

文章编号: 1672-8785(2025)05-0017-07

硅基红外芯片抛光后的 颗粒清洗机理研究

马腾达* 徐圣娴 李浩冉 时 浩 王 慧

(华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘 要: 硅基红外器件的背面抛光质量直接影响芯片的性能参数, 抛光后的清洗处理也会影响后续工艺的可靠性。材料表面吸附颗粒的清洗是当前研究的热点。探讨了阴离子表面活性剂——十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS)对硅溶胶抛光后硅片颗粒的清洗效果, 并采用分子模拟方法深入分析了清洗机理。结果表明, SDS 浓度较高时, 可在 SiO_2 颗粒表面形成双层吸附形态并在最外围呈现负电荷状态。这与酸性环境中硅片表面所带的负电荷形成静电排斥力, 进而起到有效清洗 SiO_2 颗粒的效果。

关键词: Si 基红外器件; 硅片清洗; 表面活性剂; 分子模拟

中图分类号: TN305 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2025.05.003

Study on the Particle Cleaning Mechanism of Silicon-Based Infrared Chip After Polishing

MA Teng-da*, XU Sheng-xian, LI Hao-ran, SHI Hao, WANG Hui

(North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015)

Abstract: The backside polishing quality of silicon-based infrared devices directly affects the performance parameters of the chips, and the cleaning treatment after polishing will also affect the reliability of subsequent processes. Cleaning of particles adsorbed on the surface of materials is a hot topic in current research. The cleaning effect of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate (SDS)) on silicon wafer particles after silica sol polishing is explored, and the cleaning mechanism is deeply analyzed using molecular simulation methods. The results show that when the concentration of SDS is high, a bilayer adsorption morphology can be formed on the surface of SiO_2 particles, and a negative charge state is presented on the outermost layer. This forms an electrostatic repulsion force with the negative charge on the surface of the silicon wafer in an acidic environment, thereby effectively cleaning the SiO_2 particles.

Key words: Si-based infrared device; silicon wafer cleaning; surfactant; molecular simulation

收稿日期: 2024-10-21

作者简介: 马腾达(1996-), 男, 山西临汾人, 博士, 主要从事器件工艺及设计研究。

*通讯作者: E-mail: 1498695847@qq.com

0 引言

光通信技术的发展得益于高性能红外接收设备的进步,制作高速率、高响应度红外探测器并将其集成在微小芯片上一直是人们追求的目标。目前,III-V 族半导体材料在红外体系中的应用已成熟并实现产业化^[1-5]。作为红外芯片的衬底材料,碲锌镉具有高灵敏性、低噪声和可调谐性,但其价格相对较高,热学、机械性能差,无法与目前集成电路市场上成熟的硅基工艺兼容。特别是在大面阵红外探测器的研发过程中,碲锌镉材料凸显出成品率低、较难获得的缺点。采用硅基衬底生长碲镉汞薄膜是解决上述问题的有效途径^[6-8]。这种方法不仅可以解决大尺寸衬底的问题,还能与现有大尺寸硅芯片工艺兼容,从而突破大规模碲镉汞焦平面器件发展的瓶颈。

本文主要研究大尺寸硅基碲镉汞芯片抛光工艺后衬底表面残留磨料颗粒的清洗方法及其机理。实际上,处在环境中的硅片表面内部的硅原子可通过共价键结合,而表面外部则存在不饱和价键,形成表面态^[9]。硅片表面或接近表面的硅原子的键被打开,形成了一层或多层的悬挂键。这些悬挂键具有较高的化学活性,容易与周围的分子或原子结合,发生吸附现象。

业界通常采用清洗液结合兆声清洗的方式来清洗硅片^[10]。张康等人^[11]采用响应面法研究了机械化学抛光(Mechanical Chemical Polishing, CMP)后清洗工艺对芯片表面颗粒清洗效果的影响。结果表明,在一定范围内调整芯片转速、清洗刷转速和清洗液体积,可以有效控制芯片表面的颗粒数量。孙秀岩等人^[12]研制了一种由羟胺、有机酸、季胺碱等化合物组成

的清洗液。它可以弱化吸附物与材料之间的吸附力,从而达到有效去除表面颗粒的效果。刘立拓等人^[13]使用激光清洗方法对硅片表面的纳米颗粒进行剥离,其机理是激光热膨胀理论:激光作用于基体表面,产生热膨胀加速度;颗粒在热膨胀加速度的作用下克服表面吸附力而脱离;在一定激光功率范围内为弹性膨胀,不会损伤芯片表面。李薇薇等人^[14]提出了用湿化学清洗工艺从硅晶片表面去除颗粒的定量机理,通过化学刻蚀和表面的静电排斥的综合作用起到去除颗粒的目的。一些学者^[15-17]则认为溶液中阳离子和阴离子或带电胶体与周围水分子的摩擦力不同,从而形成了一种离子振动势能。这种能量使得颗粒与硅表面脱离。

根据上述文献可以看出,芯片表面清洗液的应用开发已逐渐完善,但针对其中物化机理的研究尚有欠缺。本文分析了两种不同分子性质的表面活性剂对硅衬底表面颗粒清洗效果的影响,并建立了分子动力学和粗粒化模型以分析活性剂与硅表面颗粒之间的吸附和键合机制。

1 实验

采用抛光机对 3 in 硅基芯片背面进行抛光。该工艺分为粗抛和精抛两步,抛光垫分别为某公司生产的 C6090(粗抛)与 Politex Reg(精抛)产品。主要工艺参数如表 1 所示。抛光液分别为 20% 的 Al_2O_3 磨料和 5% 的 SiO_2 磨料(混合多种化学试剂以提升抛光后的芯片表面质量, pH 值为 4),粒径分别为 300 nm 和 50 nm。此外,对抛光前后的芯片表面状态及颗粒沾污现象进行拍照记录。清洗液成分为 0.5 wt% 柠檬酸与不同浓度 SDS 的混合液, SDS 溶质浓度分别设置为 0.01 wt%、0.1 wt%、0.3 wt%。

表 1 抛光工艺参数

抛光方法	工作压力/g	抛光头转速/(r/min)	抛光盘转速/(r/min)	抛光液流量/(mL/min)	时间/min
粗抛	3000	30	60	2	20
精抛	1200	30	80	0.5	60

2 结果与讨论

2.1 抛光清洗后的芯片表面状态及其机理分析

抛光后的芯片表面状态如图 1 所示。可以看出, 只使用清水冲洗后的芯片表面含有大量的 SiO_2 颗粒, 且它们具有一定的凝聚现象。这是因为硅溶胶中的胶体粒子或高分子聚合物在一定条件下相互连接而形成空间网状结构, 该结构的间隙中充满了作为分散介质的液体, 使得大块的凝胶变粘稠且失去流动性。

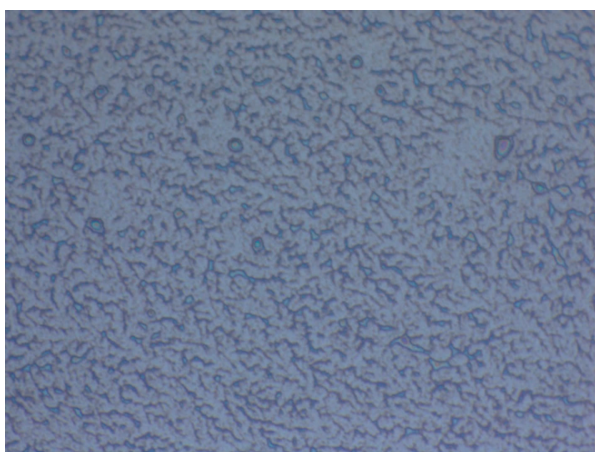


图 1 抛光后芯片表面的硅溶胶残留现象

根据文献研究^[18], 硅溶胶颗粒表面带电情况主要受到 pH 值的影响。二氧化硅胶体粒子的等电点为 pH 值等于 2。因此, 当 pH 值小于 2 时, 硅溶胶颗粒表面带正电荷; 当 pH 值大于 2 时, 硅溶胶颗粒表面带负电荷。如图 2 所示, SiO_2 颗粒表面带负电荷, 这些电荷会吸附液体环境中的反离子, 形成双电层。双电层由紧密吸附在颗粒表面的反离子(斯特恩层)和更松散分布的反离子(古伊-查普曼层)组成。当两个具有双电层的粒子相互接近时, 它们的双电层会相互重叠, 产生静电排斥力。

上述凝胶现象的产生原因如下: 由于 SiO_2 颗粒在环境中打破了其稳定的电荷分布状态, 无法保持稳定的悬浮状态, 两个 SiO_2 颗粒聚合体之间的静电排斥力减弱, 促进了颗粒之间的聚合, 并最终形成了凝胶。根据文献报道^[19], 硅溶胶的凝胶化过程主要发生在 pH 值

为 4~7 的液体或空气环境中。这是因为在此环境中硅溶胶的 Zeta 电位会发生变化, 影响硅溶胶粒子之间的相互作用力; 当 Zeta 电位降至等电点附近时, 粒子间的排斥力最小, 促进了凝胶的形成。

使用不同浓度 SDS 清洗抛光后的芯片表面状态如图 3 所示。可以看出, SDS 的浓度对清洗液的颗粒清洗能力是有影响的: SDS 浓度越高, 清洗效果越好。当 SDS 浓度为 0.3 wt% 时, 可以达到较好的清洗效果。

在芯片清洗过程中, 表面活性剂的疏水碳链会吸附在芯片表面, 尤其是含有油脂或其他有机污染物的区域; 亲水基团则在水中伸展开来, 形成一个向外的界面, 使得 SiO_2 颗粒能够被托起并悬浮在水中, 范德华力和可能存在的共价键被破坏, 颗粒被顺利去除。

当表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度时, 它们会在溶液中形成胶束结构。这些胶束能够将 SiO_2 颗粒紧紧包裹在内部, 进一步防止颗粒重新沉积到芯片表面。同时, 由于表面活性剂分子的亲水基团面向溶液, SiO_2 颗粒表面具有一定的亲水性, 更容易与水分子相互作用, 从而被清洗掉。

此外, 表面活性剂可以改变芯片表面的亲疏水性质。通过吸附芯片表面上的分子, 芯片表面具有一定的亲水性。这有助于排斥 SiO_2 颗粒和其他污染物, 防止它们重新附着在芯片上, 从而确保芯片表面的洁净度。

2.2 基于分子动力学的清洗机理分析

为了进一步研究用 SDS 清洗硅基表面残留 SiO_2 颗粒的机理, 结合 AA 模型(基于经典分子动力学模拟)和 CG 模型(基于介观分子动力学模拟)探讨了去质子化 SDS^- 在 SiO_2 颗粒表面的吸附和聚集形态。AA 模型与 CG 模型均使用专用仿真软件建立。

AA 模型可对 SDS^- 在 SiO_2 表面的吸附形态进行准确预测。图 4 所示的 AA 模型由 SiO_2 基底和含去质子化 SDS^- 的水溶液层组成。 SDS^- 距离基底至少 7Å , 以保证初始模型中

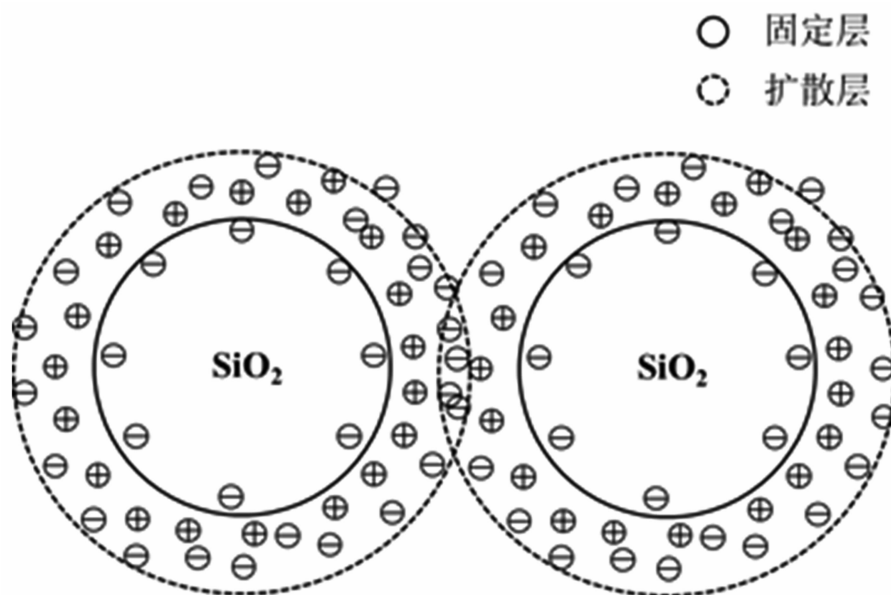
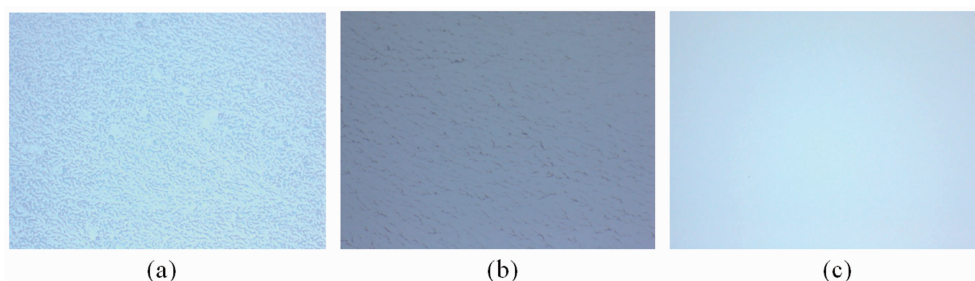
图 2 硅溶胶中 SiO_2 颗粒的双电层结构示意图

图 3 芯片经不同浓度 SDS 清洗抛光后的表面状态: (a) 0.01 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.3 wt%

SDS^- 不会与基底产生相互作用。AA 模型模拟过程均在 COMPASS 力场下进行, 使用正则系综限制模型中的粒子运动; 体系温度及压力分别使用 Nose-Hoover 恒温器和 Parrinello Rahman 恒压器控制; 静电力和范德华力均基于原子计算。每次模拟前, AA 模型均进行了能量最小化处理。动力学模拟时长为 1000 ps, 时间步长为 1 fs。

从图 4 所示的模拟结果来看, 在 1000 ps 的弛豫过程后, SDS^- 在硅表面和 SiO_2 颗粒之间发生选择性吸附行为, 其分子的头部分别朝向硅表面以及 SiO_2 颗粒组成的基底表面, 尾部相互缔合并聚集在一起, 形成双层胶束结构(即“头-尾-头”)。这说明 SDS^- 活性剂的头部分对材料基底具有一定的趋向性, 且属于自发行为。

对 AA 模型中的组件进行处理后得到相应

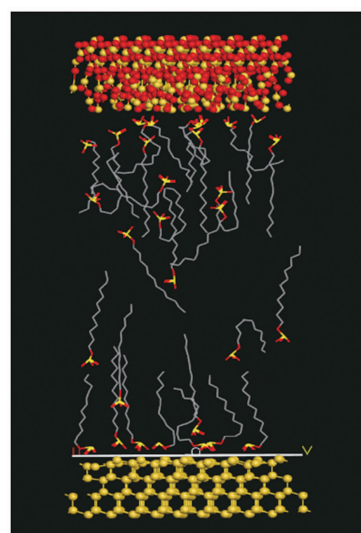


图 4 AA 模型模拟结果

的 CG 模型, 如图 5 所示。在 CG 模型中, SDS^- 在 MARTINI 力场的优化下被分为 7 个功能性珠子: 头部(红色)指定为 Q_0 (带电 -1e) 珠型, 6 个尾部(灰色)指定为 C_1 (无极性) 珠

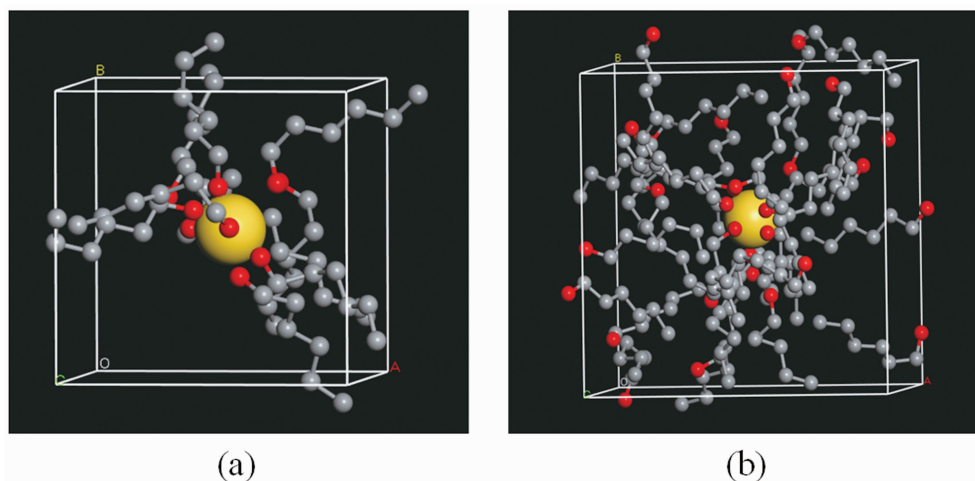
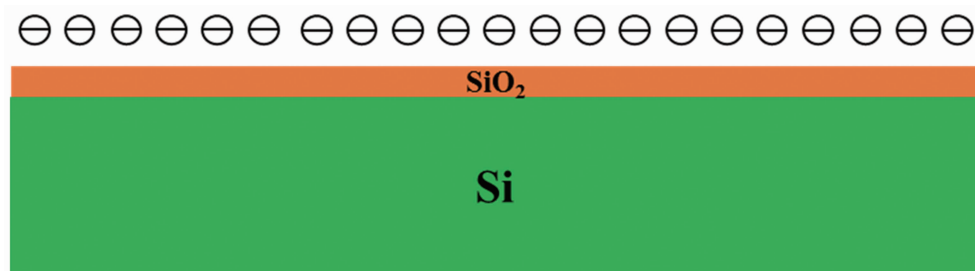
图 5 CG 模型模拟结果: (a)低浓度 SDS^- ; (b)高浓度 SDS^- 

图 6 酸性环境中硅表面带电荷的示意图

型, 模拟时长为 5000 ps, 时间步长为 20 fs。为了区分低浓度和高浓度的 SDS^- 在溶液中的不同动态现象, 分别模拟了 8 个和 28 个 SDS^- 分子在 SiO_2 颗粒表面的聚集形态。

如图 5 所示, 当 SDS^- 分子数量较少时, 其在 SiO_2 颗粒表面形成了单层吸附形态, 头部吸附在颗粒表面, 尾部则指向外部溶液。当 SDS^- 分子数量较多时, 其在 SiO_2 颗粒表面开始形成双层吸附结构: 一部分 SDS^- 通过头部基团吸附在 SiO_2 颗粒表面(内层吸附); 其他 SDS^- 通过疏水尾部与内层 SDS^- 结合, 且头部基团向外指向溶剂(外层吸附)。此外, 高浓度的 SDS^- 可以对 SiO_2 颗粒表面形成更全面的“包裹”作用。因此可以得出结论: SDS^- 浓度是影响其吸附在 SiO_2 颗粒表面聚集形态的主要因素; 低浓度 SDS^- 对应于单层吸附形态, 而较高浓度 SDS^- 可以使 SiO_2 颗粒被 SDS^- 更完全地“包裹”, 形成脂质体结构。

一般情况下, 酸性环境中的硅表面带负电

荷。这是因为硅表面存在悬挂键, 它们可以释放或捕获电子, 从而形成表面态。在 Si 体系中, 通常观察到的是类施主型表面态的特性。酸性环境内, H^+ 浓度较高, 可能会与硅表面的氧原子结合, 形成氧化硅层, 从而导致其表面带正电。同时, 硅表面的悬挂键可能会捕获质子, 形成一层内部吸附质子的区域, 即内赫尔姆霍兹平面 (Inner Helmholtz Plane, IHP); 而溶液中的阴离子则会在外层再形成一个相反的电荷层, 即外赫尔姆霍兹平面 (Outer Helmholtz Plane, OHP), 其示意图如图 6 所示。

综上可以得出图 7 所示的机理模型。酸性环境中, SiO_2 颗粒表面的最外层携带正电荷。当溶液中仅含低浓度 SDS^- 时, SDS^- 分子会自由地吸附在 SiO_2 颗粒表面, 形成单层吸附模型, 且尾部向外。此时 SiO_2 颗粒成为聚合体, 而聚合体的最外部是不携带电荷的 SDS^- 尾部碳原子。当溶液中 SDS^- 浓度较低时, 聚合体之间不存在静电吸附力, 仅存在微弱的范德华

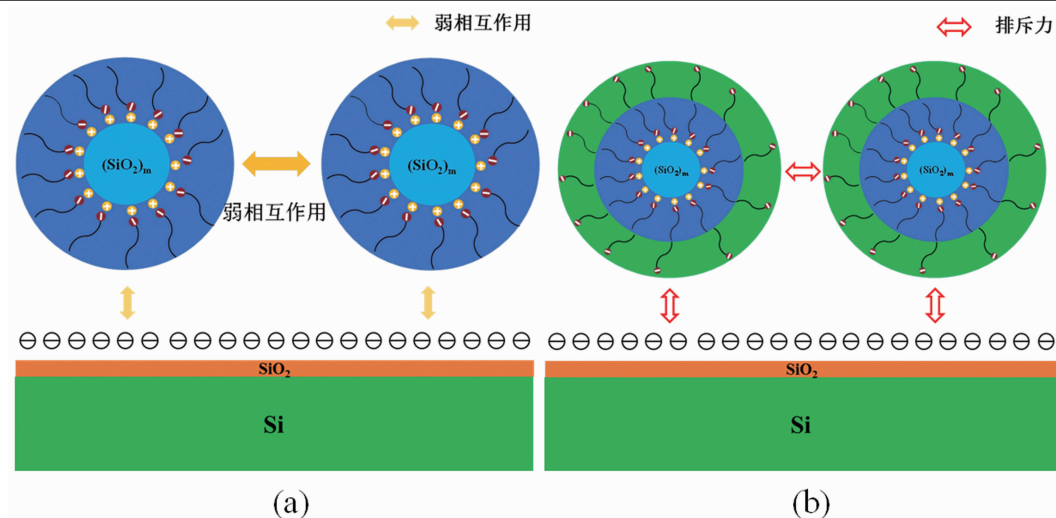


图 7 不同浓度 SDS^- 时 SiO_2 颗粒与硅晶片的吸附形态：(a)低浓度；(b)高浓度

力，无法有效分散 SiO_2 颗粒，导致清洗效果不佳。在溶液中加入高浓度的 SDS^- 后，如图 7 所示， SDS^- 分子自发地在 SiO_2 颗粒表面形成胶束，使得 SiO_2 颗粒外围形成较大的双电层聚合体。聚合体的最外围是带负电的 SDS^- 头部。在这种情况下，聚合体之间会产生同性相斥的静电排斥力，进而起到分散颗粒的作用。

此外，当 SDS^- 浓度较低时，所形成的聚合体无法与硅晶片表面产生强相互作用，聚合体会自由吸附在硅片表面，无法被有效去除。而 SDS^- 浓度较高时，所形成的聚合体与硅晶片表面均携带负电荷，两者相斥， SDS^- 分子将 SiO_2 颗粒层层包围并随着去离子水的冲洗而被去除。

3 结束语

硅基红外器件的性能受到抛光质量的直接影响，而抛光后的清洗过程对后续工艺的可靠性至关重要。本文实验发现阴离子表面活性剂 SDS 可以有效地清洗硅溶胶抛光后硅片表面的 SiO_2 颗粒。在酸性环境中， SiO_2 颗粒表面带正电荷；低浓度 SDS^- 下， SDS^- 分子在 SiO_2 颗粒表面形成单层吸附结构，颗粒聚集成不带电的聚合体，清洗效果不佳；高浓度 SDS^- 下， SDS^- 分子可在 SiO_2 颗粒表面形成双层胶束，导致聚合体之间和硅片表面产生静电排斥力，

有效地分散了颗粒，提高了清洗效率。后续研究重点为开发小分子表面活性剂并达到较好的硅表面抛光后残留颗粒的清洗效果。

参考文献

- [1] 高达, 王经纬, 王丛, 等. 低缺陷 Si 基碲镉汞分子束外延工艺研究 [J]. 红外, 2018, 39(10): 12–15.
- [2] 赵静, 覃翠, 刘伟伟, 等. 不同掺杂砷化镓光电阴极光电发射性能分析 [J]. 光学学报, 2016, 36(10): 467–473.
- [3] 胡之厅. 石墨烯与砷化镓异质结光电器件的研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2018.
- [4] 何家乐. 势垒阻挡型碲镉汞红外探测器研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2020.
- [5] 李浩. 碲镉汞雪崩光电二极管器件制备及噪声研究 [D]. 上海: 中国科学院上海技术物理研究所, 2019.
- [6] 罗海燕, 李世彬, 王文武. 微结构硅基光电二极管的近红外响应特性研究 [J]. 电子科技大学学报, 2023, 52(6): 830–834.
- [7] 王帅康, 刘丹璐, 陈前宇, 等. 硅基高灵敏度近红外单光子 dTOF 探测器 [J]. 光学学报, 2023, 43(20): 28–37.
- [8] 马兴招, 唐利斌, 张玉平, 等. 硅基 BIB 红外探测器研究进展 [J]. 红外技术, 2023, 45(1): 1–14.

- [9] 陈树华, 武华, 周弘毅, 等. 硅片表面粗糙度对界面态的影响 [J]. 电子科技, 2013, **26**(9): 50–53.
- [10] 韩萍. 200 mm 重掺杂衬底硅片 APCVD 前颗粒研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2018.
- [11] 张康, 张菊, 岳爽, 等. 基于响应面法的 CMP 后清洗工艺优化实验 [J]. 微纳电子技术, 2022, **59**(7): 718–724.
- [12] 孙秀岩. 一种用于半导体晶圆清洗过程中的清洗液组合物: CN115232680A [P]. 2022–10–25.
- [13] 刘立拓, 王春龙, 余晓娅, 等. 硅片表面纳米颗粒剥离及其成分检测方法研究 [J]. 物理学报, 2020, **69**(16): 181–188.
- [14] 李薇薇. 微电子器件硅衬底表面污染物去除技术的研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
- [15] Shimizu M, Usui H, Suzumura T, et al. Analysis of the deterioration mechanism of Si electrode as a Li-ion battery anode using Raman micro spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(6): 2975–2982.
- [16] Raviv U, Klein J. Fluidity of bound hydration layers [J]. *Science*, 2002, **297**(5586): 1540–1543.
- [17] 于波, 崔逸飞, 伍根生, 等. 双咪唑阳离子结构离子液体的高温摩擦学性能研究 [J]. 摩擦学报, 2018, **38**(5): 595–600.
- [18] 蔡颖莹, 肖香珍. 单分散 SiO_2 胶体粒子的 Zeta 电位研究 [J]. 河南机电高等专科学校学报, 2015, **23**(2): 24–27.
- [19] 芦贻春, 李再耕. pH 值对硅溶胶凝胶化过程的影响 [J]. 耐火材料, 1995, **29**(6): 326–328.