

# 半导体硅片金属微观污染机理研究进展

郑宣, 程璇

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门, 361005)

摘要: 综述了近 10 年来国内外在半导体硅片金属微观污染研究领域的进展。研究了单金属特别是铜的沉积、形成机理和动力学以及采用的研究方法和分析测试手段, 包括对电化学参数和物理参数等研究。指出了随着科学技术的不断发展, 金属污染金属检测手段也得到了丰富, 为金属微观污染的研究提供了有力的工具。

关键词: 微观污染; 多金属污染; 铜沉积; 硅清洗

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

文章编号: 1003-353X(2004)08-0053-04

## Recent progress in metallic microcontamination of semiconductor silicon wafer

ZHENG Xuan, CHENG Xuan

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Research progresses in recent 10 years in metallic microcontamination of silicon wafer during wet cleaning are briefly reviewed. Significant research works have been focused on single metal, in particular copper deposition and its mechanism and kinetics, including electrochemical parameter and physical parameter measurements. With the rapid development in scientific technology, various monitoring tools for metal contamination become more reliable and easily operated, which will provide more powerful research tools for the future study in metallic microcontamination on silicon wafer.

Key words: microcontamination, multiple metal, copper deposition, wafer cleaning

### 1 引言

随着 ULSI 技术的不断向前发展, 对半导体硅的表面性质要求也越来越严格。而且电路的集成度日益提高, 单元图形的尺寸日益微化, 污染物对器件的影响也愈加突出, 以至于洁净表面的制备已成为制作 64M 和 256Mbyte DRAM 的关键技术<sup>[1,2]</sup>。此外有超过 50% 成品损失率是由硅表面的污染所造成的。

硅片上的杂质一般可分为三种: 分子型、离子型和原子型。这里主要探讨原子型杂质。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20073036)

质主要是指过渡金属或贵金属原子 (如 Au、Ag、Cu 等), 它们主要来自于硅的酸性刻蚀剂中。原子型杂质主要影响器件中少子寿命、表面的导电性、门氧化物的完整性和其它器件稳定性参数等, 特别在高温或电场下, 它们能够向半导体结构的本体扩散或在表面扩大分布, 导致器件性能下降, 产率降低。

在工业上, 硅表面清洗分为干法和湿法清洗两种, 前者是物理方法, 后者是化学方法。目前湿法清洗一直占主导地位, 因为它对杂质和基体选择性好, 可将杂质清洗至非常低的水平。本文综述了几种典型金属在湿法清洗过程中对硅片表面产生的

金属微观污染和所涉及的机理研究进展,并讨论了今后该领域的研究方向。

## 2 污染物的形成机理与研究

半导体微电子制造过程中,金属污染浓度可达到  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ atom/cm}^2$ 。但实际上制造 16Mbyte

DRAM 要求必须将硅表面金属浓度降低到  $1 \times 10^{12} \text{ atom/cm}^2$  以下。所以研究化学试剂 HF 中金属离子(主要是铜离子)在硅表面的沉积行为和污染机理具有重要的科学价值和实际意义。

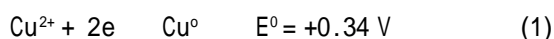
国外在该研究领域已经做了大量的工作,表 1 为近 10 年来的主要研究成果。

表1 近10年来金属污染物的形成机理以及动力学主要研究成果

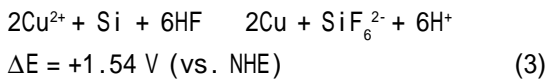
年	研究方法	研究成果
1992	通过改变实验装置中的气氛 ( $N_2$ , 空气) 以及溶液组成 (HPM, APM, DHF), 用不同的金属 (Fe, Ni, Cu) 离子溶液对硅片进行污染, 用 TRXRF 检测硅表面的金属浓度分布。	证实了 Si 与污染金属之间的电负性差异和各金属氧化物的焓的大小在金属对硅的污染动力学方面起到了很重要的作用 <sup>[3]</sup> 。
1994	把 n 型 Si (100) 浸泡在浓度为 1ppm 的 $CuCl_2$ 中, 用 TXRF (全 X 射线反射荧光), SEM, AFM 等手段进行表征。	提出 MIP (金属诱导孔洞) 机理, 即铜沉积的硅表面上粗糙化, 提出类似孔洞腐蚀机理, 并提出解释 <sup>[4]</sup> 。
1996	把清洗过的 p-Si (100) 浸泡在 $Cu^{2+}$ 体系中, 用 AFM 来研究 Cu 的成核过程与时间的关系。	最初的 60s 中 Cu 在硅片表面的沉积为成核控制, 之后转化为扩散控制。Cu 在 HF 处理的 p(100) 的硅片表面上的沉积通过静态扩散层受 $Cu^{2+}$ 扩散的限制, 在沉积初期, 成核过程在 Cu 颗粒的成长占主导地位 <sup>[5]</sup> 。
	p 型硅在含不同浓度铜离子的 DHF 溶液中, 采用电化学直流极化和 TXRF 技术研究铜污染行为。	首次通过电化学方法证实铜在硅片表面的沉积为电化学本性, 腐蚀电流密度和开路电位对 ppb 级的铜污染很敏感 <sup>[6]</sup> 。
1997	在光照或者黑暗的条件下, 把 n 型或 p 型 Si 浸泡在含 $Cu^{2+}$ 溶液中, 用 AFM 和 TXRF 作为分析手段, 并且用 RFPCD (射频光电导衰减法) 做了少数载流子寿命的测试。	铜离子还原反应的驱动力是随着 n 型掺杂水平, 光照强度以及在 Si/HF 结上的正界面电荷的增加而增大。并且利用能带理论解释了 n 型半导体成核速度较慢的原因 <sup>[7]</sup> 。
1998	在扩散控制的沉积过程中, 用一种光学技术来检测金属离子在传质界面的浓度变化。通过分析传质界面的吸收光谱间接监测 Cu 在 Si 上的污染。	Cu 沉积一开始受扩散控制, 之后转化为慢的表面反应控制 <sup>[8]</sup> 。
	通过改变溶液中的 pH 以及处理的时间分别用 AAS (原子吸收光谱法) 和 TXRF 来研究各种金属在硅表面的沉积行为。	硅表面的杂质浓度的对数正比于溶液的 pH 值, 且金属杂质的表面浓度与金属离子的电荷与半径之比近似成正比关系, 从离子交换的角度对此进行了解释 <sup>[9]</sup> 。
2001	p 型 / n 型硅在 DHF / BHF 溶液中, 采用电化学交流阻抗和直流极化技术。	铜在硅片表面上的沉积加速氢气析出, 增大微观粗糙度, 黑暗条件可以减少铜在硅表面上的污染 <sup>[10]</sup> 。
	将 n-Si (111) 或 n-Si (100) 放入含有 $Cu^{2+}$ 的 DI 体系中, 采用反射红外傅利叶变换技术研究铜污染对硅表面终端的影响。	以不同数目 H 原子作为终端的 Si (100) 对铜的沉积影响不同。改变 Si (111) 的台阶密度不会影响铜的沉积量 <sup>[11]</sup> 。
2003	n 型硅在 DHF 溶液中, 采用电化学直流极化和 SEM 技术研究 Cu, Ag, Cu-Ag 体系。	电化学直流极化对不同浓度范围的 Cu 和 / 或 Ag 都是敏感的, 极化电阻与污染金属浓度成线性反比关系。当有铜银共存时, 金属污染程度加剧, 且产生金属原子簇, 导致硅片表面变得更粗糙 <sup>[12]</sup> 。

大量研究表明, 在 HF 介质中, 溶液中微量的  $Ag^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Au^{3+}$ 、 $Pt^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$  等贵金属 / 过渡金属离子均以电化学还原方式沉积在无氧化物的硅片表面, 但其沉积机理尚未达成共识。对铜而

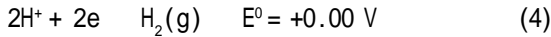
言, 一般认为来自 DHF 溶液中的  $Cu^{2+}$  通过氧化还原得到电子而以 Cu 金属的形式沉积在 Si 表面, 而硅在 DHF 溶液中的溶解则释放出电子。基本反应为



$\text{Si} + 6\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad E^0 = -0.86 \text{ V}$  (2)  
总反应为



然而, Cheng<sup>[12]</sup>等人通过电化学实验发现, 氢的还原反应



是不能忽略的, 因为铜在硅片表面上的沉积加剧了氢的还原反应(氢在铜上比在硅上的析出容易), 从而促进硅的溶解反应, 导致硅片表面粗糙度增加。因此, 反应(1)和(4)为两个竞争反应, 并与反应(2)一起同时发生在硅/溶液界面上。Hitoshi Morinaga等人<sup>[4]</sup>通过AFM表征发现铜沉积的硅表面有孔洞现象, 由此提出了MIP (metal induced pitting) 机理。这种类似腐蚀机理模型虽然可以较圆满地解释具有更高标准还原电位(同Si的还原电位相比)的金属(如Cu, Ag, Pt等)优先沉积在Si表面, 但是有关污染物的化学反应、吸附状态以及污染物与硅表面的微观粗糙度之间的关系等问题尚不清楚, 且没有考虑Si衬底的半导体特性, 因此无法解释光照对金属沉积行为的影响以及在有微量卤离子存在时铜的沉积速率明显发生变化的现象。为此Norga等人<sup>[7]</sup>结合光电化学提出, 用能带模型来阐明掺杂类型、光照水平和硅电极上电位对Cu沉积速度之间的关系和影响。

### 3 铜对半导体器件性能的影响

在硅的制造过程当中铜无处不在, 而且随着铜连线代替铝连线, 除非可以控制铜的污染水平, 否则铜被认为是主要的隐藏污染物, 而且目前还没有可靠的技术来检测铜的污染含量。铜对半导体器件物理性能的影响包括有: 门氧化物完整性、pn结上的漏电流和少数载流子寿命等。我们可以利用测试少子寿命来研究半导体硅的微观污染。

Norga等人<sup>[13]</sup>通过射频光电导衰减法(RFPCD)测试金属对表面少子寿命的影响时发现, 对于铜, 金属的表面浓度与表面少子寿命成反比。如果不考虑沉积尺寸, 铜污染会增大Si表面的复合。如果铜的覆盖率为一常数时, 表面少子寿命随沉积尺寸的增大而增加。如果改变沉积条件(掺杂类型和水平, 光照、溶液中的离子浓度),

它们都会对少子造成影响。然而到目前为止, 定量描述的参数和铜对少子寿命的理论模型尚不清楚, 但是可以确认以下几点共识:

(1) p型Si比较, Cu对n型硅的少子寿命影响更大;

(2) Cu的沉积会增加少数载流子的复合中心, 这是由于形成的Cu颗粒形成的能带接近Si的能带中心, 因而这个缺陷能带可以为少子提供复合通道;

(3) 尽管铜通常不会形成点缺陷化合物, 但这些化合物对于少子复合是活泼的;

(4) 在p型Si中有少量Cu扩散后, 少子寿命反而提高, 而且少子复合的几率也有所下降。

### 4 其他金属污染研究及监测手段

1992年, Ohmi等人<sup>[3]</sup>, 用特殊的金属沉积测试装置, 对Cu, Fe, Ni等各单金属在固液界面上的沉积行为进行了考察, 结果发现, Cu, Ni在N<sub>2</sub>的气氛中比较容易在固液界面上沉积下来, 而Fe则不太容易沉积。在相同的实验条件下, 作者发现在有空气存在的气氛下, 当有自然氧化物生长时, Fe, Ni会形成金属氧化物, 用TXRF检测污染后的硅表面的金属原子浓度, 发现在被Fe, Ni污染的硅片边缘, 其浓度达到10<sup>11</sup>~10<sup>12</sup> atom/cm<sup>2</sup>。

1995年, Torcheux等人<sup>[14]</sup>把硅片分别浸泡在各种金属溶液中, 再用TXRF检测表面各金属原子浓度, 发现Cu, Ag, Pt可以选择性地沉积在Si上, 而其他金属比如Fe, Ni, Cr, Zn则检测不到其存在, 并从电化学电对(过电位, 电流密度)角度出发, 阐明了在低过电位和低的电流密度条件下, 腐蚀机理可以解释腐蚀优先发生在有晶格缺陷的地方, 并导致硅表面粗糙和空洞的形成。

1997年, Chung等人<sup>[15]</sup>通过考察各单金属离子(V<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>)对pn结的影响后发现, 在HF中加入少量的HCl, 可以降低空洞数目和减少表面粗糙化。他们认为Cl<sup>-</sup>的存在会降低HOMO能量。表面光电压法(SPV)是一种非破坏性可全片扫描测量硅抛光片少数载流子扩散长度及金属杂质含量的先进方法。利用这种方法可以测量p型硅抛光片少子扩散长度及铁杂质含量的研究。该方法不但是研究硅材料性能的有力手段, 同时也进入了集成电路和硅抛光片生产系统, 已成为

必不可少的测量工具。罗俊一等人<sup>[16]</sup>利用SPV研究抛光硅片制造中铁污染的来源,发现650℃消除热施主的热处理过程是引入金属污染的重要来源。

硅表面微量杂质的检测是十分困难的,分析手段和形态分析也很有限,较多采用SIMS、DLTS(深能级瞬态谱)、MOS电容法测量载流子产生寿命和雾度(Haze)。最近在检测金属污染方法上取得了一些发展,例如利用少子寿命<sup>[13,16]</sup>和电化学交流阻抗技术<sup>[12]</sup>来现场检测硅片表面铜污染等。

## 5 结论

目前,该领域中的研究多集中在单金属(特别是铜)的污染范围,而对多金属污染研究报道较少。有的作者从硅的物理特性出发,有的偏重于化学性质的考察,目前对金属的污染机理尚没有定论。笔者认为在研究过程中,两者应该结合起来考虑,特别可以利用电化学的手段,从光电化学的理论出发,为半导体硅片金属微观污染机理研究开拓新的思路。而且随着科学技术的发展,检测金属污染手段也得到了很大的丰富,但大部分仪器设备都比较昂贵,有的操作起来需要特殊技巧,并且目前在现场监测技术方面尚没有很大的突破。

### 参考文献:

- [1] OHMI T. Total room temperature wet cleaning for Si substrate surface[J]. The Electrochemical Society, 1996, 143: 2957-2964.
- [2] OKUMURA H, AKANE T, TSUBO Y. Comparison of conventional surface cleaning methods for Si molecular beam epitaxy[J]. The Electrochemical Society, 1997, 144: 3765-3768.
- [3] OHMI T, IMAOKA T, SUGIYAMA I. Metallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning[J]. The Electrochemical Society, 1992, 139: 3317-3335.
- [4] MORINAGA H, SUYAMA M, OHMI T. Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing[J]. The Electrochemical Society, 1994, 141: 2834-2841.
- [5] CHYAN O M R, CHEN J J, CHIEN H Y, et al. Copper deposition on HF etched silicon surface: Morphological and kinetic studies[J]. The Electrochemical Society, 1996, 143: 92-96.
- [6] JEON J S, TAGHARAN S, PARKS H G, et al. Electrochemical investigation of copper contamination on silicon wafer from HF solutions[J]. The Electrochemical Society, 1996, 143: 2870-2875.
- [7] NORGA G J, PLATERO M, BLACK K A, et al. Mechanism of copper deposition on silicon from dilute hydrofluoric acid solution[J]. The Electrochemical Society, 1997, 144: 2801-2810.
- [8] CHOPRA D, SUNI I I. An optical method for monitoring metal contamination during aqueous processing of silicon wafers[J]. The Electrochemical Society, 1998, 145: 1688-1692.
- [9] LOEWENSTEIN L M, MERTENS P M. Adsorption of metal ions hydrophilic silicon surface from aqueous solution: Effect of PH[J]. The Electrochemical Society, 1998, 145: 2841-2846.
- [10] CHENG X, LI G, KNEER E A, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of copper deposition on silicon from dilute hydrofluoric acid solutions[J]. The Electrochemical Society, 1998, 145: 352-357.
- [11] LIM S W, MO R T, PIANETTA P A, et al. Effect of silicon surface termination on copper deposition in deionized water[J]. The Electrochemical Society, 2001, 148: C16-C20.
- [12] CHENG X, GU C, FENG Z D. Microcontamination of silicon wafer surfaces by copper and silver[J]. The Electrochemical Society, 2003, 150: G112-G116.
- [13] NORGA G J, PLATERO M, BLACK K A. Detection of metallic contaminants on silicon by surface sensitive minority carrier lifetime measurements[J]. The Electrochemical Society, 1998, 145: 2602-2607.
- [14] TORCHEUX L, MAYEUX A, CHEMLA M. Electrochemical coupling effects on the corrosion of silicon samples in HF solutions[J]. The Electrochemical Society, 1995, 142: 2037-2046.
- [15] CHUNG B C, MARSHALL G A, PEARCE C. W., et al. The prevention of Si pitting in hydrofluoric acid cleaning by additions of hydrochloric acid[J]. The Electrochemical Society, 1997, 144: 652-657.
- [16] LUO J Y, SHEN Y J, LI G, et al. 表面光电压法研究抛光硅片制造中铁污染的来源[J]. 材料科学与工程, 2001, 19: 70-74.

(收稿日期: 20031108)

### 作者简介:

郑宣(1980-),男,硕士研究生,主要研究方向为半导体硅片的金属微观污染;

程璇(1963-),女,博士,博士生导师,副教授,目前主要从事电子材料和应用电化学方面的研究。