

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C11D 7/50

H01L 21/306



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196992.2

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1131888C

[22] 申请日 1997.7.31 [21] 申请号 97196992.2

[30] 优先权

[32] 1996.8.2 [33] DE [31] 19631363.5

[86] 国际申请 PCT/DE97/01623 1997.7.31

[87] 国际公布 WO98/06127 德 1998.2.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.2

[71] 专利权人 西门子公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 A·马丁 W·胡布 B·科尔贝森

审查员 迟 珊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 用于半导体衬底的清洗水溶液

[57] 摘要

本发明涉及一种半导体衬底的清洗水溶液，该清洗液主要由碱、过氧化氢以及配位剂组成，其中以杂环烃作配位剂，该环的碳原子数至少为 9 最高为 18 和至少三个杂原子，例如氮、氧、硫。在含氮的穴状配体情况下，这些杂环化合物还能带官能反应性基团和/或氮原子间的脂族桥(笼形结构)。

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

1. 一种用于半导体衬底的清洗水溶液，其组成为：

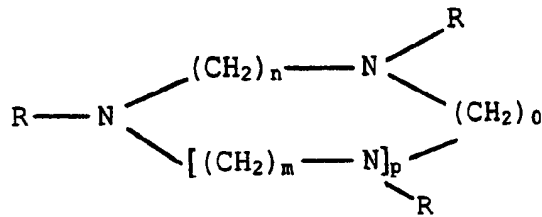
a) 有机碱或无机碱，

b) 过氧化氢，以及

5

c) 配位剂，

其特征在于，以穴状配体作配位剂，其通式为：



其中 R 为氢和/或各以两个氮原子搭接的脂族链和/或相同的或不同的官能团，该官能团影响

10

1) 穴状配体的溶解度和/或

2) 穴状配体在半导体衬底上的附着和/或

3) 金属的配位能力和/或

4) 穴状配体对氧化剂的稳定性，

其中 m、n、o = 2 或 3，p = 1 或 2。

15

2. 权利要求 1 的清洗水溶液，其特征在于，其官能团为羧酸基、(多)亚甲磺酸基、(多)亚甲亚磺酸基或(多)亚甲次磺酸基。

3. 权利要求 1 的清洗水溶液，其特征在于，其官能团为亚甲膦酸基或多亚甲膦酸基或其盐。

20

4. 权利要求 1-3 中之一的清洗水溶液，其特征在于，其配位剂含量为 0.01 - 1000ppm。

5. 权利要求 1-3 中之一的清洗水溶液，其特征在于，其有机碱或无机碱是氨或季铵氢氧化物。

6. 权利要求 5 的清洗水溶液，其特征在于，其有机碱和无机碱的含量为 0.01 - 20% (重量)。

25

7. 权利要求 1-3 中之一的清洗水溶液，其特征在于，其过氧化氢含量为 0.01 - 30% (重量)。

## 用于半导体衬底的清洗水溶液

5 本发明涉及一种半导体衬底的清洗水溶液，该清洗水溶液由有机的或无机碱、过氧化氢以及一种配位剂组成。

在集成电路的制造过程中，为去除表面污物要采用多次清洗步骤。晶片表面上的污物在最简单的情况下可用纯氮吹洗去除。但这种方法在大多数情况下不能去除全部颗粒。另一种方法是用过滤后的过离子水(用网状介质过滤)或者用适宜的化学清洗剂，例如丙酮或异丙醇漂洗。这类清洗在盆中通过超声波(兆赫兹频率)的作用进行，或者将液体经过喷嘴高速喷射到晶片上(喷射洗涤)。在一种所谓的清洗器中采用机械刷子，而且尤其是在CVD-沉积之后。被刷下的粒子再用去离子水或有机溶剂从晶片表面漂洗掉。

15 在集成电路的制造过程中，一般都需多次用化学方法清洗晶片。一般清洗是在抗蚀刻掩模去除(剥离)之后，直接在涂敷涂层之前进行。在此过程中，或者将半导体晶片浸入适宜的化学液浴中，通常在超声波的作用下进行，或者将清洗液通过所谓的清洗机喷射到晶片上。

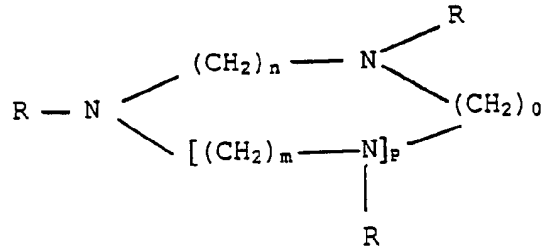
一种经常采用的方法称为RCA-清洗法(RCA-Review, 187-206页, 1970年6月)，该法由两个分开的清洗步骤组成：

20 第一清洗步骤中，即RCA-1或SC-1(标准清洗1)中，是将待清洗的晶片在约70℃的温度下浸入碱性清洗液中，该清洗液由一份氨、一份过氧化氢和五份水组成，然后再用高纯水冲洗，将颗粒和有机污染物从晶片表面去除。

25 然后进行第二清洗步骤，即RCA-2或SC-2(标准清洗2)。在此步骤中，待清洗的晶片在约70℃的温度下浸入酸性清洗液中，该清洗液由一份HCl，一份过氧化氢和六份水组成。然后再用高纯水冲洗，特别是将由SC-1步骤带来的金属污物去除。

30 一般在SC-1处理步骤之后，晶片表面被Fe-、Al-、Ca-、Mg-、Zn-、Cu-等离子以及其它金属离子污染。这些金属污染物是源于清洗步骤之前的加工步骤。在这些加工步骤中，通过与不锈钢接触、通过对配件和管件材料的金属的浸析都会产生污染，以及半导体制





5

其中 R 为氢和/或两个氮原子搭接的脂族链和/或两个相同的或不同的官能团，该官能团影响

- 1) 穴状配体的溶解度和/或
  - 2) 穴状配体在半导体衬底上的附着和/或
  - 10 3) 金属配位的能力和/或
  - 4) 穴状配体对氧化剂的稳定性，
- 以及  $m$ 、 $n$ 、 $o = 2$  或  $3$ ， $p = 1$  或  $2$ 。

采用这种用于半导体衬底的清洗水溶液可达到节省费用的目的，因为减少了清洗步骤，其中代替 RCA 序列的 SC - 1 和 SC - 2，原则上  
15 只需进行 SC - 1 清洗步骤。其次，这种清洗可在  $\leq 50^\circ\text{C}$  的温度下进行，并可明显提高在洗浴中的停留时间。

通常采用穴状配体，其中可用羧酸基，(聚)亚甲磺酸基，(聚)亚甲亚磺酸基或(聚)亚甲次磺酸基或其盐作官能团。

在一个优选的实施方案中，用亚甲基膦酸基或聚亚甲基膦酸基及其盐  
20 类作为穴状配体上的官能团。采用亚甲基膦酸基或聚亚甲基膦酸基已证明是特别有利，因为其去除铁污染的效率最高。

通常在穴状配体上可存在有各种官能团，这样可以针对不同类型的污染总有一种有效的配位剂。特别应该指出，采用本发明的穴状配体以及用冠醚和硫代冠醚可以有效地去除锌污染和铜污染。

25 本发明的清洗液中配位剂的浓度可为  $0.01 - 1000\text{ppm}$ 。作为有机碱或无机碱，优选用氨或季铵氢氧化物如四亚甲氢氧化铵 (TMAH) 或胆碱，本发明的清洗液中碱的浓度可为  $0.01 - 20\%$  (重量)。

本发明的清洗液中含过氧化氢的量优选  $0.01 - 30\%$  (重量)。

其次，在清洗液中应采用一种或多种配位剂用以清洗硅晶片，其中  
30 氨、过氧化氢和水的比例优选为  $0.25:1:5 - 1:1:5$ 。

有时可将配位剂直接加入清洗液中，同样亦可设想，它们以单分子

或聚合物的形式载于适宜的载体物质上在半导体制造中的清洗液连续循环的清洗柱中使用或者在特定的循环装置中使用。

下面将用实施例进一步说明本发明的方法。

总是使用新配制的稀的 SC-1 溶液 (1:4:20) 作为清洗液, 该液  
5 按下法配制: 在一个石英容器中将 20 体积份的水加热到 75℃, 然后添加 4 体积份过氧化氢(31%, 质级为 1 ng/g), 再加 1 体积份氨溶液(28%, 质级为 1 ng/g)。每次添加后溶液均进行搅匀。均匀混合后溶液达到大约 70℃ 的温度。有时(见下面)还向此溶液添加一种 Al、Ca、Fe、Ni、Cu 和 Zn 等元素的标准水溶液, 其添加量使每一金属离子在清洗浴中的  
10 量为 1 ng/g。根据试验情况接着或代替上述溶液添加本发明的配位剂溶液, 其量使其在清洗浴中的浓度达到 1 μg/g。

然后每次至少将两块 150 mm 的硅晶片 (100) 浸入该溶液中 10 min。该晶片在此之前已进行了相同的预清洗。10 min 试验之后在 20℃ 下在溢流池中用纯净水漂洗, 并烘干脱水。然后用 VPD-AAS 以及 VPD  
15 - TRFA 方法检查晶片正面的金属污染。

实施例 1:

添加有配位剂 N,N',N''-三(亚甲铵)-1,4,7-三氮杂环壬烷 (“c-TRAMP”) 的稀 SC-1 清洗液

20 根据上面提及的方法配制清洗浴后, 将配位剂溶液 (“cTRAMP”) 加到氨溶液中。表 1 列出六块晶片试样表面上的金属污染平均值。

本发明的配位剂的作用减少晶片的 Fe、Ni、Cu 和 Zn 的污染(见对比例 1)。

25 表 1: SC-1 清洗后晶片表面上的金属污染

(1:4:20, 70℃), 含配位剂 cTRAMP (1 μg/g)

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC-1 + cTRAMP	4.3	< 0.2	< 0.1	< 0.1	0.5

实施例 2:

添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn 各 1 ng/g 和添加配位剂 N,N',N''-三(亚甲磷)-1,4,7-三氮杂环壬烷(“cTRAMP”)的稀 SC-1 清洗液

- 5 根据上面提及的方法配制清洗浴(体积为 18.75l)之后,加入 1.875ml 含 Al、Ca、Cu、Fe、Ni 和 Zn 各为 10 µg/g 的多元素水溶液,使这些元素在清洗浴中的浓度各为 1 ng/g。然后向氨水溶液添加配位剂 N,N',N''-三(亚甲磷)-1,4,7-三氮杂环壬烷(“cTRAMP”)。表 2 列出两块晶片表面上的金属污染。结果表明,配位剂在高污染的清洗液
- 10 中仍能避免 Fe、Ni、Cu 和 Zn 金属的沉积(见对比例 2)。晶片表面的洁净程度与实施例 1 相当,并比未添加配位剂的高纯化学试剂的情况更洁净(对比例 1)。

表 2: SC-1 清洗后晶片表面上的金属污染

- (1:4:20, 70 °C), 添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn
- 15 (1 ng/g) 和配位剂 cTRAMP

清洗液	晶片表面上的金属污染 (10 <sup>10</sup> 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC-1 + 金属 (1ng/g) + cTRAMP	9.2	< 0.2	< 0.1	< 0.1	0.5

实施例 3:

- 添加有 Fe、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn 各 1 ng/g 和配位剂二亚乙基三胺五(亚甲磷)酸(“DTTP”)和 1,4,8,11-四氮杂环四癸烷
- 20 -N,N',N'',N'''(四乙)酸(“TETA”)的稀 SC-1 清洗液

本实验在添加 TETA (300 µg/g), DTTP (4 µg/g), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 NH<sub>4</sub>OH 之前,向已准备的去离子水(75 °C)中添加金属离子,以研究本发明的配位剂对铝的效果。

- 与对比例 5 的表面状况相比表明,配位剂 TETA 能防止 Al 在晶片上
- 25 沉积。

表3: SC - 1 清洗后晶片表面上的金属污染  
(1:4:20, 70℃), 添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn  
(1 ng/g) 和配位剂 DTTP (4 μg/g) 和 TETA (300 μg/g)

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Al				
SC - 1 + 金属 (1ng/g) + DTTP + TETA	100				

5 对比例 1:

未加配位剂的稀 SC - 1 清洗液

除未加配位剂外, 本试验与实施例 1 相同, 表 4 列出了 18 块试验晶片的平均污染。污染以所用化学试剂的纯度以及试验条件决定。

表 4: SC - 1 清洗后晶片表面上的金属污染  
(1:4:20, 70℃)

10

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC - 1	3.8	3.5	0.3	0.2	4.4

对比例 2:

添加有 Al、Ca、Fe、Ni、Cu 和 Zn 各为 1 ng/g 并未加配位剂的稀 SC - 1 清洗液

15

按上面所述配制清洗液后, 添加上述的金属离子溶液, 并进行晶片试验。表 5 列出了 15 块晶片表面上的平均污染。结果表明, Fe、Ni 和 Zn 明显污染。

表 5: SC - 1 清洗后晶片表面上的金属污染  
(1:4:20, 70℃), 添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn  
各为 1 ng/g, 未加配位剂

20

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC - 1 + 金属 (1ng/g)	4.1	120	1.0	0.3	32

对比例 3

添加有 Al、Ca、Fe、Ni、Cu 和 Zn 各为 1 ng/g 和配位剂乙二胺四醋酸盐 (EDTA)

- 5 按上面所述配制清洗液 (1:4:20, 70℃) 之后, 首先添加金属离子溶液, 然后再加配位剂 (EDTA), 其浓度为 1 μg/g。表 6 列出 8 块试验晶片清洗后的平均污染。结果表明, 在 70℃ 稀 SC-1 溶液中对所添加的金属的没有足够的配位形成效果。

表 6: SC-1 清洗后晶片表面上的金属污染

- 10 (1:4:20, 70℃), 添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn 各为 1 ng/g 和配位剂 EDTA (1 μg/g)

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC-1 + 金属 (1ng/g) + EDTA (1μg/g)	3.8	32	< 0.1	0.1	13

对比例 4

添加有配位剂 EDTA 的稀 SC-1 清洗液

- 15 按上述方法配制清洗液后, 添加配位剂乙二胺四醋酸盐 (EDTA), 其浓度为 1 μg/g。表 7 列出 8 块试验晶片清洗后的平均污染值。

结果表明, EDTA 对清洗液中存在的 Fe、Ni、Cu 和 Zn 离子不能有足够的配位效果 (与 cTRAMP 相比)。

20 表 7: SC-1 清洗后晶片表面上的金属污染

(1:4:20, 70℃), 添加配位剂 EDTA (1 μg/g)

清洗液	晶片表面上的金属污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )				
	Ca	Fe	Ni	Cu	Zn
SC-1 + EDTA (1μg/g)	6.7	2.6	0.3	0.1	4.2

对比例 5:

添加有 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn 各为 1 ng/g, 添加和未添加配位剂二亚乙基三胺五(亚甲膦)酸(“DTTP”)的稀 SC - 1 清洗液

- 5 本试验在添加 DTTP (4 $\mu$ g/g) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 HN<sub>3</sub>OH 之前, 向已准备去离子水 (75 °C) 中添加金属离子, 以研究本发明的配位剂对铝的效果。

表 8 列出了在 SC - 1 以及 SC - 1 + DTTP 以及 SC - 1 + 金属离子 (1 ng/g) + DTTP (4 $\mu$ g/g) 后晶片上铝的浓度。

- 10 结果表明, 在向 SC - 1 溶液添加金属之后, 晶片表面上的铝明显增高。这表明 DTTP 对 Al 毫无效果。

表 8: SC - 1 清洗后晶片表面上的金属污染

(1:4:20, 70 °C), 添加和未添加 Al、Ca、Fe、Ni、Cu、Zn (1 ng/g) 以及添加和未添加配位剂 DTTP (4 $\mu$ g/g)

清洗剂	晶片表面上的污染 (1010 原子/cm <sup>2</sup> )
	Al
SC - 1 + 金属 (1 ng/g)	2000
SC - 1	100
SC - 1 + DTTP	100