

双氧水在半导体清洗工艺中的纯度控制与杂质影响研究

邱 韬

无锡熙宇化工科技有限公司 江苏 无锡 214000

摘要: 双氧水 (H_2O_2) 作为半导体湿法清洗工艺中的核心化学品之一, 广泛应用于RCA标准清洗、SC-1 ($NH_4OH/H_2O_2/H_2O$)、SC-2 ($HCl/H_2O_2/H_2O$) 等关键清洗步骤中, 主要用于去除有机污染物、金属离子及颗粒物。然而, 双氧水中痕量杂质的存在可能对晶圆表面造成不可逆污染, 诱发缺陷、降低器件良率, 甚至导致电路失效。本文系统综述了双氧水在半导体清洗中的作用机理, 重点分析了金属离子 (如Fe、Cu、Na、K、Al)、阴离子 (如Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻)、颗粒物及有机杂质等对清洗效果和器件性能的影响路径; 深入探讨了高纯双氧水的制备技术、纯化方法及杂质检测手段; 并结合当前先进制程需求, 提出了未来双氧水纯度控制的发展方向与挑战。

关键词: 双氧水; 半导体清洗; 高纯化学品; 金属杂质; 颗粒污染; RCA清洗; 纯度控制

引言

半导体产业技术持续向高集成度、低功耗发展, 7nm等先进制程下, 晶体管栅极氧化层厚度降至原子层级, 晶圆表面洁净度成决定器件性能与可靠性的核心因素之一。湿法清洗是半导体前道工艺重要环节, 双氧水因强氧化性、环境友好及协同效应好, 被广泛用于多种清洗配方。如经典RCA清洗流程中, SC-1溶液靠双氧水氧化与氨水络合, 去除有机物和部分金属; SC-2溶液利用双氧水氧化低价金属离子, 再由盐酸清除。但工业级或普通电子级双氧水含ppb至ppm级杂质, 先进制程中无法满足洁净度要求, 亚10nm时代单个金属原子都可能引发故障。故超高纯度控制双氧水, 探究杂质影响机制成研究热点。

1 双氧水在半导体清洗中的作用机理

1.1 化学性质与反应活性

双氧水 (H_2O_2) 是一种弱酸性、无色透明液体, 具有强氧化性 (标准还原电位 $E^0 = +1.776V$)。在碱性条件下, 其分解产生羟基自由基 ($\cdot OH$), 具有极高的反应活性。这些自由基能够高效攻击有机分子中的不饱和键或芳香环结构, 将其逐步氧化为小分子羧酸, 最终矿化为二氧化碳和水。该过程不仅清洁彻底, 且不引入卤素等有害副产物, 因而特别适用于对洁净度要求极高的半导体制造环境。此外, 双氧水在酸性或中性环境中也能稳定存在, 使其能够灵活适配不同清洗体系的需求。

1.2 在RCA清洗中的功能

在RCA清洗体系中, 双氧水扮演着多重角色。在SC-1清洗液中, 它首先通过氧化作用将吸附在硅片表面的有机污染物转化为亲水性物质, 便于后续冲洗去除; 同时, 它还能将部分金属 (如铁、铜) 氧化至更高价

态, 增强其与氨水形成的可溶性络合物的稳定性, 从而提升金属去除效率。更为重要的是, 双氧水参与在硅表面形成一层薄而均匀的氧化膜, 该膜有助于削弱颗粒与基底之间的范德华力, 促进颗粒脱附。而在SC-2清洗阶段, 双氧水的主要功能是将难以被盐酸直接溶解的低价金属离子 (如Fe²⁺) 氧化为高价态 (Fe³⁺), 后者能与氯离子形成稳定的[FeCl₄]⁻等络合阴离子, 从而被有效洗脱^[1]。这种氧化-络合协同机制显著提升了对过渡金属污染物的清除能力。此外, 在稀释氢氟酸 (DHF) 清洗后, 常采用含低浓度双氧水的去离子水进行“氧化冲洗”, 以在硅表面快速再生一层可控厚度的氧化层, 防止因表面悬挂键过多而导致的再污染或界面态密度升高。

2 双氧水中的主要杂质类型及其影响

2.1 金属离子杂质

金属离子是双氧水中最具危害性的杂质类别, 其影响贯穿于清洗过程与后续器件制造的多个环节。碱金属离子如钠 (Na⁺) 和钾 (K⁺) 虽不具备催化活性, 但因其二氧化硅介质中具有较高的迁移率, 在器件工作或高温退火过程中可向栅介质/硅界面移动, 改变界面固定电荷密度, 进而导致MOSFET的阈值电压发生不可控漂移, 严重影响电路的长期稳定性。相比之下, 过渡金属杂质如铁 (Fe)、铜 (Cu)、镍 (Ni) 等的危害更为严重。它们不仅能在清洗过程中沉积于硅片表面, 还因其在硅晶格中具有深能级特性, 成为高效的载流子复合中心, 显著缩短少数载流子寿命, 增大pn结反向漏电流。尤其值得注意的是铜, 其在硅中的扩散系数极高, 即使初始浓度仅为 $10^9 atoms/cm^3$ (约0.06ppt), 在后续热工艺中也能迅速扩散至有源区, 造成局部短路或软击穿^[2]。此外, 这些金属离子还能催化双氧水的非受控分解, 生成

氧气泡和水, 不仅降低清洗液的有效浓度, 还可能在晶圆表面形成微气泡附着, 阻碍清洗剂与污染物的充分接触, 反而降低清洗效率。

2.2 阴离子杂质

阴离子杂质虽然通常不直接参与半导体器件的电学行为, 但其间接影响不容忽视。氯离子 (Cl^-) 在SC-2清洗中本为有效成分, 但若来源于双氧水本身而非配方添加, 则其浓度难以精确控制。过量的 Cl^- 可能在清洗过程中对铝互连层产生腐蚀作用, 尤其是在高温或长时间浸泡条件下, 易形成点蚀或晶界腐蚀。更严重的是, 在后续的快速热退火 (RTA) 等高温工艺中, 残留的 Cl^- 可能与金属形成挥发性氯化物 (如 AlCl_3), 在金属层内部产生空洞, 诱发可靠性问题。硫酸根 (SO_4^{2-}) 和硝酸根 (NO_3^-) 等阴离子则可能与清洗液中的阳离子 (如 Na^+ 、 Ca^{2+}) 结合, 生成微溶或难溶的盐类沉淀, 附着于晶圆表面形成二次污染。此外, 某些阴离子还可能参与副反应, 干扰双氧水的正常氧化路径, 降低对特定污染物的选择性去除能力。

2.3 颗粒物

颗粒物污染属于物理性缺陷, 其危害具有直接性和不可逆性。在先进制程中, 特别是采用极紫外 (EUV) 光刻技术时, 对0.05微米以下颗粒的容忍度已趋近于零。双氧水中若含有此类微粒, 在清洗过程中会随液流沉积于晶圆表面, 可能造成光刻图形桥接、掩蔽效应或局部应力集中。在后续的薄膜沉积或刻蚀步骤中, 这些颗粒可能成为缺陷成核点, 引发膜层剥离、针孔或短路。更棘手的是, 部分颗粒可能由金属氢氧化物或有机聚合物构成, 常规清洗难以彻底去除, 必须依赖源头控制。因此, 对双氧水进行超滤处理, 确保其颗粒数满足SEMI标准中对Class1或更高洁净等级的要求, 已成为先进产线的标配。

2.4 有机杂质

有机杂质的来源较为复杂, 可能来自双氧水合成过程中的副产物、储存容器内壁的浸出物、密封材料的老化分解, 甚至空气中的挥发性有机物 (VOCs) 渗透。这类杂质虽浓度通常较低, 但其危害具有隐蔽性和累积性。一方面, 有机物本身即为污染物, 可能在硅片表面形成疏水膜, 阻碍清洗液润湿, 降低清洗效率; 另一方面, 它们可与金属离子形成稳定的有机-金属络合物, 使原本可被络合去除的金属变得“惰性”, 难以被SC-1或SC-2溶液清除。在高温工艺中, 这些有机残留物可能发生碳化, 形成难以通过常规湿法工艺去除的碳斑, 严重影响后续光刻胶的附着性或介电膜的均匀性^[3]。因此, 对

双氧水的总有机碳 (TOC) 含量进行严格控制, 是保障清洗洁净度的重要一环。

3 高纯双氧水的制备与纯化技术

3.1 合成工艺优化

目前工业上大规模生产双氧水主要采用蒽醌法, 该工艺通过氢化-氧化循环实现 H_2O_2 的连续生成。为获得适用于半导体制造的高纯产品, 必须从合成源头进行严格控制。首先, 所用氢气和氧气需经过多级纯化, 去除其中的水分、烃类及金属杂质; 其次, 催化剂的选择至关重要, 高选择性的钯基催化剂 (如 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 可最大限度减少副反应, 避免生成醇、醛等有机副产物; 再次, 整个反应、萃取及浓缩系统应采用高纯石英、聚四氟乙烯 (PTFE) 或高纯不锈钢材质, 杜绝金属离子溶出。此外, 操作环境需维持在高等级洁净室内, 防止大气尘埃和微生物污染。

3.2 纯化技术

尽管合成工艺已高度优化, 但产出的双氧水仍难以直接满足半导体级要求, 必须辅以深度纯化。离子交换树脂法是去除金属阳离子和阴离子最成熟的技术之一, 通过串联强酸型阳离子交换柱与强碱型阴离子交换柱, 可将多数金属杂质降至1ppt以下。然而, 树脂在使用过程中可能因老化或微生物滋生而释放有机小分子, 因此需定期再生并配合紫外线杀菌。超滤与纳滤技术则主要用于截留胶体、大分子有机物及亚微米级颗粒, 其核心在于选用化学稳定性好、孔径分布窄的特种膜材料, 并在惰性气氛下操作以防止 H_2O_2 分解。蒸馏法虽能有效分离挥发性差异较大的杂质, 但因双氧水热稳定性较差, 需在减压和低温条件下进行, 能耗高且存在安全风险^[4]。近年来, 吸附法因其选择性强、操作简便而受到关注, 例如使用功能化螯合树脂可特异性捕获 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子; 而高比表面积活性炭则对非极性有机物有良好吸附效果。此外, 电解纯化作为一种新兴技术, 通过在电场作用下驱动杂质离子向电极迁移并富集, 可在不引入新化学物质的前提下实现局部深度净化, 具有广阔应用前景。

4 杂质检测与分析方法

准确、灵敏的杂质检测是高纯双氧水质量控制的基石。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 凭借其极低的检出限 (可达0.001ppt) 和多元素同时分析能力, 已成为金属杂质定量的金标准。然而, 样品前处理过程极易引入污染, 因此必须在Class1超净环境中使用预清洗的氟塑料容器进行采集与稀释。对于阴离子杂质, 离子色谱 (IC) 技术可实现 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等的高灵敏度分离与定量, 检出限通常在0.1ppb量级。颗粒物的检测依赖于激

光颗粒计数器 (LPC), 现代设备已能可靠检测 $0.05\mu\text{m}$ 甚至 $0.03\mu\text{m}$ 以上的颗粒, 满足EUV工艺需求。总有机碳 (TOC) 分析仪则通过高温催化氧化将有机物转化为 CO_2 , 再通过非分散红外 (NDIR) 检测, 可评估整体有机污染水平, 先进产线通常要求 $\text{TOC} < 1\text{ppb}$ 。对于未知有机杂质的定性识别, 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 可提供分子结构信息, 辅助溯源与工艺改进。值得强调的是, 所有检测方法的有效性均高度依赖于严格的空白控制和标准物质溯源, 否则极易得出误导性结论。

5 未来发展趋势与挑战

面向 3nm 及以下技术节点, 双氧水纯度控制正面临前所未有的挑战。首先, 杂质容忍度将持续收紧, 预计在未来五年内, 主流产线将要求金属杂质全面进入 sub-ppt ($< 0.1\text{ppt}$) 区间, 这对现有纯化与检测技术提出极限考验。其次, 传统的离线抽检模式已难以满足实时工艺控制需求, 开发嵌入式、微型化的在线监测传感器 (如基于光学吸收或电化学原理的探头), 并与制造执行系统 (MES) 联动实现智能补液或自动停机, 将成为提升良率稳定性的关键技术方向。第三, 绿色制造理念推动行业探索更可持续的解决方案, 例如利用电化学方法在清洗槽旁原位生成所需浓度的双氧水, 既避免了长距离运输与储存带来的污染风险, 又减少了化学品库存与废弃物处理负担。最后, 全球供应链的不确定性凸显了本土化高纯双氧水产能建设的战略意义。加强SEMI等相关国际标准的更新与本地化适配, 建立覆盖原材料、合成、

纯化、包装、运输全链条的质量认证体系, 是保障我国半导体产业链安全与自主可控的必由之路。

6 结语

双氧水作为半导体湿法清洗的关键化学品, 其纯度直接关系到先进制程的良率与可靠性。本文系统分析了双氧水中金属离子、阴离子、颗粒及有机杂质的来源、行为及其对清洗效果和器件性能的负面影响。研究表明, 过渡金属 (尤其是Cu、Fe) 和碱金属 (Na、K) 是主要风险源, 需通过优化合成工艺、多级纯化 (离子交换、超滤、吸附等) 及严格检测 (ICP-MS、LPC等) 实现 ppt 级控制。实际生产案例证实, 即使是几 ppt 的杂质超标, 也可能导致器件失效。面向 3nm 及以下节点, 双氧水纯度控制将面临 sub-ppt 级、在线监测、绿色制造等多重挑战。未来需产学研协同, 构建从原材料到使用终端的全链条质量保障体系, 支撑半导体产业持续创新与自主可控。

参考文献

- [1]黎伟欣, 桂雪峰, 崔晓花, 等. 双氧水及其杂质作用下的热稳定性研究[J]. 广州化学, 2024, 49(04): 17-21.
- [2]韩林, 王翔, 杜玮辰, 等. LSA-5B树脂对工业双氧水溶液中有机杂质的吸附[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2023, 45(01): 45-51+59.
- [3]刘岭梅. 国内外双氧水市场与技术进展调研报告[J]. 氯碱工业, 2025, 61(05): 1-4.
- [4]王帅. 我国过氧化氢行业发展现状与展望[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(03): 6-10.