



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102064090 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 201010513860. 7

(22) 申请日 2010. 10. 15

(73) 专利权人 北京通美晶体技术有限公司

地址 101113 北京市通州工业开发区东二街
四号

(72) 发明人 任殿胜 刘庆辉

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

(51) Int. Cl.

H01L 21/02 (2006. 01)

B08B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005119063 A1, 2005. 12. 15, 全文.

CN 1787178 A, 2006. 06. 14, 说明书第 1 页第
21 行至第 2 页第 30 行.

CN 101661869 A, 2010. 03. 03, 全文.

审查员 李晓明

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

化合物半导体晶片清洗方法

(57) 摘要

本发明涉及化合物半导体晶片的清洗方法，
尤其是以砷化镓 (GaAs) 为代表的 III-V 族化合物
半导体晶片的清洗方法。本发明的方法可以改善
晶片表面的清洁度、微观粗糙度及均匀性。

1. 一种 III-V 族化合物半导体晶片清洗方法,包括以下步骤:

- (1) 在不高于 20℃ 的温度下,用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片;
- (2) 用去离子水冲洗晶片;
- (3) 用一种氧化剂处理晶片;
- (4) 用去离子水冲洗晶片;
- (5) 用一种稀酸或稀碱溶液处理晶片;
- (6) 用去离子水冲洗晶片;和
- (7) 使得到的晶片干燥;

其中步骤 (1) 在不高于 15℃ 的温度进行,且其中在所述稀释氨水、过氧化氢和水体系中,按重量百分比计算,氨水、过氧化氢的含量分别为 0.2-10.0% NH_3 和 0.2-3.0% H_2O_2 。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 (1) 在 5-15℃ 的温度进行。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤 (1) 的处理时间为 2-25 分钟。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中步骤 (1) 的处理时间为 3-20 分钟。

5. 如权利要求 3 所述的方法,其中步骤 (1) 的处理时间为 5-18 分钟。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述稀释氨水、过氧化氢和水体系中,按重量百分比计算,氨水、过氧化氢的含量分别为 0.2-5.0% NH_3 和 0.2-2.5% H_2O_2 。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤 (3) 中使用的氧化剂为过氧化氢、有机过氧化物或臭氧水。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤 (3) 的处理时间为 1-45 分钟。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中步骤 (3) 的处理时间为 3-30 分钟。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其中步骤 (3) 的处理时间为 5-15 分钟。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤 (3) 中使用的稀酸或稀碱溶液为盐酸、氢氟酸或硝酸的稀溶液,或者氨水、氢氧化钠或氢氧化钾的稀溶液。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在第 (1)-(6) 步的各步骤或部分步骤中还使用兆声波。

13. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述 III-V 化合物为砷化镓。

14. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在步骤 (1) 的体系中还加入选自界面活性剂、HF、螯合剂的其它添加剂。

化合物半导体晶片清洗方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物半导体晶片的清洗方法,尤其是 III-V 族化合物-例如砷化镓(GaAs)-半导体晶片的清洗方法。

背景技术

[0002] 以砷化镓(GaAs)为代表的 III-V 族化合物(即由第 III 族和第 V 族元素组成的化合物)半导体材料由于其独特的电学性能,在卫星通讯、微波器件、激光器件和发光二极管等领域有十分广泛的应用。异质结双极晶体管(HBT)、高电子迁移率晶体管(HEMT)、LED 等器件的制作需要在高质量的衬底表面用分子束外延(MBE)或有机金属化合物气相外延技术(MOCVD)生长量子阱结构。随着半导体器件制作工艺的不断完善,器件尺寸越来越小,利用效率越来越高,半导体衬底的质量尤其是晶片表面的质量对器件的可靠性和稳定性的影响也越来越大。

[0003] 清洗步骤是晶片加工过程中最后一道,也是获得高质量表面的关键的工序。其目的是要去除前道工序的各种残留物质,获得新鲜洁净的表面,为后续的生产提供基础。针对化合物半导体的清洗,目前还基本上采用已经成熟的半导体硅单晶片的清洗技术,即 RCA(RadioCorporation of America)于 1970 年研发出的氨水、过氧化氢和水(APM 或 SC-1)体系和盐酸、过氧化氢和水(HPM 或 SC-2)体系,同时辅以各种物理机械的作用达到洁净的目的。

[0004] 砷化镓为二元化合物半导体,其材料物理化学特性与单质的硅单晶有很大不同。砷化镓表面由 Ga 和 As 原子组成,由于砷和镓的化学性质不同,造成表面反应特点不同,其自然氧化层中含有三氧化二镓(Ga_2O_3)、三氧化二砷(As_2O_3)、五氧化二砷(As_2O_5)以及少量单质砷(As)。常用的 SC-1 和 SC-2 对砷化镓的腐蚀作用非常明显,因此简单套用硅晶片的清洗方法,容易出现表面粗糙(发雾),腐蚀不均匀,外来颗粒富集等现象。这种表面在后续的外延应用中会造成外延层无法正常生长,结构异常,缺陷增多等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种 III-V 族化合物半导体晶片的清洗方法,该方法包括以下步骤:

- [0006] 1. 在不低于 20℃ 的温度下,用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片;
 - [0007] 2. 用去离子水冲洗晶片;
 - [0008] 3. 用一种氧化剂处理晶片;
 - [0009] 4. 用去离子水冲洗晶片;
 - [0010] 5. 用一种稀酸或稀碱溶液处理晶片;
 - [0011] 6. 用去离子水冲洗晶片;
 - [0012] 7. 使得到的晶片干燥。
- [0013] 本发明的方法可以改善晶片表面的清洁度、微观粗糙度及均匀性。

具体实施方式

[0014] 本发明提供一种 III-V 族化合物半导体晶片清洗方法,该方法包括以下步骤:

[0015] 1. 在不高于 20℃ 的温度下,用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片;

[0016] 2. 用去离子水冲洗晶片;

[0017] 3. 用一种氧化剂处理晶片;

[0018] 4. 用去离子水冲洗晶片;

[0019] 5. 用一种稀酸或稀碱溶液处理晶片;

[0020] 6. 用去离子水冲洗晶片;

[0021] 7. 使得到的晶片干燥。

[0022] 在一个具体的优选实施方案中,该方法包括以下步骤:

[0023] 1. 在不高于 20℃ 的温度下,用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片;

[0024] 2. 用去离子水冲洗晶片;

[0025] 3. 在不高于 30℃ 的温度下,用一种氧化剂处理晶片;

[0026] 4. 用去离子水冲洗晶片;

[0027] 5. 在不高于 30℃ 的温度下,用一种稀酸或稀碱溶液处理晶片;

[0028] 6. 用去离子水冲洗晶片;

[0029] 7. 使得到的晶片干燥。

[0030] 在本发明中,如无另外说明,则所有的浓度百分比均按重量计。氨水、过氧化氢、氧化剂、酸和碱等的浓度均基于其纯物质计算。

[0031] 在本发明方法的第 1 步(在不高于 20℃ 的温度下,用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片)中,处理过程有利地在不高于 20℃ 的温度进行,优选在不高于 15℃ 的温度进行,更优选在 5-15℃ 的温度进行。处理时间通常为 2-25 分钟,优选为 3-20 分钟,更优选为 5-18 分钟。所述稀释氨水、过氧化氢和水体系中,按重量百分比计算,氨水、过氧化氢的含量通常分别为 0.2-10.0% NH_3 和 0.2-3.0% H_2O_2 ,优选为 0.2-5.0% NH_3 和 0.2-2.5% H_2O_2 ,进一步优选 0.25-3.5% NH_3 和 0.25-2.0% H_2O_2 。本发明通过选择氨水和过氧化氢的浓度,有利地降低了对晶片表面的腐蚀速度。另外,使用低温可进一步减少溶液对表面的腐蚀,改善晶片表面的微观粗糙度。同时,该处理过程还可以选择性地使用兆声波技术,这可进一步提高外来颗粒的去除能力,达到使晶片表面均匀洁净的目的。在该步骤中,兆声波的波长范围为 480-1000 千赫,优选为 600-850 千赫。按晶片单面面积为基准,兆声波作用的能量密度为 0.001-0.003W/平方毫米,优选 0.0012-0.0022W/平方毫米。兆声波作用的时间可以与用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片的时间相同,也可以长于或短于用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片的时间,例如在用稀释氨水、过氧化氢和水体系处理晶片的时间内,断续地用兆声波处理晶片。

[0032] 在本发明方法的第 3 步(用一种氧化剂处理晶片)中,通常在不高于 30℃ 的温度,优选在不高于 20℃ 的温度,更优选在 5-20℃ 的温度,采用一种氧化剂处理晶片,在晶片表面生成一层均匀的氧化层,改善前一步造成的不均匀性。该步骤中使用的氧化剂可为任意的常规的氧化剂,例如过氧化氢、有机过氧化物(例如过氧化苯甲酰)或臭氧水等。该步骤优选以溶液氧化的方法进行,例如使用 10%-30% 浓度的过氧化氢溶液。处理时间通常为

1-45 分钟,优选为 3-30 分钟,更优选为 5-15 分钟。该处理过程也可部分或全程辅以兆声波技术进行。优选地,兆声波的波长范围为 480-1000 千赫,优选为 600-850 千赫。按晶片单面面积为基准,兆声波作用的能量密度为 0.001-0.003W/平方毫米,优选 0.0012-0.0022W/平方毫米。

[0033] 在本发明方法的第 5 步(用一种稀酸或稀碱溶液处理晶片)中,通常在不高于 30℃ 的温度,优选在不高于 20℃ 的温度,更优选在 5-20℃ 的温度,基于砷化镓表面氧化物可以溶于酸或碱溶液的特性,应用稀酸或稀碱溶液溶解掉之前生成的氧化层,露出新鲜的砷化镓表面。所述稀酸或稀碱溶液可以为例如浓度为 0.1-12%、优选 0.5-8% 的盐酸、氢氟酸或硝酸的稀溶液,或者浓度为 0.5-20%、优选 1-15% 的氨水、氢氧化钠或氢氧化钾的稀溶液。处理时间通常为 1-45 分钟,优选为 3-30 分钟,更优选为 5-15 分钟。该处理过程亦可部分或全程辅以兆声波技术进行。优选地,兆声波的波长范围为 480-1000 千赫,优选为 600-850 千赫。按晶片单面面积为基准,兆声波作用的能量密度为 0.001-0.003W/平方毫米,优选 0.0012-0.0022W/平方毫米。

[0034] 在用去离子水冲洗晶片的第 2、4 和 6 步中,各步骤优选在较低温度进行,例如在不高于 30℃ 的温度,优选在不高于 25℃ 的温度,更优选在 8-20℃ 的温度实施。冲洗时间为 1-15 分钟,优选为 3-10 分钟。所使用的去离子水例如可为电阻率不低于 15 兆欧·厘米 ($1.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)、优选不低于 17.5 兆欧·厘米的去离子水。该处理过程也可部分或全程辅以兆声波技术进行。优选地,兆声波的波长范围为 480-1000 千赫,优选为 600-850 千赫。按晶片单面面积为基准,兆声波作用的能量密度为 0.001-0.003W/平方毫米,优选 0.0012-0.0022W/平方毫米。

[0035] 本发明方法的第 7 步(使得到的晶片干燥)中,可以选择在空气或惰性气氛(氮气等)中干燥晶片,或真空干燥。

[0036] 本发明的方法尤其适合清洗 III-V 族化合物半导体晶片,尤其是砷化镓(GaAs)半导体晶片。

[0037] 在本发明方法的一个优选实施方案中,还可在第 1 步的体系中加入其它添加剂,如界面活性剂、HF、螯合剂等物质,以稳定去除晶片表面的颗粒、抑制金属的表面的附着。

[0038] 本发明方法的特点包括:由于使用稀释氨水:过氧化氢:水体系,在低温以及任选的兆声波的作用下去除主要残留物和外来颗粒,从而减少了对晶片表面的过度腐蚀;另外,通过腐蚀后的再氧化过程,使表面更加均匀一致。

[0039] 以下通过实施例示例性地说明本发明,但不应理解为限制本发明的范围。

[0040] 实施例

[0041] 仪器:兆声波发生器(美国 PCT 公司 9400 型)

[0042] 湿法清洗台(包含腐蚀槽和快排冲水槽)

[0043] 晶片旋转干燥机(美国 Semitool 公司 101 型 SRD)

[0044] 晶片质量检测方法:Yamada 强光灯(光强大于 100,000Lux),晶片表面分析仪(美国 KLA-TENCOR 公司 6220 型),原子力显微镜(AFM)(美国 Digital Instrument 公司 NanoScope IIIa 型)(垂直分辨率 0.03nm,分析区域 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)。

[0045] 待清洗晶片:已经过粗抛光和细抛光的 150.04mm(6 英寸)GaAs 晶片,厚度为 650 μm 。用强光灯检查晶片表面,有可见颗粒,白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗

粒数大于 1000 颗,雾值(Haze 值)为 13ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 $Ra = 0.18\text{nm}$ 。

[0046] 实施例 1

[0047] 将 1 片晶片浸入带兆声波的(频率 780KHz,能量密度 0.00125W/平方毫米)含 0.3% NH_3 氨水和 1.3% H_2O_2 过氧化氢的水溶液中,于 10℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0048] 将晶片放入冲洗槽中,于 10℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0049] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 780KHz,能量密度 0.00125W/平方毫米)10%过氧化氢溶液中,于 20℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0050] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0051] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 780KHz,能量密度 0.00125W/平方毫米)10%氨水溶液中,于 20℃下,处理 5 分钟。

[0052] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0053] 将冲洗后的晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0054] 干燥后的晶片用强光灯、TENCOR6220、原子力显微镜灯检查表面。

[0055] 用强光灯检查晶片表面,证实无可见颗粒,无白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗粒数为 38 颗,Haze 值为 0.3ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 $Ra = 0.15\text{nm}$ 。

[0056] 实施例 2

[0057] 将 1 片晶片浸入含 0.5% NH_3 和 0.3% H_2O_2 的水溶液中,于 20℃下,处理 10 分钟。

[0058] 将晶片放入冲洗槽中,于 20℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 5 分钟。

[0059] 将冲洗后的晶片浸入 20℃的饱和过氧化苯甲酰水溶液中处理 10 分钟。

[0060] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 20℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 5 分钟,全程使用兆声波。

[0061] 将冲洗后的晶片浸入 5% HCl 水溶液中,于 20℃下,处理 10 分钟。

[0062] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 20℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0063] 将冲洗后的晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0064] 干燥后的晶片用强光灯、TENCOR6220、原子力显微镜灯检查表面。

[0065] 用强光灯检查晶片表面,证实无可见颗粒,无白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗粒数为 106 颗,Haze 值为 3.1ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 $Ra = 0.16\text{nm}$ 。

[0066] 实施例 3

[0067] 将 1 片晶片浸入带兆声波的(频率 700KHz,能量密度 0.0014W/平方毫米)3.5% NH_3 和 2.0% H_2O_2 混合水溶液中,于 15℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0068] 将晶片放入冲洗槽中,于 10℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂

洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0069] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 700KHz,能量密度 0.0014W/平方毫米)12%过氧化氢溶液中,于 20℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0070] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 20℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 5 分钟,全程使用兆声波。

[0071] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 700KHz,能量密度 0.0014W/平方毫米)10%氨水溶液中,于 10℃下,处理 10 分钟。

[0072] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 20℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0073] 将冲洗后的晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0074] 干燥后的晶片用强光灯、TENCOR6220、原子力显微镜灯检查表面。

[0075] 用强光灯检查晶片表面,证实无可见颗粒,无白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗粒数为 51 颗, Haze 值为 3.49ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 Ra = 0.17nm。

[0076] 实施例 4

[0077] 将 1 片晶片浸入带兆声波的(频率 680KHz,能量密度 0.0015W/平方毫米)含 0.4% NH₃ 和 0.8% H₂O₂ 混合水溶液中,于 8℃下,处理 10 分钟,全程使用兆声波。

[0078] 将晶片放入冲洗槽中,于 10℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0079] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 680KHz,能量密度 0.0015W/平方毫米)12%过氧化氢溶液中,于 10℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0080] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0081] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 680KHz,能量密度 0.0015W/平方毫米)12%氨水溶液中,于 20℃下,处理 5 分钟。

[0082] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 5 分钟,全程使用兆声波。

[0083] 将冲洗后的晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0084] 干燥后的晶片用强光灯、TENCOR6220、原子力显微镜灯检查表面。

[0085] 用强光灯检查晶片表面,证实无可见颗粒,无白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗粒数为 46 颗, Haze 值为 0.31ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 Ra = 0.15nm。

[0086] 实施例 5

[0087] 将 1 片晶片浸入带兆声波的(频率 800KHz,能量密度 0.0014W/平方毫米)含 0.5% NH₃ 和 0.5% H₂O₂ 混合水溶液中,于 10℃下,处理 15 分钟,全程使用兆声波。

[0088] 将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0089] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 800KHz,能量密度 0.0014W/平方毫米)O₃ 含量为 2ppm 的臭氧水,于 15℃下,处理 5 分钟,全程使用兆声波。

[0090] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0091] 将冲洗后的晶片浸入带兆声波的(频率 780KHz,能量密度 0.00125W/平方毫米)10%氢氧化钠水溶液中,于 20℃下,处理 5 分钟。

[0092] 随后将晶片放入冲洗槽中,于 15℃下,用电阻率为 17.5 兆欧·厘米的去离子水溢流漂洗与快排喷水相结合的方式冲洗晶片表面 3 分钟,全程使用兆声波。

[0093] 将冲洗后的晶片放入晶片旋转干燥机中用热氮气干燥。

[0094] 干燥后的晶片用强光灯、TENCOR6220、原子力显微镜灯检查表面。

[0095] 用强光灯检查晶片表面,证实无可见颗粒,无白雾。用 TENCOR6220 检查,大于 0.3 微米颗粒数为 45 颗, Haze 值为 0.27ppm。用原子力显微镜检查,表面微观粗糙度 Ra = 0.14nm。