

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196222.4

[45]授权公告日 2002年9月25日

[11]授权公告号 CN 1091542C

[22]申请日 1996.8.9

[21]申请号 96196222.4

[30]优先权

[32]1995.8.23 [33]DE [31]19531031.4

[86]国际申请 PCT/EP96/03541 1996.8.9

[87]国际公布 WO97/08742 英 1997.3.6

[85]进入国家阶段日期 1998.2.11

[73]专利权人 伊托普开发有限公司

地址 联邦德国米斯特尔高

[72]发明人 威廉·谢伦伯格

迪特尔·赫曼斯道弗

审查员 唐跃强

[74]专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

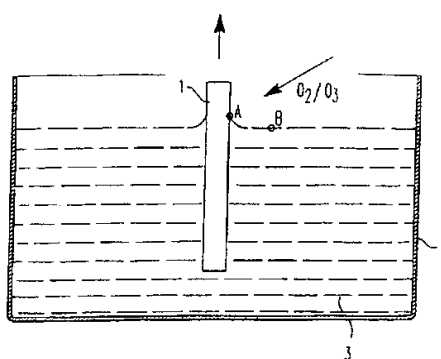
代理人 马莹

权利要求书 4 页 说明书 5 页 附图页数 2 页

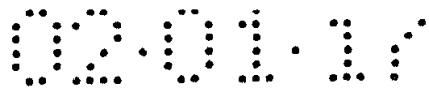
[54]发明名称 干燥基片表面的方法

[57]摘要

本发明涉及适用于干燥诸如半导体、金属、塑料,尤其是硅的许多材料的基片表面的方法。将硅(1)浸入一液体槽(2)然后使硅(1)脱离液体(3),其中槽(2)的液体由一浓度范围为0.001%和50%之间的含水HF溶液(3)组成。通过在干燥过程结束后立即添加一含有O₂/O₃的气体混合物,硅表面被亲水化。通过在干燥过程中添加一含有O₂/O₃的气体混合物,在臭氧进入溶液表面时进行清理。



ISSN 1008-4274

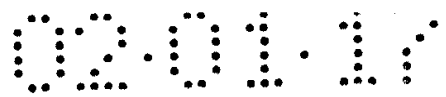


权 利 要 求 书

1. 一种干燥基片表面(1)的方法, 包括:
将该基片浸入一液体槽(2)中;
- 5 往该液体槽表面上传送一气体, 该气体可溶于该液体并且当其溶于该液体中时减小该液体的表面张力; 以及
将该基片(1)以一速度脱离该液体(3), 使得利用在该基片表面近旁的具有第一浓度的溶解气体的液体的表面张力与离该基片表面较远的具有较低浓度的溶解气体的液体的表面张力之间的差别在该基片脱离时干燥该基片,
- 10 片,
其特征在于
所述液体槽(2)的液体包括一含水 HF 溶液(3), 并且所述气体包括一 O_2/O_3 混合物。
2. 一种干燥基片表面(1)的方法, 包括:
将该基片浸入一液体槽(2)中;
- 15 使该基片脱离该液体槽(2),
其特征在于
所述液体槽(2)的液体包括一含水 HF 溶液(3), 该基片表面一旦脱离该液体槽便具有疏水性, 且该基片以一使槽中液体能从该基片的疏水性表面
- 20 流走从而产生一干燥基片的速度脱离该槽;
还在于
在该基片(1)脱离该液体槽后, 把在该基片上形成一亲水性表面的包含 O_2/O_3 混合物的气体引向该基片(1)的表面上。
3. 按照权利要求 2 所述的方法,
其特征在于
- 25 所述基片(1)与所述含水 HF 溶液(3)表面之间的相对脱离速度为约 0.1 厘米/秒和约 20 厘米/秒之间。
4. 按照权利要求 3 所述的方法,
其特征在于
- 30 所述基片(1)与所述含水 HF 溶液(3)表面之间的相对脱离速度为约 0.5 厘米/秒和约 3.0 厘米/秒之间。



5. 按照前面各个权利要求之一所述的方法，
其特征在于
所述液体槽(2)的液体包括一浓度为约 0.001%和约 50%之间的含水
HF 溶液(3)。
- 5 6. 按照权利要求 5 所述的方法，
其特征在于
所述含水溶液中的 HF 浓度在约 0.01%和约 0.1%之间。
7. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
- 10 所述基片包括硅。
8. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
所述基片包括一陶瓷材料或一玻璃材料。
9. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
- 15 所述基片包括一塑料材料。
10. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
所述基片包括一金属材料。
- 20 11. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
所述基片包括一激光盘。
12. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
- 25 通过将所述基片(1)提升出所述液体槽(2)而使所述基片脱离所述液体
槽。
13. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在于
通过将所述液体从所述槽中(2)中排出而使所述基片(1)脱离所述液体
- 30 槽。
14. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，



其特征在于

所述液体槽(2)包含至少一种从由酸类、有机酸类、表面活性剂和固体添加剂所组成的组中选出的添加剂。

15. 按照权利要求 14 所述的方法,

5 其特征在于

所述至少一种添加剂是从由酸类 HCl 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 和 HClO_4 所组成的组中选出的酸。

16. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

10 所述含水溶液包括一种从由混合酸类 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCl}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 所组成的组中选出的混合酸。

17. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

所述酸最多添加到其重量占 50% 的浓度。

15 18. 按照权利要求 15 或 16 所述的方法,

其特征在于

所述酸最多添加到其重量占 50% 的浓度。

19. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

20 所述至少一种添加剂是从由甲酸、乙酸和柠檬酸所组成的组中选出的有机酸。

20. 按照权利要求 19 所述的方法,

其特征在于

所述有机酸最多添加到其重量占约 80% 的最终浓度。

25 21. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

所述表面活性剂最多添加到其重量占约 5% 的最终浓度。

22. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

30 所述固体添加剂是 NH_4F 。

23. 按照权利要求 14 所述的方法,

其特征在于

所述固体添加剂最多添加到其重量占约 50% 的最终浓度。

24. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，

其特征在于

5 所述方法在 0 到 100°C 的温度范围之间进行。

25. 按照权利要求 24 所述的方法，

其特征在于

所述方法在 20 到 50°C 的温度范围之间进行。

26. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法，

10 其特征在于

在所述 O_2/O_3 气体混合物中， O_3 在每升 O_2/O_3 气体混合物中的比例为 1 毫克到 0.5 克之间。

说明书

干燥基片表面的方法

5

本发明背景

本发明领域

本发明涉及洁净地干燥诸如半导体、陶瓷、金属、玻璃、尤其是硅晶片和激光盘之类的材料表面的方法，该方法包括将基片浸入液体槽，然后当将其从液体中分离时，借助诸如将气体引向液体表面上而干燥基片表面，其中所述气体溶于所述液体并减小所述液体的表面张力。

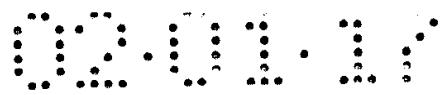
现有技术描述

当生产微电子器件时，通常处于单晶片形式的硅在经过切割、磨光、修饰或类似工序之后被严重污染或破坏。鉴于此原因，硅通常用多重步骤清理，且通常是在液体槽中进行的。

不同的化学处理通常有选择地对不同类型的污染物(即，颗粒物、有机覆盖物、有机 Si - CR₃ 官能团或金属组，它们相互呈现类同的化学特性)有效。这些化学处理一般由漂清步骤隔开以使硅表面没有化学物质并避免化学物质的混合。超高的水纯度对于尽量减少受 pH 中性的金属再污染的危险是重要的。

硅有被与在清理顺序前阶段清除掉的污染物同类的诸如微粒或金属之类物质再污染的危险，这是因为污染出现在后续漂清步骤中或出现在后续清理步骤中使用的化学物质例如对于 H₂O₂ 的稳定剂中。全部清理工序以干燥步骤而告终。

已知有许多不同的对硅表面干燥的方法。这些干燥方法包括用离心力的干旋转和由三氯乙醇或亚甲基氯化物之类的溶剂进行的干燥。而且，还有使用热空气、热水或异丙基乙醇的干燥技术。这些流行的干燥方法的一个缺点是由强大机械力对硅晶片施加的巨大压力。所以，边缘遭破坏的危险性也高，而且，硅晶片相对于载体的运动有可能导致颗粒物的产生。在极度情况下，尤其是用较薄晶片时或在热处理后，这种压力可导致晶片的破碎，这就破坏了整个干燥目的并且以颗粒物污染周围的晶片。



这些干燥方法由于使用了昂贵的化学物质而可导致高操作成本，有必要加以废弃。最后，上述提到的所有方法的一个缺点是，在干燥过程中清理后的表面有被金属再污染的危险。

5 已知的干燥硅的方法描述在由 K.L.Mittal 编辑、纽约 Plenum 出版社 1993 年出版的“气体和液体 3 中的颗粒物：检测、特征化和控制 (Particles in Gases and Liquids 3: Detection, Characterization and Control)”中的文章《在气体和液体 3 中超净的 Marangoni 干燥法 (Ultraclean Marangoni Drying in Gases and Liquids 3)》(第 269 - 282 页)中。这篇文章所描述的方法需要将硅晶片浸入水槽，然后通过在该槽液面上加入异丙基乙醇/氮混合物而将硅晶片从水槽中取出。异丙基乙醇溶于水并且当其溶于 10 溶于水时可减小表面张力。

已知的干燥方法基于所谓的 MARANGONI 原理或 MARANGONI 现象。该原理基于这样一个事实，即，当将硅晶片从水槽中取出时，在硅表面和水面之间稍向上弯曲区域的异丙基乙醇浓度高于其在离硅表面较远的水面上的 15 浓度。在硅表面和水面之间区域的较高的异丙基乙醇浓度致使该区域的表面张力小于剩余水面上的表面张力。这种表面张力梯度使水从硅表面向剩余水面流动，这就导致了硅表面的干燥。这种方法的一个缺点是水的金属污染，这也造成硅表面的金属污染。而且，可发生由异丙基乙醇造成的表面有机残留物。这样，便需要干燥硅表面又不使硅表面受金属和/或其他物 20 质污染的方法。

本发明总述

本发明提供干燥表面的方法。本发明的这些方法保证了所清理表面的纯度和该表面的有效干燥。本发明适用于包括半导体、金属(尤其是铝)、 25 塑料、玻璃和陶瓷的许多种材料表面。本发明尤其对干燥和清理激光盘和半导体硅晶片有用。然而，应当认为本发明对干燥任何适当物理形式尤其是片、板、盘形式的基片都是有用的。

在第一个实施例中本发明涉及一种用于干燥基片表面的方法，该方法包括将基片浸入一液体槽，然后在往液体表面上供给一气体的同时，将基 30 片脱离液体，其中所述气体溶于所述液体并减小所述液体的表面张力。例如，当将一半导体硅晶片从含有浓度在 0.001% 和 50% 之间的含水氟化氢

(HF) 溶液的、并且在该含水 HF 溶液表面上供有 O_2/O_3 的气体混合物的液体槽中取出时，就可干燥该半导体硅晶片。

附图简述

5 现在参照附图描述本发明，在附图中：

图 1 表示通过加入一 O_2/O_3 气体混合物而将一硅晶片从一含水 HF 溶液槽中取出。

图 2 表示不加入 O_2/O_3 而将一硅晶片从一含水 HF 溶液槽中取出。

10 图 3a - 3c 表示使用按照本发明的方法的将硅表面清理或亲水化的化学过程。

在第一个实施例中，加在 HF 溶液表面上的气体混合物含有 O_2/O_3 ，并且可使用氮或类似气体作为运载气体。该运载气体应该不与气体混合物的 O_2/O_3 成分起化学反应。合适的气体包括空气 (N_2 , O_2 , CO_2)、 CO_2 、He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn。在 O_2/O_3 气体混合物中 O_3 的份额最好为每升 O_2/O_3 气体混合物中含 1 毫克到 0.5 克。气体混合物可以只由 O_2/O_3 组成。然而，如果使用运载气体，则此 O_2/O_3 气体混合物的份额最好大于 10%。

20 硅表面的活性原子变为 Si-H 和 Si-F 键。所得的疏水性表面特性可使甚至在很低温度下干燥。干燥过程中含水 HF 溶液的 pH 值 < 7 防止了金属性再污染。而且，该 HF 去除了液体槽中的金属污染，这种金属污染如铁以氧化(二离子化)的形式存在，HF 水溶液使金属污染作为金属氟化物合成物保留在液体中。如果按照本发明的第一实施例将臭氧加在该含水 HF 溶液表面上，则臭氧部分地溶解在含水 HF 溶液中并将共价结合的 Si-Me 化合物转变为离子化合物，其中 Me 指金属。

25 而且，当将臭氧溶解于该含水 HF 溶液时，便发生与臭氧浓度相应的 MARANGONI 现象。硅表面亲水性地从该含水 HF 溶液中出来，意味着其可用水或含水溶液弄湿。

用本发明第二个实施例的方法，仅在硅表面干燥后将含有 O_2/O_3 的气体混合物引向硅表面上。这样，就使硅表面的亲水性仅发生在干燥过程后。这种方法的优点是使硅干燥得非常快。

30 按照本发明的上述两个实施例，将硅脱离含水 HF 溶液的方法可通过将硅提升出 HF 溶液来完成，或者通过使该 HF 溶液向下流动来完成，也可通

过二者的结合来完成。

在本发明第一个实施例的方法的情况下，由将硅从溶液中取出的速度或将溶液从槽中排出的速度组成的相对脱离速度为大约 1 到大约 50 毫米/秒并且最好为大约 3 到大约 10 毫米/秒。这样慢的速度是一个优点，因为 MARANGONI 现象尤其在低速时有效。在本发明第二个实施例的方法的情况下，在硅和溶液表面之间的相对脱离速度为大约 0.1 到大约 20 厘米/秒并且最好为大约 0.5 到大约 3.0 厘米/秒，因为干燥能快速完成。而且，该含水 HF 溶液可包含添加剂如有机化合物(比如乙醇、异丙基乙醇和乙二胺四乙酸(EDTA))、有机酸(比如甲酸、乙酸和柠檬酸)、酸类(比如 HCl、H₃PO₄、HClO、HClO₂、HClO₃和 HClO₄)、表面活性剂(阳离子型或阴离子型)或固体添加剂如 NH₄F，只要它们不破坏上面阐述的效果并保持硅的有效清理和干燥。酸类以 0% 到约 50% 重量的量加入，有机化合物以 0% 到约 80% 重量的量加入，表面活性剂以 0% 到约 5% 重量的量加入，固体类以 0% 到约 50% 重量的量加入。可能有一些特殊应用，在这些应用中，通过往含水 HF 溶液中加入一种或多种酸可得到比所提到的效果更强或清理和干燥效果更佳的结果。优选的酸类为 HCl、H₂SO₄和 H₃PO₄或它们的混合物。然而，上述的任何一种或多种酸可根据上面所列的范围加入。优选的混合酸为 HF/HCl、HF/HCl/H₂SO₄、HF/H₃PO₄、HF/H₃PO₄/HCl、HF/H₃PO₄/H₂SO₄和 HF/H₃PO₄/HCl/H₂SO₄。另外，可撇去 HF 溶液而使浓度为 $c = 0$ (纯净水)。

而且，在浸入硅前用臭氧使该含水 HF 溶液加浓或饱和是一个优点，这可以形成更洁净的硅表面。多个单层硅被氧化腐蚀掉。这样，即使对紧贴在表层下的金属(表面下的污染)的清理也有效。

该 HF 浓度优选在约 0.01% 到约 0.1% 之间。范围可为 0% (纯净水) 到 90% (浓缩的 HF)。

与饱和状态不相上下的稳定的臭氧含量可通过给该 HF 溶液槽不断提供 O₂/O₃ 气流(例如使溶液“冒泡”)而得到。其它参数如温度、HF 的浓度以及添加剂(主要是表面活性剂)的添加对臭氧的含量及饱和状态有影响。成功的清理和干燥方法可通过连续的 O₂/O₃ 气流而实现。在一优选实施例中，该气流的范围为约 50 到约 300 升/小时并且臭氧产生范围为约 10 到约 50 克/小时。估计在 HF 溶液中臭氧的浓度值范围为 10 到 80 毫克/升。

本发明的另一个优点是该方法能够在温度 0 到 100℃ 范围内进行，优选

的温度范围为 20 到 50℃。

举例

5 图 1 表示在将硅晶片 1 完全浸入一盛有含水 HF 溶液 3 的槽 2 中后，将硅晶片 1 从槽 2 中慢慢取出。硅晶片 1 的取出方向由该硅晶片的垂直指向上的箭头表示。该取出速度优选在约 3 到 10 毫米/秒。倾斜于硅晶片表面的箭头表示同时在该含水 HF 溶液上靠近晶片表面的地方加入 O₂/O₃ 气体混合物。

10 当缓慢地将硅晶片 1 从含水 HF 溶液 3 中取出时，向上弯曲的含水 HF 溶液表面附着到硅表面。这由一处于该溶液表面与硅晶片 1 表面之间区域的液面的向上曲线示出。在 A 点所溶解的臭氧比在溶液表面其它(即，由 B 点所示的)地方所溶解的多。由于在 A 点比在 B 点有更高的臭氧浓度，故 A 点的表面张力比 B 点小。这种表面张力梯度致使该含水 HF 溶液由 A 点向 B 点流动，从而干燥了硅表面。

15 图 2 表示在将硅晶片 1 完全浸入一盛有含水 HF 溶液 3 的槽 2 后，将硅晶片 1 从槽 2 中慢慢取出。取出方向由硅晶片上垂直指向上的箭头表示。由于硅晶片的疏水性，液面的硅表面处向下弯曲。硅表面通过臭氧所表现的亲水性仅发生在干燥过程完成以后。

20 图 3a 表示含水溶液中的 HF 溶液保证了对可嵌有金属离子如 Fe 的硅氧化物层的腐蚀。

直接与 Si 原子结合的金属污染如 Cu 由氧化还原过程除掉，如图 3b 所示。

图 3c 表示臭氧如何使硅表面氧化。

这样，硅就完全干净、亲水并且干燥地离开干燥槽。

25 本发明的其它实施例对本领域一般技术人员也很明显。虽然优选实施例和例子描述了硅晶片的干燥，但是本发明可应用于除硅以外的许多材料的基片，例如金属、塑料、玻璃和陶瓷的基片。“基片(substrate)”一词并不仅限于支持电子电路的基片，而且适用于支持一表面的任何对象，即具有任何适当物理形式如片、板、盘形式的任何对象。本发明并不局限于
30 所述各特定例子而只受所附权利要求书的限定。

说明书附图

图 1

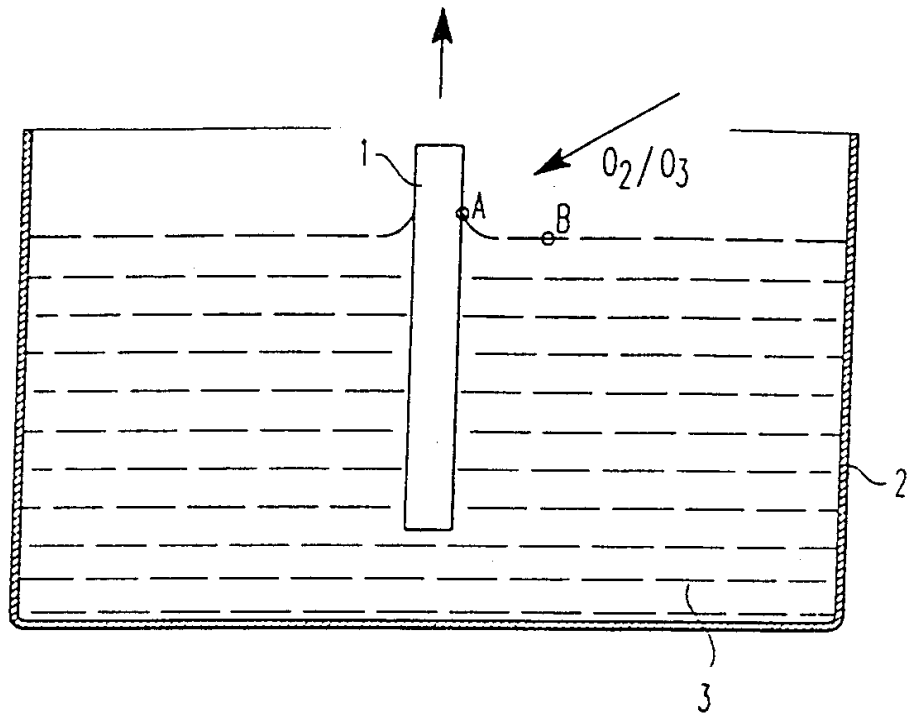
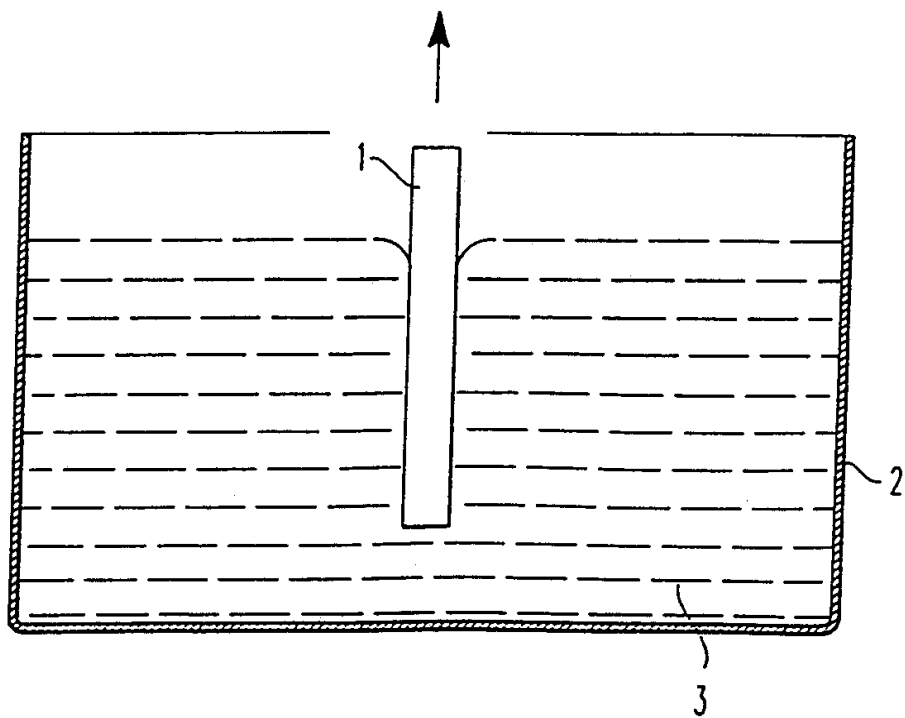


图 2



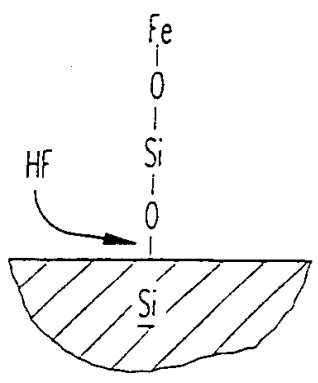


图 3a

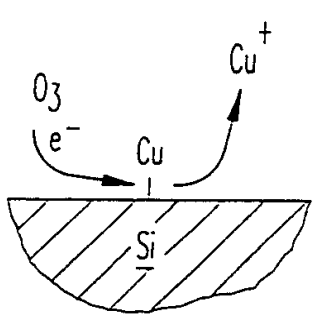
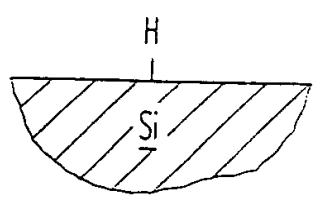
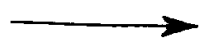


图 3b

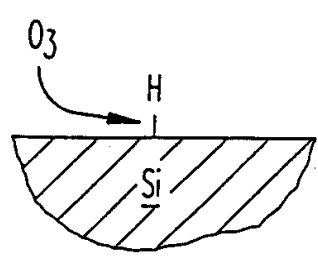
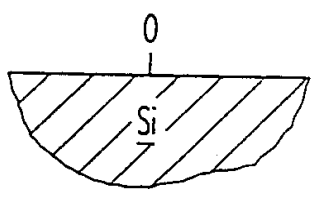
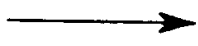


图 3c

