[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01L 21/306

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96107213.X

[45]授权公告日 2002 年 4 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1082246C

[22]申请日 1996.3.27 [24]颁证日 2002.4.3
[21]申请号 96107213.X
[30]优先权
[32]1995.3.27 [33]JP [31]068335/95
[73]专利权人 索尼公司
地址 日本东京都
[72]发明人 嵯峨幸一郎 小谷田作夫 服部毅
[56]参考文献

JP 4-295099	1992.10.20	C30B31/02
JP 55-044798	1980. 3.29	H01L21/30
US 5022961	1991. 6.11	B44C1/22

审查员 韩 锦

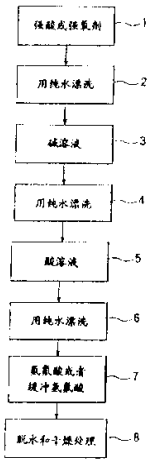
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邹光新 王 岳

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 清洁处理基片的方法

[57]摘要

一种清洁处理基片表面的方法,其中,清洁处理基片工艺的包 括利用酸溶液、氧化溶液、或碱溶液清洁处理基片表面的步骤的 第 1 步骤,包括清除在基片表面上形成的自然氧化膜的步骤。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种清洁处理基片表面的方法，其中，清洁处理基片工艺的包括用酸溶液、 氧化溶液或碱溶液清洁处理基片表面的步骤的第 1 步骤，包括清除在基片表面上形成的自然氧化膜的步骤。

2. 一种按照权利要求 1 所述的清洁处理基片的方法，其中，通过把基片浸入含氢氟酸的溶液中来清除自然氧化膜。

3. 一种按照权利要求 2 所述的清洁处理基片的方法，其中，氢氟酸溶液具有重量比为 0.5%的浓度，浸泡时间大约是 1 分钟。

4. 一种按照权利要求 1 所述的清洁处理基片的方法，其中，碱溶液是由氨水、过氧化氢和纯水构成。

5. 一种按照权利要求 2 所述的清洁处理基片的方法，其中，含氢氟酸的溶液包括含有氢氟酸和氟化铵的缓冲氢氟酸溶液。

6. 一种按照权利要求 5 所述的清洁处理基片的方法，其中，缓冲氢氟酸包括重量比为 0.1%的氢氟酸和重量比为 60%的氟化铵。

7. 一种按照权利要求 1 所述的清洁处理基片的方法，其中，通过把基片暴露在含氢氟酸的蒸气中，清除自然氧化膜。

8. 一种按照权利要求 7 所述的清洁处理基片的方法，其中，含氢氟酸的蒸气包括含有氢氟酸和氟化铵的缓冲氢氟酸的蒸气。

9. 一种按照权利要求 7 的清洁处理基片的方法，其中，通过加热重量比为 0.1%氢氟酸和重量比为 60%氟化铵的水溶液， 形成缓冲氢氟酸的蒸气。

10. 一种按照权利要求 9 清洁处理基片的方法，其中， 缓冲氢氟

酸蒸气的气压为常压。

11. 一种按照权利要求 10 的清洁处理基片的方法，其中，把硅基片暴露在含缓冲氢氟酸的蒸气中 0.5 到大约 1 分钟.

12. 一种按照权利要求 1 清洁处理基片的方法，在清除自然氧化膜后，至少包括利用碱溶液清洁处理的步骤和利用酸溶液清洁处理的步骤。

说　明　书

清洁处理基片的方法

本发明涉及一种清洁处理基片的方法，更具体地说，涉及一种能从基片表面有效地清除粘附到基片表面的有机的或无机的或其它的污染物的方法。

在生产半导体器件过程中，污染物可能使半导体器件的工作特性受到不利影响。污染物之一是吸附到硅基片表面的微量有机物质。即使仅把硅基片放在无尘环境或者塑料盒中，微量有机物最后也能被吸附到半导体器件的表面。

在有关现有技术(related art)的清洁处理方法中，不可能有效地清除硅基片表面上吸附的微量有机物质。因此，不能清除的微量有机物质残留在硅基片的表面上，使生产受到损害。

本发明的一个目的是提供一种清洁处理基片的方法，能够清除吸附在基片表面的微量有机物质。

为了实现上述目的，本发明提供一种清洁处理基片表面的方法，其中，清洁处理基片过程的第 1 步，包括利用酸溶液、氧化溶液、碱溶液清洁处理基片表面的步骤，这是用于清除在基片表面上形成的自然氧化膜的步骤。

最好把基片浸入含氢氟酸的溶液中，清除自然氧化膜。含氢氟酸的溶液可以是重量比为 0.5%浓度的氢氟酸溶液，浸泡的时间可以近 1 分钟。此外，含氢氟酸的溶液可以是包含氢氟酸和氟化铵的缓

冲氢氟酸溶液。 假若这样，缓冲氢氟酸溶液最好包括重量比为0.1%的氢氟酸和重量比为60%的氟化铵。

最好碱溶液由氨水、过氧化氢和纯水组成。

或者通过把基片暴露在含氢氟酸的蒸气中，可以除掉自然氧化膜。如果这样，最好含氢氟酸的蒸气是由氢氟酸和氟化铵组成的缓冲氢氟酸的蒸气。最好，通过加热重量比为0.1%的氢氟酸和重量比为60%氟化铵的水溶液，形成缓冲氟酸蒸气。这样，最好使缓冲氢氟酸的蒸气压为常压，并且把硅基片暴露在含缓冲氢氟酸的蒸气中0.5到大约1分钟。

最好在清除自然氧化膜工序后，再进行下述两步工序，即由碱溶液进行清洁处理和由酸溶液进行清洁处理。

通过下面结合附图对优选实施例的说明，本发明的这些和其它目的及特征是显而易见的，其中：

图1是按现有技术清洁处理硅基片方法的流程图，

图2是按本发明实施例清洁处理硅基片方法的流程图，

图3A到3D 是在按照本发明实施例清洁处理硅基片方法各步骤中，基片表面状态的剖视简图，

图 4 是比较按照本发明实施例清洁处理硅基片方法的基片清洁效果与按照现有技术清洁处理硅基片方法的基片清洁效果的图表。

在说明本发明之前，作为参考，对现有技术进行简要解释。

在现有技术中，利用图1的流程图所示的工艺，清洁处理硅基片的表面。

如图1所示，首先，在步骤1，为了从硅基片表面清除有机物质，

利用强酸和强氧化剂(硫酸+过氧化氢，发烟硝酸，具有臭氧的超纯水，等等)清洁处理表面。接着在步骤2，利用纯水漂洗表面，冲走上述步骤清洗液，在步骤3，利用碱性清洗液(氨水+过氧化氢+纯水)清洗表面。

在步骤4，用纯水漂洗和清洁处理表面，冲走上述步骤的清洗液，在步骤5，为除掉重金属，用酸性清洗液(氢氟酸+过氧化氢+纯水等)清洁处理表面。在步骤6，用纯水漂洗和清洁处理表面，冲去上述步骤的清洗液，在步骤7，为清除由清洗液在硅基片表面形成的自然氧化层，用氢氟酸或缓冲氢氟酸湿法腐蚀表面。在步骤8， 把硅基片表面脱水并烘干。

但是，在上述现有技术的清洁处理方法中，本发明人由实验发现了要有效地除掉吸附在硅基片上的微量有机物是不可能的。 也就是，在上述现有技术清洁处理方法中，第1次使用强酸或强氧化剂进行清洁处理，只能把大量吸附的有机物减少到微量，但不能把微量吸附的有机物质减少到基本接近于0。

应当注意，在现有技术的工艺中，由氢氟酸或缓冲氢氟酸进行处理是在由酸溶液清洁处理步骤之后，而该处理是用于清除由氧化溶液清洁处理而在硅表面形成的氧化膜的。

因此，用强酸或强氧化剂不能清除的微量有机物，即使在步骤8脱水和干燥处理后，仍然残留在硅基片的表面上，变成生产中的一个问题。

本发明提供一种清洁处理基片表面的方法，其中，清洁处理基片工艺的包括由酸溶液、 氧化溶液或碱溶液清洁处理表面的步骤的第1步骤包括清除在基片表面形成自然氧化膜的步骤。

通过把基片浸入到含氢氟酸的溶液中或者把基片暴露在含氢氟酸的蒸气中来除掉自然氧化膜。作为含氢氟酸的溶液，可以使用氢氟酸水溶液，含氢氟酸和氟化铵的缓冲氢氟酸溶液等。作为含氢氟酸的蒸气，可以使用氢氟酸水溶液蒸气，含氢氟酸和氟化铵的缓冲氢氟酸蒸气等。

当使用氢氟酸时，氢氟酸的浓度最好是重量比至少为0.1%，处理时间为例如30秒到3分钟。当使用缓冲氢氟酸时，氢氟酸的浓度，按重量比是0.05%到10%。氟化铵(NH_4F)和氢氟酸(HF)的重量比是大约1:200到600，处理时间是例如30秒到3分钟。

在清除自然氧化膜步骤后，至少进行用碱溶液清洁处理的步骤和用酸溶液清洁处理的步骤。

按本发明清洁处理方法清洁处理的基片不受特别限制，例如，可以是硅基片，砷化镓基片或其它半导体基片或者其它基片。

按本发明清洁处理基片的方法，清洁处理的第1 步是利用氢氟酸、缓冲氢氟酸等除掉在基片表面上形成的自然氧化膜，这样能有效地除掉在自然氧化膜上吸附的微量有机物和无机物。

接着，用碱溶液(氨水+过氧化氢+纯水)清洁处理，能除掉基片表面上的颗粒。进一步，用酸溶液(氢氟酸+过氧化氢+纯水等)清洁处理能除掉基片表面的重金属。

当用酸溶液清洁处理基片时，有时在基片表面形成氧化膜，但是，在最后步骤，用氢氟酸、缓冲氢氟酸等湿法腐蚀能除掉该膜。

结果，能在清洁处理前，基本上完全除掉在基片表面上吸附的有机物质，能容易地获得具有非常好的表面状态的基片。即，本发

明的清洁处理方法，能使人们获得非常清洁的半导体基片或其它基片，消除在以后的成膜、腐蚀、曝光、 和其它工艺中由微量有机物产生的污染， 因此，能以高成品率生产非常高质量的半导体器件。

特别是，有时把硅片和其它基片放在塑料盒中进行储存或运输等，包含在塑料中的塑化剂、交联剂、抗氧化剂等有时被吸附到基片表面的氧化膜上。在现有技术的清洁处理方法中，不可能从基片表面有效地除掉这些微量的有机物。

按照本发明清洁处理的方法， 在清洁处理前可能大体上完全除掉吸附在基片表面上的有机物。 能按本发明的方法清除的微量有机物不受特别限制，例如包括容易粘附自然氧化膜的物质，如：二乙酰苯和其它交联剂，邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)， 邻苯二甲酸二辛脂，以及其它塑化剂，二叔丁基对甲酚(BHT)，和其它抗氧化剂。

下面根据附图所示的实施例，详细解释按照本发明清洁处理基片的方法。

图2是按本发明一实施例清洁处理硅基片方法的流程图，图3A到图3D 是在按本发明一实施例清洁处理硅片方法各步骤中，基片表面状态的剖视简图，图4 是比较按本发明一实施例清洁处理硅片方法的基片清洁效果与按照现有技术清洁处理方法的清洁效果的图表。

第1实施例

下面，详细说明本发明第1实施例。

在形成薄膜、光刻和其它工艺前，硅基片表面上存在各种污染。吸附的污染的状态例如图3A所示，即， 在硅基片11的表面上，存在包含金属杂质14的自然氧化层13， 在表面13上还吸附着有机物12。

如果在清洁处理硅基片表面的第1步骤，没有除掉有机物12，则该表面继续被有机物12覆盖，因此， 在以后步骤中难以除掉重金属或其它金属杂质14。

因此，在如图2所示的本实施例，在清洁处理的第1步骤，也就是步骤20，把硅基片浸入氢氟酸的水溶液中。在本实施例， 氢氟酸水溶液中氢氟酸(HF)的浓度按重量比(0.25M/升)为0.5% 基片被浸泡大约1分钟。

由氢氟酸处理的结果如图3B所示，吸附的有机物12和自然氧化膜13一起被除掉。金属杂质14仍保留在硅基片表面上。

下述实验表示，在硅基片表面吸附的杂质通过氢氟酸处理能大体上完全被除掉。

加热到400℃用氢氟酸处理硅基片，将解除吸附气体的凝结，用气体色谱仪/质谱仪(GC/MS)分析吸附的有机物的含量。 结果如图4所示，在图4中，垂直轴表示二乙酰苯和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的含量。水平轴表示现有技术和本发明清洁处理的方法。如图4所示，证实本发明能使大约210ng 含量的二乙酰苯和大约20ng 含量的DBP被大体上完全清除。

与此相反，用O_2 Asher，氨水+过氧化氢(APM)水溶液，硫酸+ 过氧化氢(SPM)，发烟硝酸(HNO_3)清洁处理的现有技术，则不能完全清除有机物。

本实施例中，在用氢氟酸处理后，在图2所示的步骤21，用纯水漂洗基片以便冲走前述步骤的清洗溶液，然后在步骤22，用碱(氨水+过氧化氢+纯水等)清洁处理溶液进行清洁处理，达到除去颗粒的目的。

接着，在步骤23，用纯水漂洗和清洗基片，以便清除前述步骤的清洗液，在步骤24，用酸（氢氟酸+过氧化氢+纯水等）清洗液清洁处理基片。通过用上述酸溶液清洁处理，从如图3B所示的硅基片11的表面清除金属杂质14。但是，如图3C所示，用酸溶液进行清洁处理，结果在硅基片11的表面上形成一清洁的自然氧化硅膜15。

接着，在如图2所示的步骤25，用纯水漂洗和清洗基片，以便洗去前述步骤中的清洗液，在步骤26使用氢氟酸或缓冲氢氟酸湿法腐蚀基片表面。如图3D所示，该湿法腐蚀能通过清洗液清除在硅基片表面上形成的自然氧化膜15。在如图2所示的步骤27，对硅基片表面进行脱水处理和干燥处理。

按照本实施例清洁处理基片的方法，因为在清洁处理的第1步骤，能利用氢氟酸清除在基片表面形成的自然氧化膜，所以能有效地清除粘附到自然氧化膜上的微量吸附有机物。

第2实施例

接着，说明本发明的第2实施例。

清洁处理硅基片，除了在如图2所示的步骤20利用缓冲氢氟酸代替氢氟酸以外，其它相同程序按照第1实施例的程序进行。使用的缓冲氢氟酸是氢氟酸的重量比为0.1%和氟化铵的重量比为60%的

水溶液。把基片浸泡大约1分钟。

利用与第 1 实施例情况相同的方法， 在用缓冲氢氟酸处理后， 检验在硅基片表面残留的有机物含量，如图4 所示，它几乎是0。

按照本发明清洁处理基片的方法，由于在清洁处理的第1步骤，利用缓冲氢氟酸清除了在基片表面上形成的自然氧化膜，所以可以有效地清除粘附到自然氧化膜上的微量吸附有机物。

第3实施例

下面说明本发明的第3实施例。

清洁处理硅基片，除了在如图2所示的步骤20，利用氢氟酸蒸气代替氢氟酸溶液之外，其它相同程序按照第1实施例的程序进行。通过加热重量比为0.5%的氢氟酸(0.25M/升)的水溶液，获得要利用的氢氟酸蒸气。蒸气的温度是常温，蒸气的压力是常压。把基片暴露在蒸气中0.5到大约1分钟。

使用的方法与第1实施例的情况相同， 在用氢氟酸蒸气处理后，检验在硅基片表面上残留的有机物含量。如图4所示，它几乎是0。

按照本实施例清洁处理基片的方法，由于在清洁处理的第一步用氢氟酸蒸气清除了在基片表面形成的自然氧化膜，所以能有效地清除粘附到自然氧化膜上的微量吸附有机物。

第4实施例

下面说明本发明的第4实施例。

清洁处理硅基片，除了利用缓冲氢氟酸蒸气代替如图2 所示步骤20所用的氢氟酸溶液外，其它相同的程序按照第1 实施例的程序进行。通过加热重量比为0.1%的氢氟酸和重量比为60%的氟化铵的水溶液，可获得所用的缓冲氢氟酸蒸气。蒸气的温度是常温，压力是常压。把基片暴露在蒸气中0.5到大约1分钟。

使用的方法与第 1 实施例相同， 在用缓冲氢氟酸蒸气处理后，检验硅基片表面上残留的有机物含量。 如图4 所示，它几乎是0。

按照本实施例清洁处理基片的方法，因为在清洁处理的第1 步骤用缓冲氢氟酸蒸气清除在基片表面上形成的自然氧化膜，所以，能有效地清除吸附到自然氧化膜上的微量吸附有机物。

例如，在如图2所示的步骤20进行的处理，不限于把基片浸入含氢氟酸的溶液中的处理或者把基片暴露在含氢氟酸的蒸气中的处理。 只要能把在硅基片表面上形成的自然氧化膜和其表面上的有机物一起清除 ，可以使用其它处理方法。

如上所述，按照本发明，可能在清洁处理前，大体上完全清除基片表面上吸附的有机物，因此，容易获得具有非常好表面状态的基片。也就是，按本发明清洁处理的方法，能使人们获得非常清洁的半导体基片或其它基片，消除此后成膜、腐蚀、曝光，或其它工艺中由微量有机物引起的污染，因此，能以高成品率生产极高质量的半导体器件。

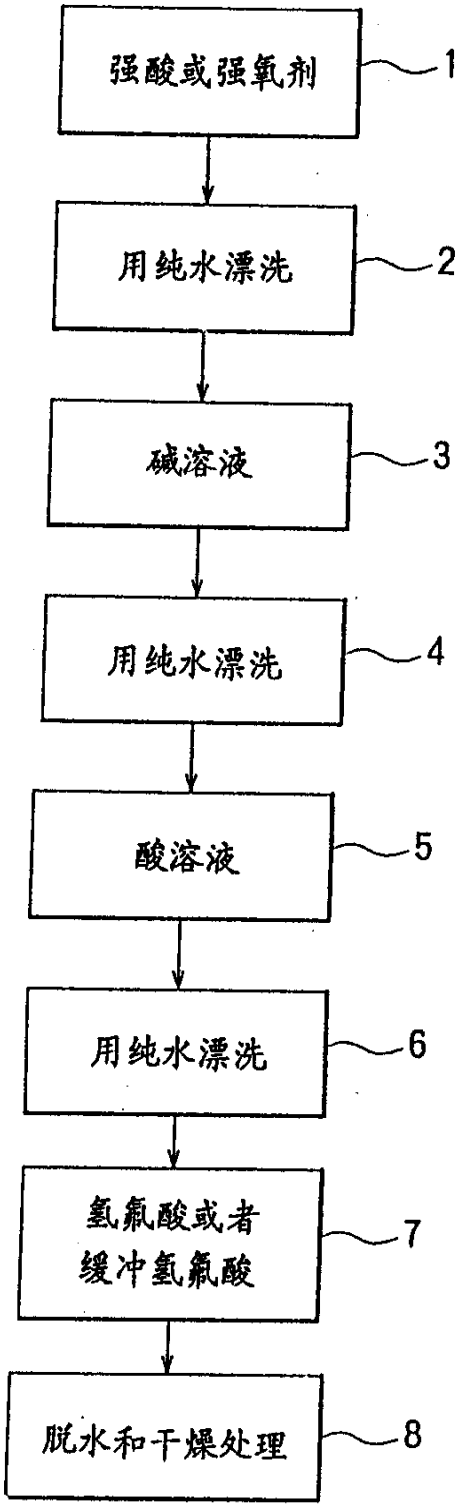

强酸或强氧剂
1
用纯水漂洗
2
碱溶液
3
用纯水漂洗
4
酸溶液
5
用纯水漂洗
6
氢氟酸或者
缓冲氢氟酸
7
脱水和干燥处理
8

图 1

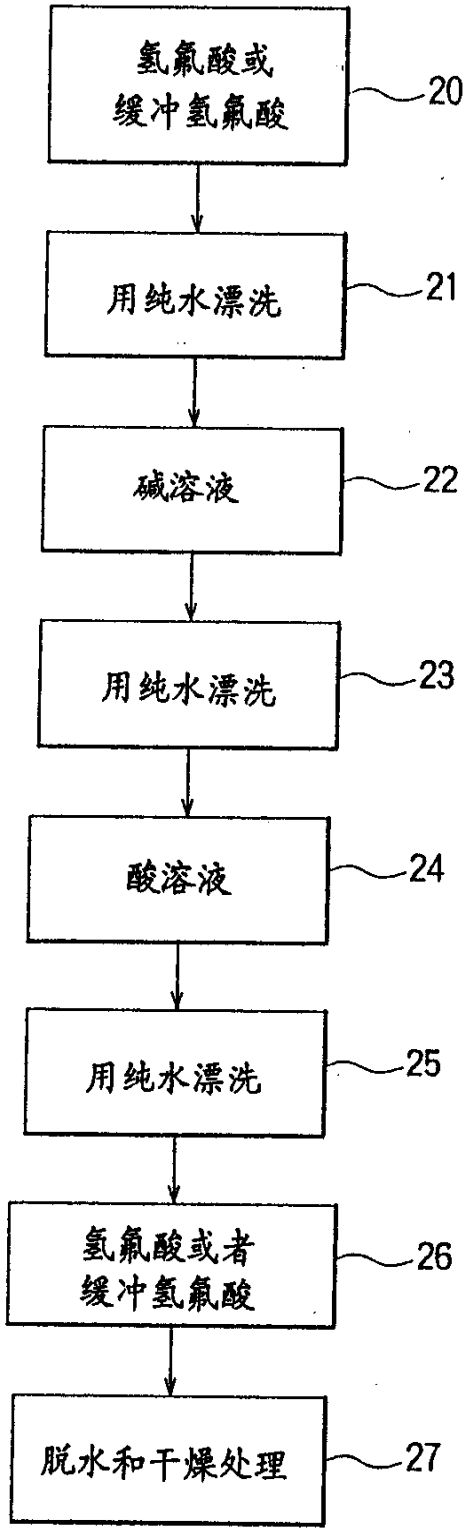

氢氟酸或
缓冲氢氟酸
20
用纯水漂洗
21
碱溶液
22
用纯水漂洗
23
酸溶液
24
用纯水漂洗
25
氢氟酸或者
缓冲氢氟酸
26
脱水和干燥处理
27

图 2

图 3A

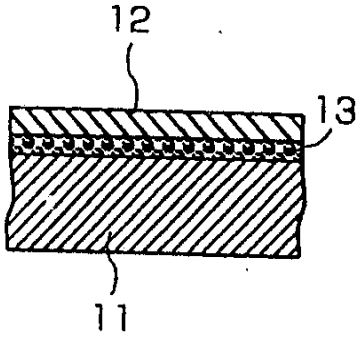


图 3B

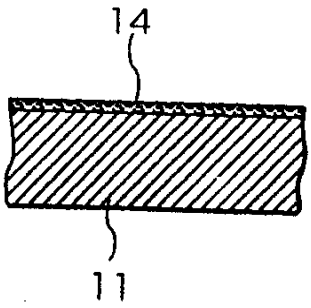


图 3C

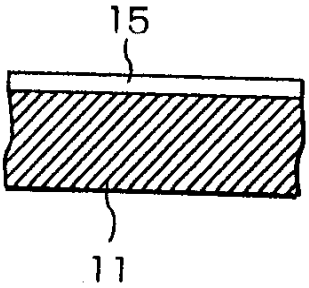
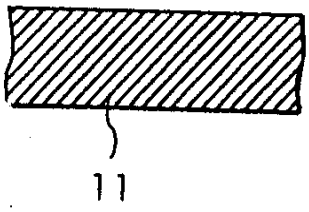
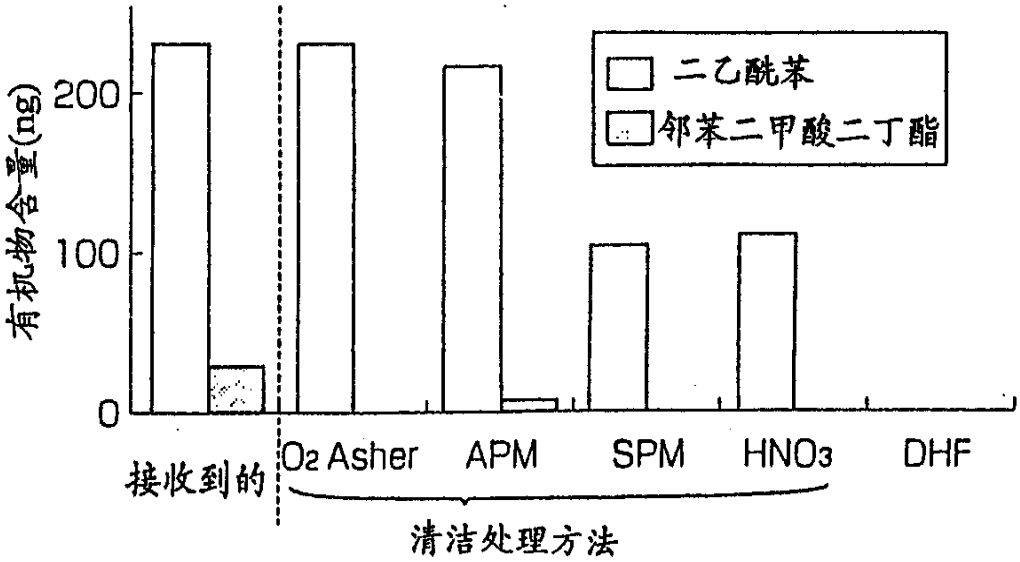


图 3D





在清洁处理前/后，吸附在硅片上的有机物污染的含量

图 4