

# 超净高纯试剂的现状、应用、制备及配套技术

穆启道

(北京化学试剂研究所, 北京 100022)

**摘要:**对国内外微电子技术配套专用超净高纯试剂进行了评述。

**关键词:**超净高纯试剂; 现状; 应用; 制备; 配套技术

**中图分类号:** TQ421.2<sup>+</sup>3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0258-3283(2002)03-0142-04

## 1 微电子技术的发展

微电子技术主要是指用于半导体器件和集成电路(IC)微细加工制作的一系列蚀刻和处理技术,其中集成电路,特别是大规模及超大规模集成电路的微细加工技术又是微电子技术的核心,是电子信息产业最关键、最为重要的基础。微电子技术发展的主要途径之一是通过不断缩小器件的特征尺寸,增加芯片的面积,以提高集成度和速度。自20世纪70年代后期至今,集成电路芯片的发展基本上遵循Gordon E M预言的摩尔定律,即每隔1.5年集成度增加1倍,芯片的特征尺寸每3年缩小 $\sqrt{2}$ 倍,芯片面积增加约1.5倍,芯片中晶体管数增加约4倍,也就是说大体上每3年就有一代新的IC产品问世。

在国际上,1958年美国首先研制成功集成电路开始,尤其是20世纪70年代以来,集成电路微细加工技术进入快速发展的时期,这期间相继推出了4、16、256K;1.4、16、256M;1.1、3、1.4G的动态存储器。进入20世纪90年代后期,IC的发展更迅速,竞争更激烈。美国的Intel公司、AMD公司和日本的NEC公司这3个IC生产厂家的竞争尤为激烈,1999年Intel公司、AMD公司均实现了0.25 $\mu\text{m}$ 技术的生产化,紧接着Intel公司在1999年底又实现了0.18 $\mu\text{m}$ 技术的生产化,AMD公司也在紧追不舍。到2001年上半年,Intel公司实现了0.13 $\mu\text{m}$ 技术的生产化,而到2001年的2季度末,日本的NEC公司宣布突破了0.1 $\mu\text{m}$ 工艺技术的难关,率先成功研发出0.095 $\mu\text{m}$ 的半导体工艺技术,现已开始接受全球各地厂商的订货,并将于2001年的11月开始批量生产。因此,专家们认为世界半导体工艺技术的发展将会加速,半导体制造厂商将会以更先进的技术加快升级换代以适应新的市场要求。

我国集成电路的研制开发始于1965年,与日

本同时起步,比韩国早10年。现在我国已经有了从双极(5 $\mu\text{m}$ )到CMOS、从2~3 $\mu\text{m}$ 到0.8~1.2 $\mu\text{m}$ 及0.35~0.5 $\mu\text{m}$ 工艺技术,并形成了规模生产,0.25 $\mu\text{m}$ 工艺技术生产线目前正在北京和上海同时建设,预计到2002年即可投产。“十五”期间及到2010年北京建设的北方微电子基地将建成20条0.35、0.25和0.18 $\mu\text{m}$ 工艺技术生产线,上海在浦东将建成大约40条0.35、0.25及0.18 $\mu\text{m}$ 工艺技术生产线,深圳也将建设多条超大规模集成电路生产线。随着芯片制造技术向亚微米发展,出现了产品“多代同堂”的局面,以满足不同用途的需要。可以说在生产技术方面我国几乎已经与国际先进水平同步,但在研发方面,我国与国际先进水平还有较大的差距。

## 2 超净高纯试剂的现状

超净高纯试剂(国际上称为Process Chemicals)是超大规模集成电路制作过程中的关键性基础化工材料之一,主要用于芯片的清洗和腐蚀,它的纯度和洁净度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都有着十分重要的影响。超净高纯试剂具有品种多、用量大、技术要求高、贮存有效期短和强腐蚀性等特点。

随着IC存储容量的逐渐增大,存储器电池的蓄电量需要尽可能的增大,因此氧化膜变得更薄,而超净高纯试剂中的碱金属杂质(Na、Ca等)会溶进氧化膜中,从而导致耐绝缘电压下降;若重金属杂质(Cu、Fe、Cr、Ag等)附着在硅晶片的表面上,会使P-N结耐电压降低。杂质分子或离子的附着又是造成腐蚀或漏电等化学故障的主要原因。因此,随着微电子技术的飞速发展,对超净高

收稿日期:2001-09-30

作者简介:穆启道(1963-),男,江苏人,学士,高级工程师,主要研究方向为微电子化工材料。

纯试剂的要求也越来越高,不同级别超净高纯试剂中的金属杂质和颗粒的含量要求各不相同,从而配套于不同线宽的 IC 工艺技术。超净高纯试剂与 IC 发展的关系见表 1。

表 1 超净高纯试剂与 IC 发展的关系

年代,年	IC 集成度	技术水平/ $\mu\text{m}$	金属杂质/ $10^{-9}$	控制粒径/ $\mu\text{m}$	颗粒,个/mL	相应试剂级别 <sup>注</sup>	SEMI 标准
1986	1M	1.2	<10	>0.5	<25	BV-Ⅲ	C7
1989	4M	0.8					
1992	16M	0.5					
1995	64M	0.35	<1	>0.5	<5	BV-Ⅳ	C8
1998	256M	0.25					
2001	1G	0.18					
2004	4G	0.13	<0.1	>0.2	TBD	BV-V	C12
2007	16G	0.10					
2010	64G	0.07	—	—	—	—	—

注:北京化学试剂研究所制备的超净高纯试剂级别。

国外 20 世纪 60 年代便开始生产电子工业用试剂,并为微细加工技术的发展而不断开发新的产品。到目前为止,在国际上以德国 E. Merck 公司的产量及所占市场份额为最大,其次为美国的 Ashland、Olin 公司及日本的关东株式会社,另外还有美国的 Mallinckradt Baker 公司、英国的 B. D. H. 公司、前全苏化学试剂和高纯物质研究所、三菱瓦斯化学、伊期曼化学公司、Allied Signal 公司、Chemtech 公司、PVS 化学品公司、日本化学工业公司及德山公司等。近年来,新加坡、台湾地区也相继建立了 5000~10000t 级的超净高纯试剂生产基地。

由于世界超净高纯试剂市场的不断扩大,从事超净高纯试剂研究与生产的厂家及机构也在增多,生产规模不断扩大,但各生产厂家所生产的超净高纯试剂的标准各不相同。为了能够规范世界超净高纯试剂的标准,国际半导体设备与材料组织(SEMI)于 1975 年成立了 SEMI 化学试剂标准委员会,专门制定超净高纯试剂的国际标准。目前国际 SEMI 标准化组织将超净高纯试剂按应用范围分为 4 个等级:(1)SEMI-C1 标准(适用于 > 1.2 $\mu\text{m}$  IC 工艺技术的制作);(2)SEMI-C7 标准(适用于 0.8~1.2 $\mu\text{m}$  IC 工艺技术的制作);(3)SEMI-C8 标准(适用于 0.2~0.6 $\mu\text{m}$  IC 工艺技术的制作);(4)SEMI-C12 标准(适用于 0.09~0.2 $\mu\text{m}$  IC 工艺技术的制作)。

我国超净高纯试剂的研制起步于 20 世纪 70 年代中期,1980 年由北京化学试剂研究所(以下

简称试剂所)在国内率先研制成功适合中小规模集成电路 5 $\mu\text{m}$  技术用的 22 种 MOS 级试剂。随着集成电路集成度的不断提高,对超净高纯试剂中的可溶性杂质和固体颗粒的控制越来越严,同时对生产环境、包装方式及包装材质等提出了更高的要求。为了满足我国集成电路发展的需求,国家自“六五”开始至“八五”,将超净高纯试剂的研究开发列入了重点科技攻关计划,并由试剂所承担攻关任务。到目前为止,试剂所已相继推出了 BV-I 级、BV-II 级和 BV-III 级超净高纯试剂,其中 BV-III 级超净高纯试剂达到国际 SEMI-C7 标准的水平,适用于 0.8~1.2 $\mu\text{m}$  工艺技术(1~4M)的加工制作,并在“九五”末期形成了 500t/年的中试规模。目前试剂所正在进行用于 0.2~0.6 $\mu\text{m}$  工艺技术的 BV-IV 级超净高纯试剂的研究开发。

### 3 超净高纯试剂的应用

#### 3.1 湿法清洗

超净高纯试剂的主要用途,一是用于基片在涂胶前的湿法清洗,二是用于在光刻过程中的蚀刻及最终的去胶,三是用于硅片本身制作过程中的清洗。

硅圆片在进行工艺加工过程中,常常会被不同的杂质所沾污,这些杂质的沾污将导致 IC 的产率下降大约 50%。为了获得高质量、高产率的集成电路芯片,必须将这些沾污物去除干净。有关沾污类型、来源和常用清洗试剂见表 2。

表 2 沾污类型、来源及常用的清洗试剂

沾污类型	可能来源	清洗用化学品
颗粒	设备、超净间空气、工艺气体和化学试剂、去离子水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ; 胆碱、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$
金属	设备超净高纯试剂、离子注入、灰化、反应离子刻蚀	$\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$
有机物	超净间气体、光刻胶残渣、贮存容器、工艺化学试剂	$\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$
自然氧化物	超净间湿度、去离子水冲洗	$\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$

#### 3.2 湿法蚀刻

湿法蚀刻是指借助于化学反应从硅圆片的表面去除固体物质的过程。它可发生在全部硅圆片表面或局部未被掩膜保护的表面上,其结果是导致固体表面全部或局部的溶解。湿法蚀刻依蚀刻

对象的不同可分为绝缘膜、半导体膜、导体膜及有机材料等多种蚀刻。

### 3.2.1 绝缘膜的蚀刻

绝缘膜蚀刻包括图形化二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )膜的蚀刻和氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )膜蚀刻。其中图形化二氧化硅膜采用缓冲氢氟酸蚀刻液(BHF)进行蚀刻,其目的是为了保护光刻掩膜和掩膜下的绝缘层。氮化硅膜在室温下用氢氟酸或磷酸进行蚀刻。

### 3.2.2 半导体膜蚀刻

主要是指单晶硅和多晶硅的蚀刻,通常采用混合酸蚀刻液进行蚀刻。

### 3.2.3 导体膜蚀刻

在Si材料集成电路中,金属导线常采用Al、Al-Si合金膜,湿法蚀刻图形化后Al和Al-Si金属膜常采用磷酸蚀刻液进行蚀刻。

### 3.2.4 有机材料蚀刻

主要是指光刻胶在经过显影和图形转移后的去胶。常用的正胶显影液有四甲基氢氧化铵,去胶剂可采用热的过氧化氢-硫酸氧化去胶或采用厂家提供的专用去胶剂或剥离液来去除胶膜。

## 4 超净高纯试剂的制备及配套处理技术

### 4.1 工艺制备技术

超净高纯试剂的生产,其关键是针对不同产品的不同特性而应采取何种提纯技术。目前国内制备超净高纯试剂的常用提纯技术主要有精馏、蒸馏、亚沸蒸馏、等温蒸馏、减压蒸馏、低温蒸馏、升华、气体吸收、化学处理、树脂交换、膜处理等技术,这些提纯技术各有特性,各有所长。不同的提纯技术适应于不同产品的提纯工艺,有的提纯技术如亚沸蒸馏技术只能用于制备量少的产品,而有的提纯技术如气体吸收技术可以用于大规模的生产。

### 4.2 颗粒分析测试技术

随着IC制作技术的不断发展,对超净高纯试剂中的颗粒要求越来越严,所需控制的粒径越来越小,从 $5\mu\text{m}$ 到1、0.5、 $0.2\mu\text{m}$ 及到目前的 $0.1\mu\text{m}$ ,因此对颗粒的分析测试技术提出了更高的要求。颗粒的测试技术从早期的显微镜法、库尔特法、光阻挡法发展到目前的激光光散射法。进入20世纪90年代,为了能够尽快地反映IC工艺过程中颗粒的真实变化,把原来的离线分析(取样在实验室分析)逐步过渡到在线分析。这就要求在技术上解决样品中夹带气泡的干扰问题,因为任何

气泡在检测器内均可被当做颗粒而记录下来。气泡主要来源于样品中所溶解的气体、振荡或搅拌产生的气泡、温度高使样品挥发产生的气泡及管线不严而引起的气泡等。目前在线测定采用间断在线取样,在加压状态进样,进行颗粒测定,较好地解决了气泡的干扰问题。

颗粒在线检测传感器采用了固态激光二极管技术,因而可设计得很小、很轻,又坚固耐用,并可密封在线布置,仪器对超净水和超净高纯试剂的检出限可达 $0.1\mu\text{m}$ 。传感器的电学系统采用低压直流电源,因而能在潮湿和易燃环境中进行颗粒测定。

激光光散射型颗粒计数器的作用就是测量单个粒子通过狭窄的光束时所散发出来的散射光的强度,其工作原理如图1所示。

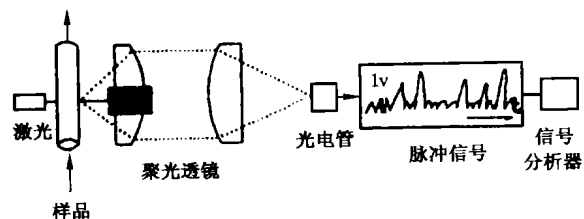


图1 激光光散射型颗粒计数器工作原理图

### 4.3 金属杂质分析测试技术

随着IC技术的不断发展,对金属及非金属杂质含量的要求越来越高,从原来控制的ppm级,发展到超大规模集成电路控制的ppb级及到超大规模集成电路的ppt级。而在分析测试手段上,原有的手段不断被淘汰,新的手段不断被推出。目前常用的痕量元素的分析测试方法主要有发射光谱法、原子吸收分光光度法、火焰发射光谱法、石墨炉原子吸收光谱、等离子发射光谱法(ICP)、电感耦合等离子体-质谱(ICP-MS)法等。随着IC技术向亚微米及深亚微米方向的发展,ICP-MS法将成为金属杂质分析测试的主要手段。

### 4.4 非金属杂质分析测试技术

非金属杂质的分析测试主要是指阴离子的测试,最为常用的方法就是离子色谱法。离子色谱法是根据离子交换的原理,由于被测阴离子水合离子半径和所带电荷不同,在阴离子交换树脂上造成分配系数不同,使阴离子在分离柱上得到分离,然后经过抑制柱去除洗脱液的导电性,采用电导检测器测定 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等离子。

### 4.5 高纯水技术

超净高纯试剂的制备离不开超纯水,它既直

接用于超净高纯试剂的生产,又用于包装容器的超净清洗,其质量的好坏决定着超净高纯试剂产品的质量。同时,超纯水又是最纯、最廉价的清洗剂,就当今的水处理技术而言,已可将水提纯至接近理论纯水,电阻率可达  $18.25 \text{M} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$  (25 C)。超纯水在制备过程中需要控制和测试的项目主要有残渣、可氧化的总碳量(TOC)、颗粒物、细菌、被溶解的二氧化硅、电阻率、离子浓度等。

#### 4.6 包装技术

超净高纯试剂大多属于易燃、易爆、强腐蚀的危险品,且随着微电子技术向深亚微米技术水平的发展,对其产品的质量提出了越来越高的要求,即不仅要求产品在贮存的有效期内杂质及颗粒不能有明显的增加,而且要求包装后的产品在运输及使用过程中对环境不能有泄漏的危险。另外,必须使用方便且成本低廉,所有这些都对包装技术提出了更高的要求。

用于超净高纯试剂包装容器的材质首先必须耐腐蚀,其次不能有颗粒及金属杂质的溶出,这样才能确保容器在使用点上不构成对超净高纯试剂质量的沾污。

目前最广泛使用的材料是高密度聚乙烯(HDPE)、四氟乙烯和氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、聚四氟乙烯(PTFE)。由于HDPE对多数超净高纯试剂的稳定性较好,而且易于加工,并具有适当的强度,因而它是超净高纯试剂包装容器的首选材料。HDPE的关键是与大多数酸、碱及有机溶剂都不发生反应,也不渗入聚合物中。HAc、HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 会侵蚀低密度聚乙烯(LDPE)而使其结晶度增加。HDPE允许在室温下存放,但温度升高后,浓硫酸会浸蚀HDPE而生成衍生物,导致“酸暗”。在室温下也不能贮存硝酸、HAc,因硝酸会使聚合物断裂,HAc会引起树脂龟裂。对于使用周期较长的管线、贮罐、周转罐等,可采用PFA或PTFE材料做内衬。超净高纯试剂包装所选用的HDPE材料要经过严格的试验考核,因为不同级别的聚乙烯材料具有不同的颗粒脱落特性。

#### 5 如何发展超净高纯试剂

随着微电子技术的快速发展,对与之配套的

超净高纯试剂的要求也越来越高。为了使超净高纯试剂能够满足微电子技术发展的需要,超净高纯试剂的研究开发及生产水平应与微电子技术的发展保持同步或超前发展。目前国际上用于  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$  工艺技术的超净高纯试剂已经实现了规模生产,  $0.09 \sim 0.2 \mu\text{m}$  工艺技术用超净高纯试剂进入批量生产,小于  $0.09 \mu\text{m}$  工艺技术用超净高纯试剂也已提供产品,正在进行规模试生产。今后我国首先应重点进行适用于  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$  工艺技术用超净高纯试剂的研究开发,同时为了适应“十五”以后发展的需要,还应进行适用于  $0.09 \sim 0.2 \mu\text{m}$  工艺技术加工所需超净高纯试剂的前期研究。只有这样,才能确保我国的超净高纯试剂产业能够与国际发展步伐保持一致,并且能及时满足国内IC行业生产的急需。另外,由于国内在基础配套方面基础比较薄弱,在进行超净高纯试剂深入研究的同时,还应该进行相关配套技术如超纯水、包装容器材质、工艺设备材质等技术的研究。同时,还需进行  $0.1 \mu\text{m}$  颗粒、ppt级金属杂质及ppb级非金属杂质分析测试方法的研究,以确保超净高纯试剂制备的完整性,为建立完善的质量保证体系奠定坚实的基础。

#### 6 参考文献

- [1] 孙世铭,穆启道.化工材料咨询报告(微电子材料部分).北京:中国石化出版社,1999:8
- [2] 穆启道,孙世铭,孙忠贤,等.电子化学品(超净高纯试剂部分).北京:化学工业出版社,2001:3
- [3] SEMI 国际标准超净高纯试剂部分.北京:中国标准出版社,1992:4

**The actuality, application, preparation and assistant technologies of Ultra-clean and high pure chemical reagents**  
*Mu Qidao*(Beijing Institute of Chemical Reagents, Beijing 100022), *Huaxue Shiji*, 2002, **24**(3), 142~145

**Abstract:** The actuality, application field, preparation technologies, related assistant technologies and future development trend of Ultra-clean and high pure chemical reagents used in micro-electronic industries are reviewed.

**Keywords:** Ultra-clean and high pure chemical reagents; actuality; application; preparation; assistant technology