

NETTOYAGE DE LA SURFACE DU SILICIUM POUR LA FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOS

1. - INTRODUCTION

La surface du silicium est fortement réactive (elle présente une grande affinité chimique), il est difficile d'obtenir un état de surface propre et de le maintenir propre.

L'opération de nettoyage est déterminante pour l'obtention de dispositifs aux caractéristiques stables et reproductibles. Elle conditionne notamment :

- l'adhérence de la couche d'oxyde à déposer
- les propriétés de l'interface Si-SiO₂ (paramètre critique pour un MOS).

2. - SOURCES DE CONTAMINATION

Divers agents sont susceptibles de contaminer la surface du silicium au cours des différentes étapes de la fabrication d'un transistor MOS : air ambiant, eau désionisée (solvant, rinçage) résidus de produits de lithographie, gaz (fours, séchage) ustensiles de préhension, contenants, fours, opérateurs, machines,...

Les contaminants présents dans ces agents peuvent être classés en trois catégories : particules, impuretés métalliques et impuretés organiques. Ils peuvent être de nature moléculaire, ionique ou atomique.

En ULSI, la présence d'un oxyde natif et d'une rugosité de surface équivalent aussi à des sources de contamination.

2.1 - Contamination particulaire

Le mot particule désigne ici des corps d'origine organique (cendre, fumée,...) ou minérale (silice,...) de petite taille (< 100 µm pour les poussières), soit en suspension dans l'air (aérosols), dans l'eau ou dans les produits chimiques utilisés, soit au repos sur les surfaces des équipements (pinces, récipients, machines,...).

Les particules peuvent adhérer à la surface du silicium selon plusieurs mécanismes :

- interaction entre particules chargées (forces de Coulomb)
- interaction entre particules neutres via des moments dipolaires induits (forces de Van Der Waals).
- interaction entre couches électrisées
- liaison chimique entre la particule et la surface du Si...

La pollution particulaire représente environ 90 % des contaminants ; elle est responsable de 80 % des défauts.

2.2 - Contamination métallique

L'implantation ionique, la gravure ionique réactive (RIE) et les solutions chimiques sont les principales sources de contamination métallique. Les impuretés les plus fréquentes sont : Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Au, Al, Cr... et la contamination apparaît à un niveau de 10^{10} atomes/cm². Les impuretés les plus préjudiciables à la qualité de l'oxyde de grille sont Ca et Fe (Cu n'a curieusement que peu d'effet).

La précipitation des atomes métalliques sur la surface du Si peut s'effectuer selon deux mécanismes :

⇒ **liaison directe sur la surface du Si** par échange entre un ion métallique et un atome d'hydrogène "terminal" (qui sature les liaisons pendantes à la surface du Si).

Ce mécanisme concerne les ions des métaux plus électronégatifs que Si (Au, Ag, Cu...) (l'ion prend un e⁻ au Si et précipite sur la surface).
Ces impuretés sont très difficiles à enlever.

⇒ **oxydation de la surface et inclusion** d'impuretés métalliques dans cet oxyde (ex : Al, Cr, Fe...).
Ces impuretés s'enlèvent avec l'oxyde (avec HF dilué).

2.3- Contamination organique

Principalement due aux résidus de "photoresist", elle peut aussi avoir pour source les vapeurs organiques, l'air ambiant et les récipients de stockage.

2.4 - Autres sources (en ULSI)

- La micro-rugosité de la surface du Si devient un paramètre important lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde de grille est inférieure à 200 Å (elle est ≥ 200 Å dans la technologie 0,7 μm et < 100 Å dans la technologie 0,35 μm).
- Par ailleurs, une surface idéale doit être dépourvue d'oxyde natif, c'est-à-dire parfaitement recouverte par des terminaisons H (facteur clé pour avoir des composants de haute performance et fiables).

3. - EFFETS DES CONTAMINANTS SUR LES PERFORMANCES DES DISPOSITIFS

La nature, la taille et le nombre des particules contaminantes "tolérables" dans un process dépendent naturellement du type et des dimensions des dispositifs à réaliser. Une règle en ce domaine est que la taille maximale admissible doit être égale au 1/10^{ème} de la dimension du plus petit composant.

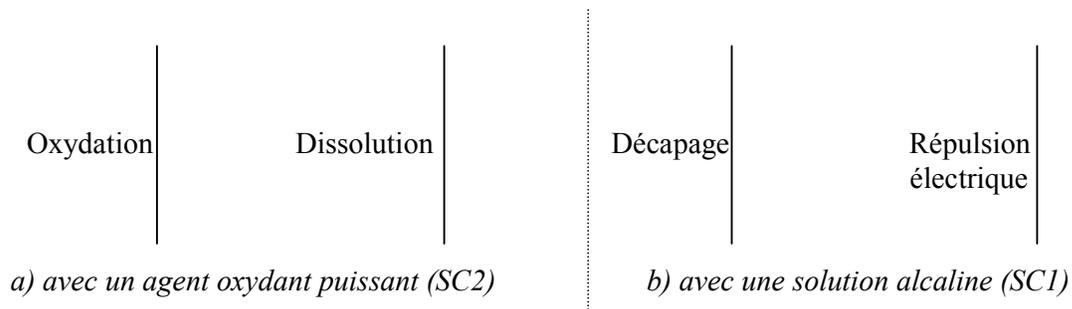
Les effets néfastes des contaminants dans la technologie des composants sont répertoriés dans le tableau 1.

4. - METHODES DE NETTOYAGE

4.1- Mécanismes

Les mécanismes d'élimination des particules (contaminant le plus fréquent) sont de quatre types :

- dissolution
- oxydation puis dissolution
- arrachage (par un léger décapage) de la surface du wafer
- répulsion électrique entre les particules et la surface du wafer.



4.2 - Méthode RCA

Le procédé de nettoyage dit RCA parce que développé dans les laboratoires de la "Radio Company of America" (procédé mis au point en 1960 par Kern et Puotinen et publié en 1970) est toujours le plus couramment employé. Il se décompose en trois phases qui correspondent aux actions de trois solutions chimiques :

- Oxydation en milieu basique
- Oxydation en milieu acide
- Désoxydation

1.) **Oxydation en milieu basique** avec la solution SC1 (Standard Cleaning 1) comprenant de l'hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{OH}$) ou ammoniaque et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou eau oxygénée.

Pour les particules (organiques et inorganiques) SC1 a une double action d'oxydation (avec H_2O_2) et de répulsion (avec l'ion OH^- de NH_4^+ , OH^- qui charge négativement la surface du wafer et les particules).

Plus le PH est élevé et plus faible sera le nombre de particules à se déposer à la surface du wafer, c'est pourquoi SC1 est très efficace pour enlever les particules (l'adjonction des US rend le process plus efficace).

De plus, quelques ions métalliques des groupes I et II du tableau périodique tels que Cu, Ag, Ni, Co, Cd sont complexés par les ions NH_3^+ (en faible concentration) qui se trouvent en équilibre avec NH_4^+ .

La solution SC1 de PH élevé contribue principalement à enlever de la surface du silicium :

- des particules par oxydation ou répulsion
- des contaminants organiques par oxydation
- des contaminants métalliques par formation des complexes amminés solubles.

N.B. : l'utilisation de la soude (NaOH) comme base est proscrite car les cations Na^+ sont très mobiles et polluent le silicium. Ne jamais prendre les plaquettes de Si avec les doigts (les sels présents sur la peau contiennent du sodium).

2.) **Oxydation en milieu acide** avec la solution SC2 (Standard Cleaning 2) comprenant de l'acide chlorhydrique (HCl) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette oxydation est plus forte en milieu acide qu'en milieu basique car l'eau oxygénée a besoin de protons H^+ pour jouer son rôle d'oxydant.

La solution SC2 (de faible PH) contribue principalement à enlever (désorber) les contaminants métalliques (métaux "lourds" tels que Fe, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg...) par formation de complexes chlorés solubles.

NB : - SC1 et SC2 ont la capacité à enlever les impuretés métalliques de la surface de Si grâce au pouvoir oxydant de H_2O_2 .

- Lorsque les liaisons pendantes à la surface de Si sont saturées par des atomes d'hydrogène, la surface de Si est hydrophobe. Les groupements OH sont responsables de la nature hydrophile de la surface de Si.

3.) Désoxydation avec de l'acide fluorhydrique (HF)



Le rôle de cette solution est d'éliminer, par dissolution, l'oxyde superficiel formé lors des oxydations avec SC1 et SC2.

NB. Certains auteurs (Nicollian et Brews p. 668) notent qu'après l'action du HF, une fine couche de HF (formée par adsorption) recouvre temporairement la surface de Si, la protégeant ainsi de l'atmosphère oxydante (elle repousse les particules car la surface est hydrophobe). Dans ce cas, il serait inutile de rincer à l'eau et sécher la plaquette de Si après sa sortie du bain HF (risque de recontamination).

Néanmoins, le rinçage est fortement conseillé pour éviter tout contact avec le HF restant sur le wafer et les pinces.

L'avantage de la méthode RCA réside dans le fait que tous les réactifs utilisés en dilution sont complètement volatils (pas de résidus sur Si). La composition des solutions n'est pas critique.

4.) Variantes en ULSI

Diverses méthodes sont aujourd'hui employées pour améliorer la qualité du nettoyage de la surface du Si. Beaucoup d'entre elles sont des variantes additionnelles de la méthode RCA.

- L'action des ultrasons avec SC1 rend plus efficace l'élimination des particules (organiques et inorganiques) ; ce procédé permet aussi d'enlever la contamination par le Cu (par échange d'ions avec l'ammoniaque).
- En réduisant la proportion de NH₄OH dans SC1, le temps de nettoyage, la température de la solution, on réduit le temps d'attaque de la surface par NH₄OH et donc on améliore l'état de surface (surface moins rugueuse).
- Les matrices organiques sont plus efficacement éliminées lorsqu'on utilise de l'eau ultra pure dans laquelle on injecte de l'ozone : l'ozone (O₃) dissoute dans H₂O se décompose et devient un agent oxydant qui décompose les matières organiques.
- Le mélange HF (ultra pur) et eau oxygénée est utilisé pour enlever l'oxyde natif et les métaux nobles (dans ce cas l'étape SC2 est supprimée).