# 微量铜 铁对硅片表面污染的初步分析\*

郑 宣 程 璇<sup>†</sup>

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要:通过比较微量铜铁单独存在和共存时对 p型硅片表面的污染,采用电化学直流极化和交流阻抗技术以及 SEM、EDX 和 AES 等现代表面分析技术,对未污染和受污染的硅片表面进行了初步的研究.结果表明,当氢氟酸溶 液中同时含有 ppb 水平(10<sup>-9</sup>)的铜铁杂质时,不但铜会沉积在硅片表面上发生铜污染,而且还导致硅片表面的碳 污染,并从电化学极化电阻、元素深度分布和空间电荷效应等方面对硅片表面铜与碳污染进行了初步的分析和讨 论.

关键词: 硅片清洗; 金属污染; 铜沉积; 碳污染 PACC: 7340M; 8245 EEACC: 2550E 中图分类号: TN 305 2 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2005)05-0970-07

## 1 引言

随着集成电路由大规模向超大规模(VLSI)和 甚大规模(ULSI)发展,电路的集成度日益提高,污 染物对器件的影响也愈加突出,以致于洁净表面的 准备技术已成为制作64和256兆字节DRAM的关 键技术.湿法化学清洗是当今IC制造工艺中使用最 为频繁的步骤,主要包括硅氧化物/氮化物刻蚀、硅 片清洗和化学机械抛光等,在亚微米硅器件的制造 中尤为重要.随着最小特征尺寸的不断减小,即所谓 的单元图形的尺寸日益微化,对半导体硅表面清洁 度的要求也愈来愈苛刻,提出了"超洁净硅表面"的 要求<sup>[1]</sup>.因而,硅片清洗工艺是否有效将直接影响器 件的性能和可靠性,每一步清洗过程都可能对硅片 造成污染,从而导致缺陷形成和器件失效.

硅片表面的污染物通常以原子、离子、分子、粒 子或膜的形式通过化学或物理吸附的方式存在于硅 片的表面或氧化膜中.原子型杂质主要是指重、贵金 属原子(如 Cu、Ag、Au、Pt 等),它们主要来自于硅 的酸性刻蚀剂如氢氟酸溶液中,通过电化学还原方 式沉积到硅片表面. 原子型杂质主要影响器件中的 少子寿命、表面的导电性、氧化物的完整性和其他器 件稳定性参数, 是造成器件失效的主要原因. 特别是 在高温或电场下, 它们能够向半导体的本体内扩散 或在表面扩大分布, 导致器件性能下降, 产率降低.

迄今为止,人们对硅片表面金属污染机理的研究主要集中在对铜沉积的研究<sup>[2~10]</sup>,只有少量的研究工作涉及银、铂等贵金属和铁、镍、铬、锌等过渡金属<sup>[11~13]</sup>.一般认为铜离子从氢氟酸溶液中通过电化学反应沉积在硅表面,同时硅表面发生溶解反应和 氢气析出反应:

$$Si + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 4H^+ + 4e^-$$
(1)

$$2H^{+} + 2e^{-} \stackrel{\rightarrow}{\rightarrow} H_{2} \tag{2}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}$$
(3)

通过交流阻抗和直流极化电化学技术<sup>[2~4]</sup>证实了铜 在硅表面上的沉积是电化学属性,腐蚀电流密度和 开路电位对 ppb 水平(10<sup>-9</sup>)的铜污染很敏感.通过 考查光照和硅片类型对铜沉积行为的影响,Jeon<sup>[2]</sup> 和 Cheng 等人<sup>[3,4]</sup>还发现铜在 pr型硅表面上的沉积 比在 rr 型硅表面上的沉积严重,添加非离子型表面 活性剂以及黑暗条件可以大大减少铜在两种硅表面

 † 通信联系人. Email: xch eng@ xm u. edu. cn

 2004 05 16 收到, 2004 07 28 定稿
 c 2005 中国电子学会

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(批准号: 20073036)

郑 宣 男, 1980年出生, 硕士研究生, 研究方向为电化学, 主要从事半导体硅片的金属微观污染机理研究.

971

的污染.另外,硅片与污染金属之间的电负性差异以 及各金属氧化物的生成焓的大小也会影响金属沉积 行为和反应动力学<sup>[1]</sup>.在最初的 60s 中铜的沉积为 成核控制,之后转化为扩散控制.铜沉积通过静态扩 散层受 Cu<sup>2+</sup> 扩散的限制,在沉积的初期,成核过程 对铜颗粒的生长起主导地位<sup>[14]</sup>.有人根据铜沉积导 致硅表面产生小孔现象提出了金属诱导孔蚀(MIP) 机理<sup>[15]</sup>.这种类似腐蚀机理模型虽然可以较好地解 释具有比硅更高标准还原电位的金属(如 Cu,Ag, Pt 等)可以优先沉积在硅表面,但是缺乏直接的电 化学反应根据.Norga等人<sup>[16]</sup>试图从光电化学角度 提出用能带模型来阐明掺杂类型、光照水平和硅电 极上电位与铜沉积速度之间的关系.

在硅片制造及加工过程中,除了铜污染外,铁的 污染也是很严重的. 据检测,在离子注入等加工过程 中,铁的含量约为  $10^{12} \sim 10^{13}$  atom/cm<sup>2</sup>. 尽管铁的还 原电位比硅低,理论上铁不可能象铜那样以氧化还 原的方式沉积在硅表面,但铁的氧化物(Fe2O3) 生 成焓(- 822kJ/mol) 比硅的氧化物(SiO2) 生成焓 (- 909kJ/mol) 大,所以铁很可能以氧化物的形式 吸附在 SiO2 膜中.

硅片表面清洗过程中往往同时含有多种金属杂 质,因此对氢氟酸(湿法化学清洗中最常用的化学试 剂)中同时含有多种微量金属离子时硅片表面的污 染行为进行系统的研究,对控制和消除硅表面的污 属微观污染,促进亚微米和纳米电子器件的发展具 有重要的指导意义.目前对多种不同金属共存条件 下硅片表面金属污染行为的研究尚不多见.最近, Cheng 等人<sup>[13]</sup>通过比较 Cu 和 Ag 单独存在和 Cur Ag 共存时的金属沉积行为发现,铜银共存时,硅表 面的铜、银沉积速度比铜、银单独存在时的沉积速度 快,从而加剧了硅表面的金属污染,且同时沉积在硅 表面的铜、银晶粒会形成金属原子簇,导致硅片表面 微观粗糙度变大.

本文报道了 Cur Fe 体系的初步研究结果. 首先 通过电化学直流极化和交流阻抗技术得到了金属在 硅片表面的电化学响应, 然后采用扫描电子显微镜 (SEM)和能量散射 X 射线能谱(EDX)技术表征了 污染前后硅的表面形貌, 并对硅表面的化学组分进 行了半定量的分析. 此外, 还利用俄歇电子能谱 (AES)对污染前后硅片表面进行了元素深度剖析, 从而获得 Cu/Si 界面层的纵向元素分布信息. 最后, 根据以上实验结果分析和讨论了氢氟酸溶液中微量 铜单独存在和铜-铁共存时对硅表面产生的碳和铜 污染的异同点.

### 2 实验

硅片样品是从江苏无锡华晶电子集团硅材料厂 购买的 100mm 圆形单晶硅片. 晶向为 p(100), 电阻 率为 1~5Ω• cm. 实验时将 100mm 圆形单晶硅片 切割成 1.25cm×1.25cm 的方形硅片. 电解槽用聚 四氟乙烯作为材料, 采用三电极系统, 工作电极为 p (100) 硅片, 辅助电极为铂片, 参考电极为饱和甘汞 电极(SCE). 电解质溶液是用电子纯的 40% 氢氟酸 (HF) 和超纯水(18M Ω• cm) 按体积比 1:50 配制 而成. 金属离子浓度为 1000ppm 的标准 Cu, Fe 离子 溶液(硝酸为溶剂), 由厦门大学分析化学教研室提 供, 实验时利用微量注射器加入所需浓度的金属溶 液.

实验前将硅片放入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4: 1(体 积比)的清洗液中室温浸泡 10min, 然后用超纯水清 洗三遍. 再置于 1: 50(体积比)的 HF 酸溶液中浸 泡 10s. 最后用超纯水清洗三遍. 电化学测试采用美 国 EG&G 公司生产的恒电位/两相锁相分析仪, 直 流极化测试的扫描速度为 1mV/s, 交流阻抗测试的 频率为  $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz.

采用德国 LEO-1530 场发射扫描电子显微镜系 统对硅片表面进行形貌观察,电子源为 Shottky 场 发射电子枪,激发电位为 20keV.硅片表面化学组分 通过该仪器所附带的英国牛津 EDS7426 能谱检测 仪进行能量散射 X 射线能谱(EDX)分析,收集时间 为 50s,能量范围为 0~20keV.硅片表面均未镀膜. 硅片表面元素深度分布是通过美国物理电子公司的 PHI 660 扫描探针显 微系统获得,激发电压为 5keV,电流为 10nA,溅射速率为 18nm/min,分析的 元素包括 C, Cu, Fe, F, O, Si 等.

## 3 结果与讨论

#### 31 铜沉积的电化学行为

图 1 和图 2 分别给出了污染前后硅电极在氢氟 酸溶液中的极化曲线和交流阻抗谱图. 从图 1 中可 以看出,在氢氟酸溶液中加入微量的铜和铜 铁混和 溶液后,其开路电位(即图 1 中阴,阳两支极化曲线 的交汇电位) 均向电位正偏压的方向移动, 且单独加 铜时的开路电位比铜 铁共存时的高. 图 2 也表明, 污染后的 N yquist 图中的半圆比污染前的小, 说明 阻抗值发生了明显的变化. 通过分别拟合 Tafel 和



# 图 1 光照条件下污染前后硅电极的 Tafel 极化曲线 金属浓 度: 500p pb

Fig. 1 T afel curves obtained before and after metallic contamination under illuminated condition(metallic corr centration: 500ppb)





Fig. 2 Impedance spectra obtained before and after metallic contamination under illuminated condition (a) Nyquist plot; (b) Bode plot (metallic concentration: 500ppb)

阻抗结果,可以得到极化电阻的大小,其结果如表1 所示.极化电阻(R<sub>p</sub>)是表征固/液界面电化学反应 快慢的重要参数之一,其大小与发生在界面上的电 化学反应速度成反比.由表1可知,虽然两种方法得 到的 R<sub>p</sub> 值并不完全相同, 但其变化趋势却是一致 的,即当硅片表面受到金属污染时,其Rp 值迅速减 小,这表明硅/氢氟酸界面上的电化学反应被加速. 铜对硅片单独污染时,造成阴极反应的 T afel 斜率 变陡(图1中下半支曲线),阻抗图上的半圆明显缩 小并出现两个半圆(图 2(a)),表明铜直接从溶液中 沉积到硅表面(反应式(3)),且铜的沉积加速氢气的 析出(反应式(2)),最终加快反应式(1),并导致硅表 面微粗糙度增加<sup>[3]</sup>. 当同样浓度的铜和铁同时加入 溶液中, 与铜单独污染行为相比, 其阴极反应的 T afel 斜率几乎没有变化(图 1), 但  $R_{\rm P}$  值减小, 阻抗 图上的半圆仍然变小(图2), Rp 值也有所减少, 但 变化不大, 铜 铁共存时的电化学行为变化没有铜单 独污染时的显著,其原因将在后面的讨论中给出,

#### 表 1 通过电化学实验结果计算的极化电阻值

Table 1 Polarization resistance calculated from electror chemical measurements

Contaminant in HF/ppb		Polarization resistance( $R_{\rm p}$ )/k $\Omega$			
Cu	Fe	Tafel slope	Impedance spectrum		
0	0	27.2	16.5		
500	0	2.8	4.9		
500	500	1.9	2.7		

#### 3 2 硅表面的形貌和化学组分

图 3 比较了 p 型硅受铜污染或铜 铁污染前后 以及经不同时间污染后的硅片表面形貌. 显然, 没有 受污染的硅表面洁净平整(图 3(a)), 当受到微量的 铜单独污染后, 硅表面出现大小不一的铜金属微晶 粒(图 3(b)), 随着铜污染的时间从 10min 延长到 30min, 硅表面变得非常粗糙, 且铜颗粒明显长大, 并出现团聚现象(图 3(c)). 当硅片同时受到微量的 铜和铁污染时, 在浸泡时间为 10min 的条件下, 与 同样浓度的铜单独污染相比(图 3(b)), 可以看出硅 表面变得更加粗糙, 铜在硅表面上的存在形式发生 了显著的变化, 铜颗粒更加紧密地结合在一起(图 3 (d)). 在浸泡时间为 30min 的条件下, 铜 铁共同污 染和铜单独污染导致的硅表面形貌基本相似, 只是 铜在硅表面的覆盖层变得更致密, 并出现了孔洞(图

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.chki.net

以较好地解释铜沉积导致硅表面出现孔洞的现  $\$^{[15]}$ .也有研究者认为 Fe<sup>3+</sup>的存在极易代替 m型 硅上 SiO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>的 Si<sup>4+</sup>从而形成带负电的[FeO-Si]<sup>-</sup>,产生交流表面光电压(ac SPV),进而影响硅 的表面性质<sup>[17]</sup>.我们猜测当铜 铁共存时,铁离子可 能通过改变硅表面上的电荷从而使得铜与硅基体的 作用增强,导致硅表面粗糙度增加,但对铜在硅表面 的沉积速度并没有太大的影响(其极化电阻影响不 大).这一点也可以通过下面的能谱分析其化学组分 得到证实.



图 3 硅片表面形貌图 (a) 无污染; (b) 500ppb Cu, 10min; (c) 500ppb Cu, 30min; (d) 500ppb Cu 和 500ppb Fe, 10min; (e) 500ppb Cu 和 500ppb Fe, 30min

Fig. 3 Surface morphologies of silicon wafer (a) Without contamination and contaminated; (b) 500ppb Cu for 10min; (c) 500ppb Cu for 30min; (d) 500ppb Cu and 500ppb Fe, 10min; (e) 500ppb Cu and 500ppb Fe, 30min

表 2 给出了通过 EDX 分析得到的受铜单独污 染和铜 铁共同污染后硅片表面的化学元素原子百 分数.表2显示,铜单独存在时,污染时间的增加导 致铜在硅表面上的原子百分比增加,即铜在硅片表 面的沉积量增大.同时,硅片经过较长时间的污染, 表面出现明显的碳污染(比较样品1和2). 铜铁共 存时, 污染 10min 后铜在硅片表面的沉积量已经超 过铜单独存在污染 30min 时的沉积量,碳污染也显 著加剧(比较样品1和3). 然而,随着铜铁污染的时 间增加到 30min,铜在硅片表面的沉积量却有所降 低,而碳污染仍在增加(比较样品3和4),这与同样 污染时间下铜单独存在时的硅片相比. 铜 铁共同污 染导致硅片表面铜沉积量并未增加且有所减少,但 碳的吸附量却从 18 74% 增加到 36 68%, 几乎翻倍 (比较样品2和4).可见,铁的存在导致碳在硅片表 面的吸附加剧,而铜原子百分数略有减少,由于硅片 表面上的铜沉积主要发生在最初的几十秒,因此,碳 的吸附很有可能发生在硅/铜界面.同时,我们猜测 铁离子吸附在硅表面会改变硅表面的带电状态,所 形成的双电层将使表面处的电子密度减少,这种减

少会降低 Cu<sup>2+</sup> 吸附的速率以及吸附能, 从而改变铜 离子的还原动力. 碳在硅表面的吸附量的变化很有 可能与此有关.

#### 表 2 EDX 分析结果

Table 2 Atomic percentage of surface compositions obtained from EDX

Sample	Test condition	Contaminant/ppb		Atomic percent/%		
		Cu	Fe	Si	С	Cu
1	Illuminated, 10min	500	0	96.8		3.2
2	Illuminated, 30min	500	0	70.05	18.74	10.68
3	Illuminated, 10min	500	500	58.99	26.15	14.86
4	Illuminated, 30min	500	500	55.11	36.68	8.21

为了考察硅/铜界面各元素的纵向分布情况,得 到界面结构信息,利用俄歇电子能谱对经过铜单独 污染和铜 铁共同污染 30min 的硅片表面进行了元 素深度剖析.为便于比较,还对未污染的硅片(只进 行了清洗步骤)进行了分析,结果如图 4 所示.图 5 特别比较了未污染和受到铜或铜-铁共同污染的硅 片表面碳、铜和硅元素随深度变化的分布情况.



图 4 硅片表面元素深度剖析图 (a) 空白样品(无污染);(b) 500ppb Cu 污染, 30min;(c) 500ppb Cu 和 500ppb Fe 污染, 30min.

Fig. 4 Depth profiles of elements from silicon wafer surface (a) Clean; (b) 500ppb Cu, 30min; (c) 500ppb Cu and 500ppb Fe, 30m in.



Fig. 5 A comparison in depth profiles of elements from silicon wafer surface (a) C; (b) Cu; (c) Si

从硅片表面的元素深度剖析图可知,三块硅样 品的表面都有明显的碳吸附,虽然碳的强度都呈现 从表面到本体急剧下降的趋势,但吸附发生的程度 和变化规律却与硅片表面的污染状态密切相关.对 于未受铜、铁污染的硅样品(图 4(a) 和图 5(a)),其 表面(20~30nm)碳吸附程度较轻微.而受铜单独污 染的硅片其表面碳含量随深度变化先显著减小,然 后在 100~ 200nm 处出现峰值, 最后基本维持不变 (图 4(b)和图 5(a)). 值得注意的是,碳层的最高点 几乎和 Si/ Cu 界面的位置(约是 Cu 含量下降为 50 ~ 80%的位置) 相同. 可以推断在 Si/Cu 的界面上碳 的吸附是很强的,这也证实了在 Si/ Cu 界面上由于 空间电荷形成双电层对碳的吸附有很大的影响. 图 5(a) 还显示, 碳在三种硅片表面的含量随深度增加 而减小,但最后并没有降到零(甚至到 500nm 处还 能检测到碳),这可能是吸附在硅表面的 CO 或 CO2 通过 Ar<sup>+</sup> 的溅射轰击而内迁所 致<sup>[19]</sup>. 铜 铁共存时 硅片表面的碳污染明显加剧,且碳含量也随深度变 化显著减小,但降低的幅度较铜单独污染时的小且 没有出现峰值(图4(c)和图5(a)).由于Fe<sup>3+</sup>作为表 面态, 可以接受电子, 而且有计算显示对于 3

单层  $Fe^{3+}$  转变为  $Fe^{2+}$  足以使表面势垒由零改变到 0  $42eV^{[18]}$ . 所以  $Fe^{3+}$  在 Si 表面的存在会影响表面 势垒, 从而对铜的还原反应产生影响. 因此, 铁的存 在可能导致空气中的碳(如 CO,  $C_xH_y$ ,  $CH_4$  等) 更 容易吸附在硅的表面.

对于铜污染而言(图 5(b)), 很显然在受到铜单 独污染的硅片表面铜的沉积速度较快,铜含量先随 深度变化迅速增加,在 20~ 80nm 处出现峰值(Cu 沉积层),随后铜的含量有一个缓慢下降的趋势,最 后趋于平稳.铁的加入并未加剧铜沉积.因此,铜铁 共存时,铜沉积厚度要小得多(峰值出现在 20~ 30nm 处). 比较硅表面含量随深度变化(图 5(c))可 看出,受铜单独污染的硅表面含量有所减少,但仅发 生在离开表面 20~ 30nm 处,可能是由于碳吸附所 致, 而受到铜 铁共同污染的硅表面含量却随深度增 加而显著降低,在 160nm 处达到最小,然后才有所 回升,但并没有恢复到最初值.这再次证实硅表面在 只有铜污染的情况下由于铜沉积(反应式(3))加速 了硅的刻蚀溶解(反应式(1))和氢气的析出(反应式 (2))<sup>[2,3]</sup>,从而导致硅表面粗糙度增加.当铜铁共存 在硅表面的吸附会出现高密度的表面 时,由于 Fe<sup>^</sup>

态,从而减缓铜在硅表面的沉积速度,更多地影响已 经沉积在硅上的铜与硅基体之间的相互作用,加剧 铜的生长和碳的吸附,导致硅表面粗糙度增加,并出 现孔洞(图 3).

### 4 结论

对于单铜体系,随着污染时间的增长,铜在硅片 表面的沉积也增加,导致硅片表面微观粗糙度增加. 铜 铁共存时,铜在硅上的沉积形貌发生了很大变 化,而且随着污染时间的增长,铜在硅表面会继续生 长,铜颗粒会结合得更紧密,并形成孔洞,出现类似 金属诱导孔蚀现象,同时在硅/碳界面产生碳污染. 碳在硅片表面上的吸附与 Fe<sup>3+</sup>的存在密切相关,铁 的存在可能导致空气中的碳(CO, C<sub>4</sub> H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>等)更 容易吸附在硅的表面.

#### 参考文献

- [1] Ohmi T, Imaoka T, Sugiyama I, et al. M etallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning. J Electrochem Soc, 1992, 139: 3317
- [2] Jeon J S, Raghaavan S, Parks H G, et al. Electrochemical irr vestigation of copper contamination on silicon wafers from HF solutions. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2870
- [3] Cheng X, Li G, Kneer E A. Electrochemical impedance spectroscopy of copper deposition on silicon from dilute hydroflur oric acid solution. J Electrochem Soc, 1998, 145: 352
- [4] Cheng Xuan, Lin Changjian. Electrochemical investigations of prn junction and copper deposition on semiconductor silicon wafers. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(5): 509 (in Chinese)[程璇,林昌健.半导体硅片的 prn 结和铜沉积行 为的电化学研究. 半导体学报, 2000, 21(5): 509]
- [5] Perterson C A, Berm eire B, Sarid D, et al. Reduction of surface roughening due to copper contamination prior to ultra thin gate oxidation. Appl Surf Sci, 2001, 181: 28
- [6] Lin P S D, Marcus R B, Sheng T T, et al. Leakage and breakdown in thin oxide capacitors correlation with decorated stac

king faults. J Electrochem Soc, 1983, 130: 1878

- [7] Zhong L, Shimura F. Dependence of lifetime on surface corr centration of copper and iron in silicon wafers. Appl Phys Lett, 1992, 61: 1078
- [8] Takizawa R, Nakanishi T, Ohsawa A. Degradeation of metał oxide semiconductor devices caused by iron impurities on the silicon wafer surface. J Appl Phys, 1987, 62: 4933
- [9] Tsuneo A, Mayumi S, Yasuo M. Issues of wet cleaning in UL-SI process. IEICE Trans Electron, 1996, E79 C: 337
- [10] Yamada T, Matsuo M, Kohno H, et al. Sensitive detection of trace copper contamination on a silicon wafer by total reflection X-ray fluorescence using W-Lβ or AurLβ excitation source. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56: 2307
- [11] Torcheux L, Mayeux A, Chemla M. Electrochemical coupling effects on the corrosion of silicon samples HF solutions. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2037
- [12] Mouche L, Tardif F, Derrien J. Mechanisms of metallic impurrity deposition on silicon substrates dipped in cleaning solution. J Electrochem Soc, 1995, 142: 2395
- [13] Cheng X, Gu Chi, Feng Zude. Microcontamination of silicon wafer surfaces by copper and silver. J Electrochem Soc, 2003, 150: G112
- [14] Oliver M R Chyan, Chen J J, Hsu Y C. Copper deposition on HF etched silicon surfaces: morphological and kinetic studies.
   J Electrochem Soc, 1996, 143: 92
- [15] Morinaga H, Suyama M, Ohmi T. Mechanism of metallic particle growth and metal-induced pitting on Si wafer surface in wet chemical processing. J Electrochem Soc, 1994, 141: 2834
- [16] Norga G J, Platero M, Black K A. Mechanism of copper depor sition on silicon from dilute hydrofluoric acid solution. J Electrochem Soc, 1997, 144: 2801
- [17] Shimizu H. Atomic bridging and barrier type AC surface photovoltage measurements on iron and copper contaminated silicon surfaces. J Electrochem Soc, 2003, 150: 725
- [18] Lu T C, Huang N K, Lin L B, et al. XPS and AES investigar tion of two-layer Ti O film on silicon substrate. Nuclear Techniques, 1996, 19: 332
- [19] Norrison S R. Surface Chemical Physics. Beijing: Peking University Press, 1984: 49(in Chinese) [Norrison S R.表面化学物理.北京:北京大学出版社, 1984: 49]

# A Preliminary Analysis on Surface Contamination of Silicon Wafer by Cu and Fe

Zheng Xuan and Cheng Xuan<sup>†</sup>

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

**Abstract:** Through a comparison of surface contamination of p type silicon wafer by trace amounts of copper and iron when they are present in solutions separately or simultaneously, a preliminary study is conducted to investigate the nor contaminated or contaminated silicon wafer by employing electrochemical DC polarization and AC impedance techniques, as well as modern surface analysis technologies including SEM, EDX, and AES. It is revealed that in hydrofluoric acid solutions containing both ppbr level of copper and iron, not only would copper deposition take place, but also could carbon contamination occur at the wafer surface. General analysis and discussion in copper and carbon contamination are provided based on the polarization resistance, elemental depth distribution, and space charge effect.

Key words:w afer cleaning;metallic contamination;copper deposition;carbon contaminationPACC:7340M;8245EEACC:2550EArticle ID:0253 4177(2005) 05 0970 07

Received 16 May 2004, revised manuscript received 28 July 2004

976

<sup>\*</sup> Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 200273036)

Zheng Xuan male, was born in 1980, master candidate. He is engaged in the research on metallic micrσ cantamination on silicon wafer. † Email: xcheng@ xmu. edu. en