有氧终结）：

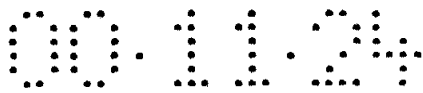


在反应 I 中，羟基（氢氧根）起氧化剂作用，导致晶片具有亲水表面（氧终结）。在反应 2 中，羟基（氢氧根）起反萃剂作用，导致晶片具有疏水表面（氢终结）。因此较快的步骤确定了晶片的表面状态。本发明的方法中，反应 II 比反应 I 以更快的速度进行，因此导致晶片具有疏水的表面状态。如上讨论，这种表面状态便于从晶片表面去除铝污染物。或者，采用氧化化学方法（即 SC-1 槽），反应 I 为较快步骤，于是导致晶片具有亲水的表面状态而妨碍铝污染物的去除。

在本发明的一个较佳实施例中，从单晶硅块切割出薄晶片。然后将该晶片与研磨浆接触而研磨该晶片，给晶片一个基本均匀的厚度。其中，该研磨浆包含研磨砂粒（氧化铝），它附着于晶片表面。

被研磨的晶片随后通过本领域公知的方法腐蚀，去除晶片表面上的损伤并产生平滑晶片表面。较佳地在腐蚀过程中利用酸性腐蚀剂。典型的腐蚀剂包括醋酸，硝酸和氟酸（fluoridic acid）。然而，还可使用其他类型腐蚀剂，包括碱性腐蚀剂。典型的碱性腐蚀剂包括氢氧化钾和氢氧化钠。碱性腐蚀剂溶液的温度较佳地大于约  $90^\circ\text{C}$ ，且碱性成分的浓度较佳地大于约 40%。腐蚀处理以后，一些铝污染物残存于晶片表面。根据本发明的方法，铝污染物从晶片表面的去除是通过将晶片从腐蚀剂转移到含碱性成分和表面活性剂的水槽中实现的。较佳地，在浸入本发明的碱性槽之前不要使晶片变干。无需特定理论即可确信，在腐蚀过程之后浸入碱性槽之前使晶片变干，将导致铝污染物更紧地附着于晶片表面。

晶片在碱性槽中的停留时间通常在大约 2 至大约 4 分钟范围。而



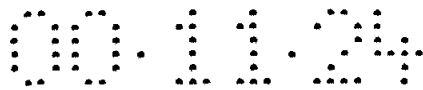
停留时间强烈依赖于要处理的晶片上的铝污染物的程度。较佳地，将电阻、或一些其他本领域公知的加热元件附加到碱性槽上使槽的温度能保持在大约 50℃ 至大约 65℃ 范围之内。更佳地，温度范围从大约 55℃ 至 65℃。这些温度范围是很重要的，因为当碱性槽的温度在 50℃ 至 65℃ 之间时，晶片表面发生轻微腐蚀。通过轻微下切晶片表面，碱性槽去除位于晶片表面缝隙和其他地方的铝污染物。然而较佳地，不得使碱性槽温度超过 65℃，因为这可能导致碱性反应进行得太快太猛，产生有优先腐蚀的区域。

碱性槽的 pH 值很重要，因为已知铝溶于具有相对高 pH 值的溶液。因此，碱性槽的 pH 值通常在大约 10 至大约 13 的范围。而较佳地，碱性槽的 pH 值大约 11 至大约 12。

通过选择合适的碱性成分可以保持所希望的 pH 值。合适的碱性成分包括氢氧化钾 (KOH)，氢氧化钠 (NaOH)，以及氢氧化铵 (NH<sub>4</sub>OH)。任何一种这类碱性溶液可结合表面活性剂一起使用。表面活性剂是业内公知的适合在碱性条件下用作晶片清洗剂 (例如，阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂，或同时包含阴离子和非离子成分的表面活化剂)。表面活性剂较佳地为 Vector HTC (可从 Intersurface Dynamic of Bethel, CT 购买)。

在另一个较佳实施例中，碱性槽包含氢氧化钾浓度通常按重量计算大约 0.5~5%。较佳地，浓度范围按重量计算大约 0.5~3%，并且更佳地，按重量计算大约 1%。碱性槽还包含表面活性剂，较佳地为 Vector HTC (可从 Intersurface Dynamic of Bethel, CT 购买)。较佳地，槽中表面活性剂的浓度范围按体积计算大约 1~5%，并且更佳地，按体积计算大约 1~2%。

将表面活性剂加入本发明的碱性槽中的目的是为了防止晶片表面弄污。它起湿润剂的作用而达到这一目的。如上反应 I 中所示，碱性反应期间产生了氢气。如果晶片表面处于疏水状态，氢气气泡可能附着到晶片表面。这可能导致这些区域优先腐蚀，使晶片有缺陷。表面活性剂成分起到减小晶片上水溶液的表面张力的作用。由此，通过起湿润剂的



作用，表面活性剂保持了晶片表面的亲水性，从而防止氢气泡附着到晶片表面。

相对地，如果选择表面活性剂包含非离子成分，保证碱性槽的温度不超过 65℃是很重要的。如果槽的温度高于 65℃，可能导致产生胶粒和泡沫，引起优先腐蚀和晶片表面的损坏。

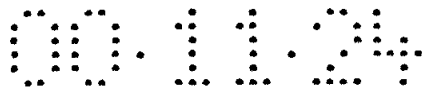
经常使用晶片盒以一次处理多个晶片。当使用晶片盒时，硅晶片的某些区域持续与晶片盒接触。即使碱性槽包含表面活性剂，晶片上与晶片盒形成接触的区域也可能变成疏水性。晶片与晶片盒之间接触点的亲水性对处理高反射材料尤其是个问题。如上反应 I 所示，碱性反应期间产生氢气。这些氢气气泡可能附着于晶片上的疏水性区域，引起优先腐蚀，并因而弄污晶片表面。为消除疏水区域和相应的污染，较佳地，在晶片盒中处理的晶片当浸入碱性槽中时予以转动。通过转动晶片，晶片上不再有与晶片盒持续接触的区域，从而保证晶片的整个表面不受氢气泡的损伤。

利用美国专利 No. 5,593,505 (Erk 等) 所披露的半浸入步骤可达到从晶片表面增强去除铝污染物。在碱性溶液表面形成一个气-液界面。将晶片放入碱性槽中使其基本处于直立状态，晶片的至少一部分在液体中并在气-液界面之下。同时晶片相对于槽旋转往复运动，使得晶片的整个表面反复穿过槽的气-液界面。晶片还可以转动的同时，槽中的液面抬起和降低。这同样导致晶片表面反复穿过气-液界面。最后，作为另一种选择，晶片可以反复地完全浸入槽中然后完全移出槽中。当不断浸入时晶片持续转动。这同样导致晶片表面反复穿过气-液界面。在所有上述实施例中，晶片的至少一部分反复穿过气-液界面。

在本发明的另一个实施例中，碱性槽被不断地过滤和再循环。该特征帮助从碱性溶液中除去铝污染物并有助于防止铝污染物重新沉积到晶片表面。较佳地，再循环系统具有大约每 2 分钟一次槽循环的能力。为保证过滤系统从碱性溶液中有效去除铝污染物，较佳地，过滤网孔范围大约 0.1 ~ 0.3 微米，更佳地，大约 0.2 微米。

较佳地，晶片从碱性槽移出后进行清洗。使用 PI 水，加热的 DI





水，或臭氧水清洗晶片有利于去除晶片表面上表面活化剂遗留的有机残余物。这些清洗液中，臭氧水较佳，因其具有强氧化特性。水溶液中臭氧浓度范围较佳地大约 2~5ppm，更佳地，大约 3~4ppm。

清洗步骤较佳地利用机械手实施以将晶片从碱性槽转移至聚丙烯构成的清洗池中。尽管较佳地利用溢流槽 (overflow bath)，晶片也可利用快速倾倒清洗 (quick-dump-rinse) 或任何其他业内已知的技术。

通过以下实例阐明本发明，实例仅为说明目的而非意在限制本发明范围或实现方法。

### 实例

为确定本发明的方法的有效性，特分析 38 个腐蚀后硅晶片样品的铝污染物。头 21 个腐蚀后晶片样品未经过清洁方法处理。这些样品晶片表面含铝浓度如以下表 1 所示。

其次，12 个样品使用根据本发明的碱性清洗槽进行处理。使用一个晶片盒来转移晶片。从腐蚀处理移出时仍然湿润的晶片被浸入包含阴离子表面活化剂的槽中 4 分钟。表面活化剂的成分包括 KOH，因此，不再向槽中加入额外的 KOH。整个清洁过程，晶片用业内已知的方法进行旋转。槽的最终 pH 值为大约 10.5。此外，该槽保持大约 65℃ 温度。

晶片随后用机械手从碱性槽转移至包含水的溢流清洗槽中，在此停留约 3 分钟。清洗槽温度约 20℃。晶片表面上最终的铝浓度如此下表 1 所示。

最后 5 个腐蚀后晶片同样使用根据本发明的碱性清洗槽进行处理。同样，使用一个晶片盒来转移晶片。从腐蚀处理移出时仍然湿润的晶片被浸入包含氢氧化钾和 Vector HTC 表面活化剂的槽中 4 分钟。整个清洁过程，晶片用业内已知的方法进行旋转。槽中氢氧化钾的浓度大约 0.5%，且槽中表面活化剂的浓度大约 1%。槽的最终 pH 值为大约 12.5。此外，该槽保持大约 65℃ 温度。

晶片随后用机械手从碱性槽转移至包含水的溢流清洗槽中，在此停留约 3 分钟。清洗槽温度约 20℃。晶片表面上最终的铝浓度如以下

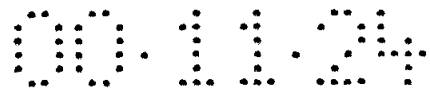


图 1 所示。

从图 1 容易看出，实施本发明的方法可以极大地降低硅晶电表面上铝污染物水平。

由以上可以看出，达到了本发明的几个目的。

以上描述的方法可以进行各种改变而不偏离本发明的范围，以上描述阐述的所有内容意在解释而非限制。

说明书附图

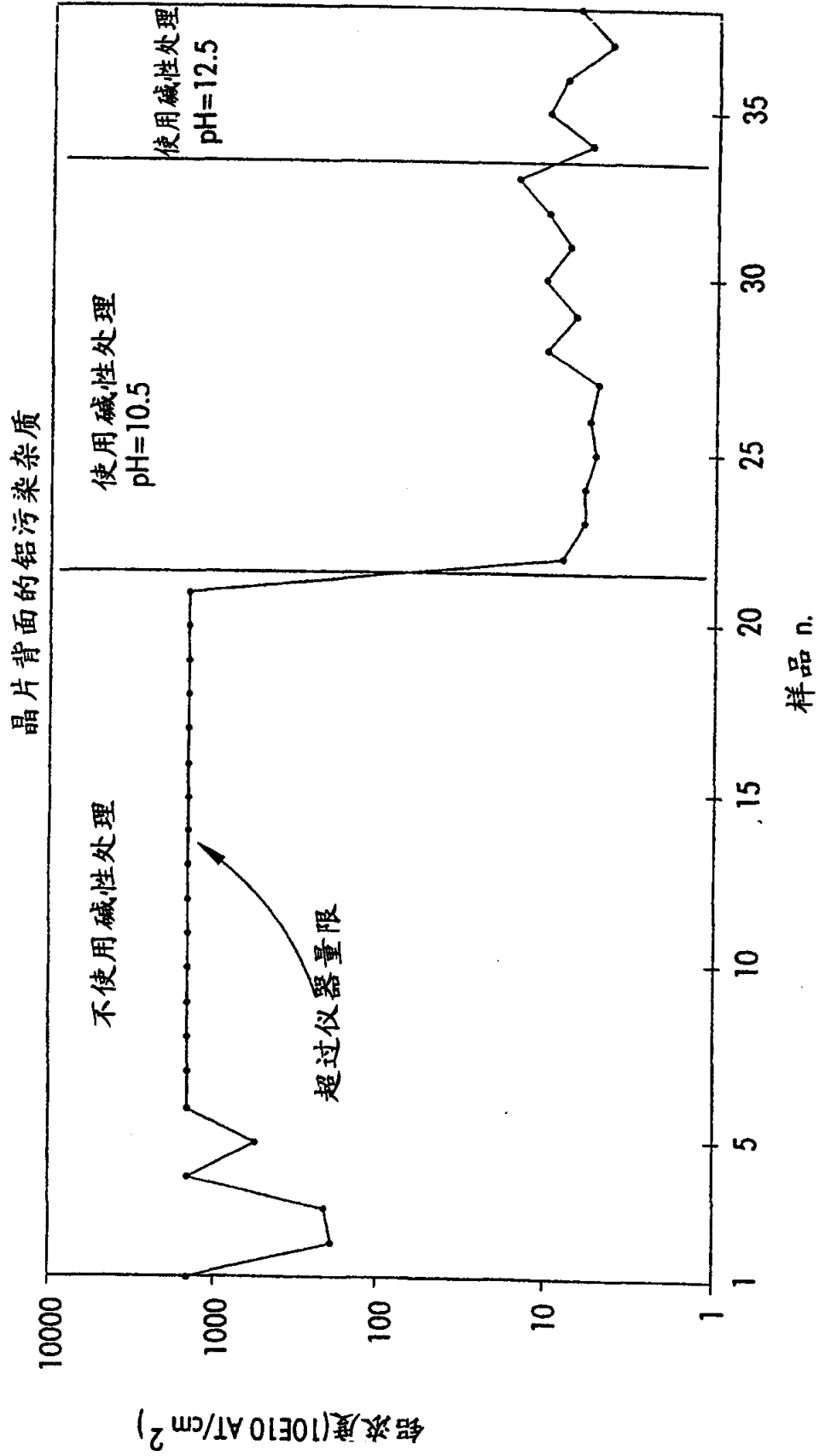


图1