

# 第一章 前言

## 1.1 研究背景

微影製程(Lithography)是許多高精密科技產業所共通的製程，其目的是將設計於光罩上的電路圖案，精確的轉印到晶圓的光阻劑上。由於微影製程是決定製程線寬的關鍵步驟，可說是產品世代演進的靈魂技術。微影製程主要包括光阻塗佈、曝光、顯影、去光阻等程序，在超精微元件製程中，微影製程是有機污染的最大量引進程序，其中光阻劑在經過曝光，顯影，蝕刻之後，必須被完全的去掉洗淨，以確保後續製程的潔淨度，因此光阻去除(Photoresist stripping)即是扮演清除此污染以確保後續製程潔淨度的關鍵步驟，而光阻去除程序的品質也就攸關整體製程的品質與良率。

目前在半導體濕式清洗製程中，主要是希望藉由化學藥品與清洗設備，清除來自周遭環境所附著在晶圓表面的污染，其中包含了有機物、細微顆粒和重金屬，以及控制晶圓表面的薄氧化膜，達到半導體元件的要求與可靠度。而污染的來源，不外乎是設備本身材料的產生、作業人員自身與動作的影響、化學材料或製程藥劑的殘留，以及製程反應產生物的結果。

光阻去除主要是採用高溫硫酸與過氧化氫混和(SPM)程序進行，將晶圓浸泡在特定比例混和的硫酸與過氧化氫中，以 120~150°C 的溫度浸泡 10~15 分鐘，藉以用來氧化光阻。SPM 程序中必須使用大量的藥劑，且因為硫酸容易沾黏在晶圓片上，需要使用大量的超純水清洗表面，是一個耗成本且不環保的製程，因此有必要發展新式的去光阻技術。

同時兼顧製程效率、環境保護與生產成本是未來高科技產業技術發展的重要趨勢。在考量國內工業供水不足且不穩定，水資源缺乏的狀況下，新竹科學園區管理局對於園區內廠商已開始執行用水總量管

制，並且要求 85% 的製程水回收率，因此國內業者對於省水製程與設備的需求更甚於國外。有鑑於臭氧具備潔淨與高製程效率的特性，反應後的產物大部分是  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  或是簡單的有機分子，對環境衝擊較小。加上臭氧清洗程序有效去除有機、金屬和微粒污染，取代傳統清洗法的硫酸、鹽酸、雙氧水等藥劑，使得臭氧水清洗技術製程成為一個高效率、省成本，並且對環境友善的技術，符合現代高科技產業未來的發展訴求，具有良好的市場發展潛力。

## 1.2 研究目的

本研究的目的是希望藉由臭氧氣泡來去除晶圓表面的光阻，並與傳統的SPM法比較去除效率，評估此新式方法去光阻的可行性。研究範疇包含：

1. 探討氣泡式臭氧去除晶圓表面光阻劑之效率
2. 找出去除光阻的最佳反應參數
3. 討論臭氧氣泡去光阻可能機制
4. 反應後廢水之處理與排放問題之評估

利用臭氧的強氧化能力分解光阻，且分解後產生水、二氧化碳和小分子結構，不僅減少管末廢液的處理，且不須要大量沖洗，大幅度減少超純水的使用。另外，沒有其他藥劑的添加，也沒有後續廢液處理的問題。如果臭氧氣泡可以有效取代SPM法，將是較經濟且環境友善的製程。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 積體電路製程簡介

#### 2.1.1 微影製程

半導體製程中有許多的步驟，其中最重要的部分之一，就是微影製程。此製程主要目的是將設計的電路圖案，經由光罩的投射，準確的在光阻上顯相出來，並且經過多項步驟，將電路圖案蝕刻在晶圓上。微影製程主要有以下列幾個步驟(圖 2-1)：

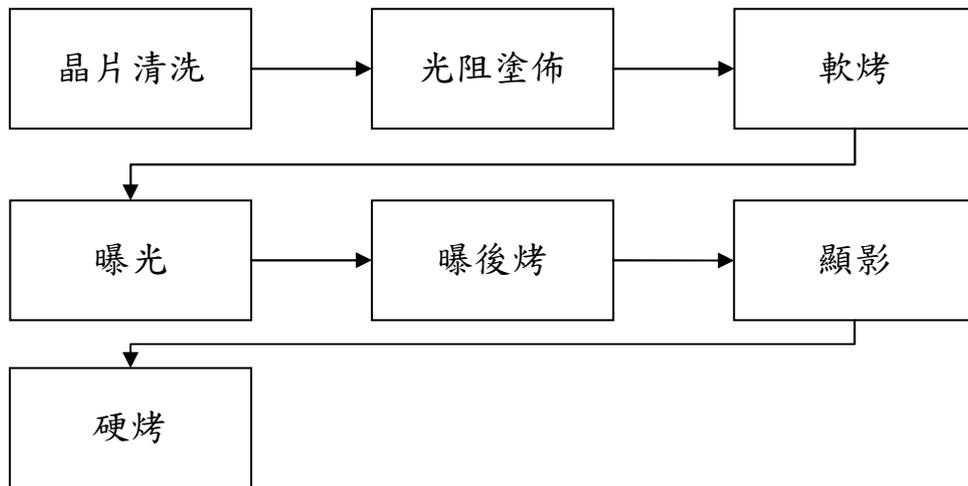


圖 2-1：微影製程步驟流程圖

在整個微影製程當中首先要清潔晶圓，其目的在於將晶圓表面的有機物以及金屬雜質去除，以確保光阻劑在塗佈及後來的曝光、蝕刻等程序得以順利進行。經過處理的晶圓在要塗佈光阻之前，表面常覆蓋一層水分子，並且在晶圓表面形成親水性的矽醇基 (Si-OH)。由於光阻劑是一種高分子有機聚合物，本身屬於疏水性質，在光阻塗佈過程中由於極性的不同，造成附著力不夠，因此常利用 HMDS (hexamethyldisilazane) 蒸鍍在晶圓表面，藉以改變晶圓表面的極性

(圖:2-2)。經過蒸鍍的晶圓表面，由親水性變成疏水性 (Si-CH<sub>3</sub>)，增加了與光阻劑的附著力，再利用旋轉塗佈的方式，藉由離心力將光阻劑均勻的塗佈在 wafer 上。

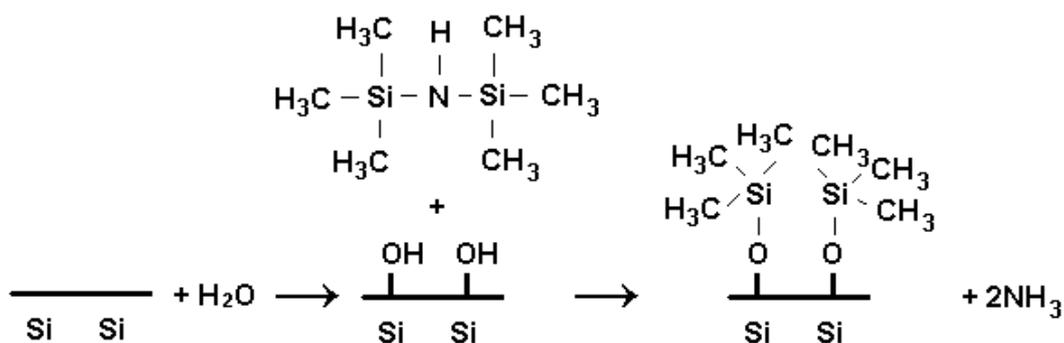


圖 2-2：HMDS 與表面作用之化學機制

塗佈完成的晶圓，光阻內尚含有許多未完全揮發的溶劑，利用軟烤將殘留的溶劑去除，可增加光阻劑對於晶圓表面的附著力，而且當光阻內溶劑含量過多時，顯影的速度會加快，將會造成線寬控制上的難度。

晶圓經過軟烤過後，接下來則進行曝光，目的是將所需要的電路圖案呈現在晶圓表面的光阻上。曝光的方式有許多種：接觸式、鄰近式、投射式以及較新的電子光束式。除了電子光束式不需要光罩之外，其餘的皆需要使用光罩並且照射光源進行曝光。使用的光源除了常見的紫外光(350-450 nm)、深紫外光(240 nm)之外，由於線寬不斷的縮小，因此因應而生的 KrF (248 nm)、ArF (193 nm)也不斷的在研發使用中。

曝光完成後，需經過一個曝後烤的程序。曝後烤的主要功能有二：

(1) 消除駐波效應：

駐波效應是指入射光與反射光所產生的干涉效應，會使光阻在不同厚度所接受的曝光量不一致，顯影後將會造成阻劑呈現擺動狀 (swing)，而非垂直。曝後烤可以利用熱能使光阻內感光的化合物產生熱擴散，使得縱向分佈較為平均，減少駐波效應的影響，提升解析度。

(2) 進行光酸放大反應與擴散反應：

化學放大型光阻經過曝光後，所產生的質子酸( $H^+$ )需經曝後烤提供光酸催化以及擴散作用的活化能，因此曝後烤的溫度與時間，對於化學放大型光阻的感光度與解析度有重大的影響。

光阻曝光後改變了原有的化學鍵結，使得照光區與非照光區在顯影液中，溶解速度有很大的差異。在正(型)光阻中，照射區發生斷鍵反應，容易溶解在顯影液中。負(型)光阻則剛好相反，因為照光區發生交連狀或高分子化，反而是非照光區較易溶解在顯影液中。最後再經過一道硬烤的程序，目的是希望清除殘留的顯影液以及清洗液，並且使光阻劑中的聚合物結構更加緊密，增加光阻劑與 wafer 表面的附著力，並且增加平坦度。

### 2.1.2 清洗技術介紹

晶圓製程的每個步驟，包含蝕刻、氧化、沈積、去光阻、化學機械研磨，都是造成晶圓表面污染的來源，清洗技術主要的目的就是要清除所有的微量污染，其中包括有機物、金屬、微粒子，並且控制晶圓表面形成的薄膜氧化層，維持表面潔淨，增加元件良率。

目前最主要的清洗技術為 RCA 清洗法，是由美商 RCA 公司所發展之矽晶圓清洗技術，於 1965 年應用於 RCA 元件製作上，並於 1970

年發表其清洗過程。因為效果卓越，可以有效去除晶圓上微粒、有機物及金屬離子污染，被稱為標準清洗程序(圖 2-3)。

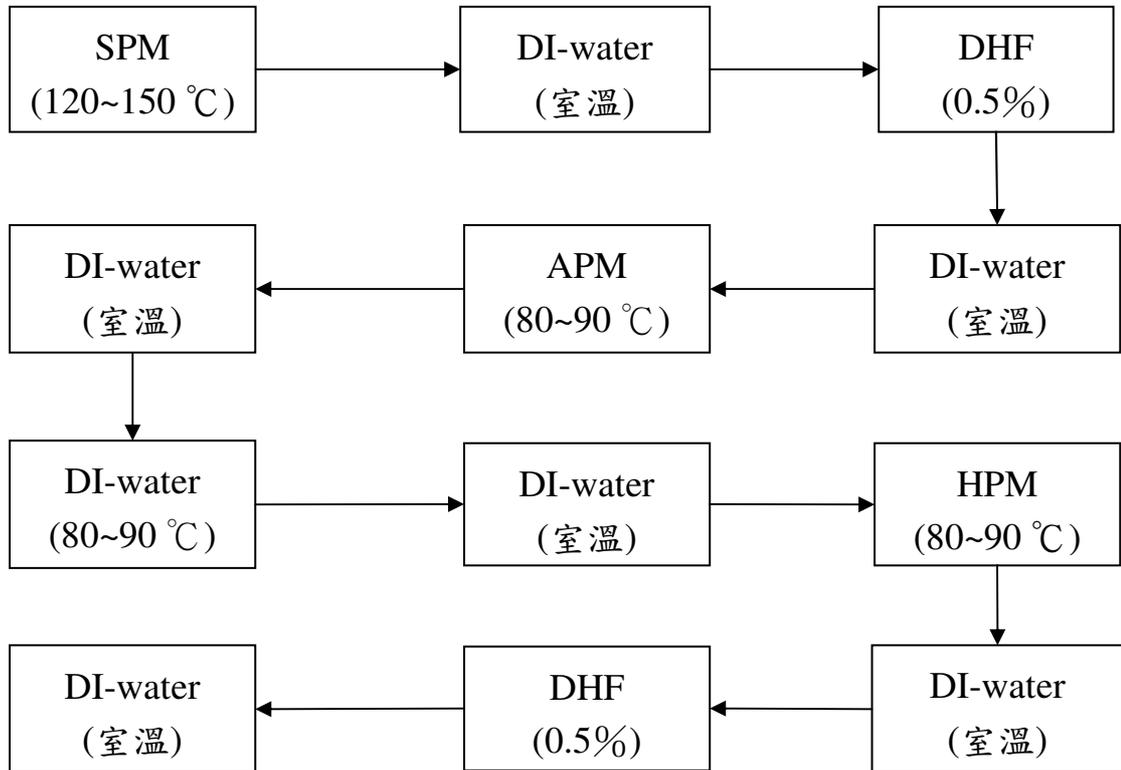


圖 2-3：傳統 RCA 清洗流程圖

在 RCA 清洗技術裡，有幾項主要的方法，其主要內容如表 2-1。可以發現 RCA 清洗技術必須使用大量的化學藥品，以及純水做沖洗，以現今半導體廠的規模看來，已不再是那麼適用。所以新式的清洗法需簡化傳統 RCA 清洗的步驟，達到化學減量以及減少用水的目標，並且要有一樣甚至是更好的清洗效果。

表 2-1：主要清洗法比較

名稱	化學藥劑	操作溫度	清除的目標物
SPM	$H_2SO_4 + H_2O_2$ (4 : 1)	120~150 °C	有機物
DHF	HF (5%)	室溫	原生氧化層
APM (SC 1)	$NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ (1 : 1 : 5)	80~90 °C	微粒
HPM (SC 2)	$HCl + H_2O_2 + H_2O$ (1 : 1 : 6)	80~90 °C	金屬離子

### 2.1.3 去光阻製程介紹

現行製程中所採用的光阻去除方式包括濕式、乾式及有機溶劑清洗法，但是這些方式在實廠運用上有以下的問題：

- (1) 濕式製程，也就是 SPM 製程是目前最常用的去光阻方式，但是 SPM 溶液中的  $H_2O_2$  在長時間高溫下會分解為  $H_2O$  和  $O_2$ ，導致硫酸濃度變化而影響製程品質，另外硫酸的黏滯性極大，為了不讓硫酸沾黏於晶圓表面而影響良率，在 SPM 製程後，需使用大量超純水清洗表面。
- (2) 乾式製程，在高壓的氧電漿(Oxygen plasma)撞擊下，容易傷害到晶圓表面，而且光阻可能會產生不易分解的聚合物殘渣(Polymer residue)，必須使用特殊的溶劑才能去除，且這類溶劑本身也不易分解，因而造成末端管線的製程水無法回收，在廢水處理上產生極

大的困擾。

(3)有機溶劑清洗程序(Organic solvent)，主要是以酚類為主的溶劑來清洗晶圓上的光阻，有機廢液的排放處理是最大的問題(金光祖等，2002)。就目前現行技術中，去光阻的製程有高資源耗用和高污染排放的特性，所以研發新式的光阻清洗製程技術與設備已是國際公認的趨勢。

## 2.2 光阻劑介紹

積體電路的製程技術中，微影製程是重要的階段，因為涉及到線路圖案的移轉，適當的光阻劑才可確保後續製程的可靠性。在現今所使用的光阻中，已經從 G-line(436 nm)、I-line(365 nm)進展到 DUV 光阻(248 nm 或 193 nm)。

光阻劑的有四種基本成分：聚合物、感光劑、溶劑、添加劑。聚合物(polymer)是附著在晶圓表面的有機固態材料，是圖案轉移時的遮蔽層，可以抗蝕刻與離子佈植。聚合物為一複雜的有機複合物，具有鍊狀和環狀結構的碳氫分子，正光阻常用酚甲醛(phenol-formaldehyde)或是酚醛(novolac)樹脂，負光阻普遍是聚異戊二烯(polyisoprene)。感光劑(sensitizer)是一種感光性極強的有機化合物，能夠控制並調整光阻在曝光過程中的光化學反應。溶劑(solvent)是溶解聚合物和感光劑的液體，並使聚合物和感光劑懸浮在光阻中。在旋轉塗佈之前，光阻中約有 75%是溶劑。添加劑可控制並調整光阻在曝光時的光化學反應，達到最佳的微影解析度。

光阻塗佈通常是利用高速旋轉的方式，藉助離心力將光阻均勻旋塗在晶圓表面上。旋轉塗佈的過程中，主要是由 4 個作用力在影響阻劑厚度，分別是：溶劑揮發對光阻的作用力、旋轉時的離心力、光阻黏滯力、光阻與晶圓表面的附著力。其中溶劑揮發對光阻的作用力和

當時環境有關，所以旋塗時須控制溫度、濕度、風速(抽風)等環境因素。光阻厚度與轉速的公式(楊金成等，2001)如下：

$$T \propto \frac{KP^2}{\sqrt{W}}$$

T：光阻厚度

P：光阻中固體含量

W：轉速

K：常數

## 2.3 臭氧的特性

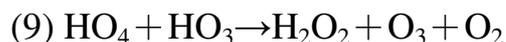
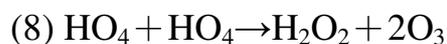
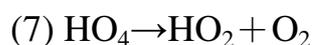
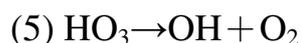
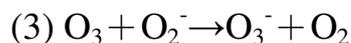
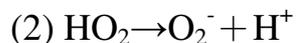
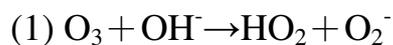
### 2.3.1 臭氧製備

臭氧為氧分子(O<sub>2</sub>)受到高能量衝擊時產生之反應物。氧分子因斷鍵而游離出氧原子(O)並與其餘氧分子結合而形成臭氧。臭氧為不穩定的氣體，具強腐蝕性及強氧化性。

目前臭氧的製造方式包括光化學法及放電法等技術。光化學法一般以低壓汞燈紫外線(uv)製備，當波長介於 175 nm 至 200 nm 時，可將空氣中氧分子解離形成臭氧，多用於製造少量臭氧的應用。放電法(cold corona)是利用一對電極體及介電質，施加 6~18 KV 的高壓電，以電極中間間隙產生的電子來衝擊通過之空氣氧分子，原理類似自然界之電擊現象。另一種技術為電漿法(cold plasma)，利用含鈍氣之玻璃真空管(鈍氣為電極體，玻璃為介電質) 在高能量下產生的電子衝擊而製造臭氧(鄧宗禹等，2001)。

### 2.3.2 臭氧的反應機制

1. 臭氧在水中的分解反應(Langlais et al., 1991)：



由方程式(1)中可以知道，臭氧溶於水後會與水中的氫氧根離子作用而分離，使臭氧在水中的濃度降低，這也是臭氧在鹼性環境中溶解度較低的原因。在  $\text{O}_2^-$  產生後，經由方程式(3)至(7)的反應產生  $\text{HO}_2$ ， $\text{HO}_2$  再由方程式(2)的反應再生  $\text{O}_2^-$ ，因此(2)至(7)的連鎖反應使得水中的臭氧分子持續被破壞，臭氧濃度隨著時間的增加而降低。

2. 臭氧與光阻的反應(Nelson and Carter, 1999)：

臭氧在水中，除了靠自身的氧化力分解光阻外，同時會因為上述的分解反應，藉由方程式(5)產生具有氧化力的 OH 自由基，再間接利用 OH 自由基來分解光阻。方程式：

直接反應：



間接反應：



圖 2-4 是臭氧反應的示意圖。其中 M 代表反應物(光阻劑)，I 代表自由基起始物( initiator)，R·代表衍生的自由基。在純水中，OH<sup>-</sup>為自由機的起始物，也就是圖示中的 I，與臭氧反應後，形成自由基 OH (圖示中的 R·)，而自由基再與光阻反應，完成間接反應。而當自由基經由某種起始物(如：Al) 而產生時，會先破壞臭氧降低臭氧濃度，因而大幅減低光阻劑的去除效率，解決此問題的方法之一為添加自由基清除劑 S(radical scavenger)如：HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，以保持臭氧濃度及光阻的去除效率。

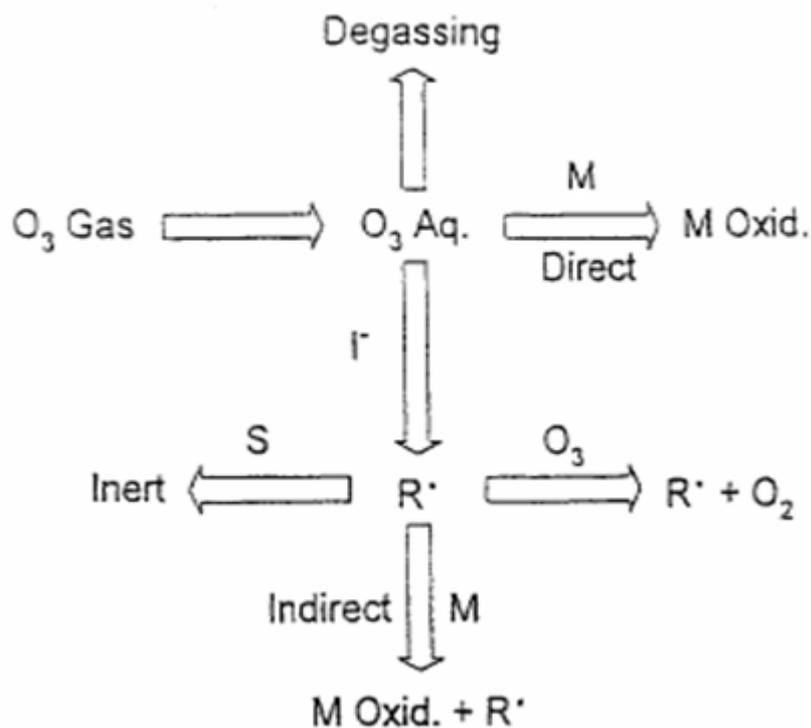


圖 2-4：臭氧反應途徑示意圖(Nelson, 1999)

## 2.4 利用臭氧去光阻技術回顧

臭氧水(DI-O<sub>3</sub>)技術近年來引起極大的注意及研究，相關技術包含了光阻劑去除、晶圓表面清洗與介面氧化層控制(Cornelissen et al., 1999)等運用。臭氧水技術之所以被認為是一個很好的新式清洗技術，是因為具備有以下優點：(1)高潔淨度：臭氧水在製程裡直接製造後使用，沒有儲存運送過程時的污染問題，符合了高標準潔淨度的要求。(2)高效率：O<sub>3</sub>的氧化力強，製程效率高，且在表面處理時，不會傷害表面。(3)節省成本：O<sub>3</sub>可以將光阻劑或其他有機物質氧化成CO<sub>2</sub>和R-COOH等簡單分子，這些反應物可用較簡單的程序去除，大大的減少電能和超純水的用量。另外，減少其他化學藥品的使用，也降低管末處理的費用。(4)低污染：因為取代了SPM製程，不需使用硫酸和雙氧水，也避免了廢酸排放與處理的問題(金光祖等，2002)。因此，臭氧技術被認為是具有市場發展潛力的技術。

由於臭氧本身是一種難溶於水的氣體，因此臭氧水是一種不穩定的氣液共存系統。影響溶解度的因素包括溫度、壓力、O<sub>3</sub>氣體濃度、液體流量、氣液接觸方式和時間、pH值等(Kashkoush et al., 1997)。目前各國皆積極的投入臭氧水光阻清洗技術的研發，而目前最待突破的瓶頸是如何產生高濃度的臭氧水、如何提升臭氧水與晶圓表面的擴散效率，以及針對不同材質表面特性，開發出最佳的洗淨配方和最合適的操作參數。

Nelson(1999)利用高壓低溫先製備高濃度的臭氧水，再利用兩個不同的噴頭分別以噴霧的方式噴灑高濃度臭氧水與高溫(95°C)的超純水在晶圓上。結果證實，利用此種方式可以同時達到臭氧高濃度與高溫作用的目的，可以提升光阻的去除率，在兩種不同的I-line光阻中，皆有超過1200 nm/min的去除率，在另外兩種DUV光阻中，去除率亦達到400 nm/min以上。

Abe等(2003)日本學者，利用氣態O<sub>3</sub>與水蒸氣混合後，進行去光

阻的實驗。利用此方式，同樣可達到高臭氧濃度(9 wt%)與高溫(80°C)的目的，結果顯示在 I-line 光阻的去除率 > 1000 nm/min，而在 KrF 光阻的去除率也有超過 200 nm/min。

Nelson(1999)在另一篇文獻中討論到有關光阻與臭氧反應的機制。經過計算後，該實驗反應中的活化能為 0.17-eV，低於打斷光阻劑中化學鍵結所需的活化能約 1-eV，證實光阻去除是以間接反應為主，而不是直接反應。

陳志偉(2003)在他的論文中提到，因為水與晶圓表面摩擦力的關係，接近表面的流體流速較低，所以臭氧量較少，這個部分稱為邊界層(boundary layer)，而邊界層外的臭氧經由擴散到達晶圓表面的擴散速度是影響光阻去除率的重要因素。他利用增加流體流速和旋轉晶圓兩種方法，藉由提高流體與晶圓表面的相對速度來縮小邊界層的厚度。結果顯示提高臭氧水的流速，對於去除效率並無明顯的改善，相反的以 60 rpm 的轉速旋轉晶圓，去除率有明顯的提升。可見提高流速並無法有效的縮少邊界層的厚度。另外，如果在垂直晶圓表面提供超音波震盪器，則可以提供臭氧分子在擴散方向的能量，提高擴散的速度，去除率亦有大幅的增加。

Kashkoush(1997)等人，在比較過其他清洗技術與臭氧水清洗技術後發現，臭氧水清洗技術在金屬污染的部分佔有優勢，在微粒的增加量上並無明顯的差異，而在光阻的去除率上表現也不比傳統技術差，甚至更好，所以臭氧水清洗技術是可繼續發展的新製程。

利用臭氧去光阻的技術在美國與日本皆有多項專利，其中日本專利大多與美國重複。在 USPTO(United States Patent and Trademark Office)的資料庫中，有 20 項專利與臭氧清洗技術有關，以下將簡介各個專利的內容與技術重點：

專利編號 US 6558477 B1、US 6622738 B2：將基質(矽晶圓片)浸泡在含有溶劑的反應槽內，再注入臭氧氣體，同時旋轉基質，達到去

除有機物之目的。

專利編號 US 6517999B1、US 6715944B2：在密閉系統中，晶圓浸泡在 DI water、硫酸、鹽酸、氨水的混合液中，再與臭氧混合並搭配超音波震盪。

專利編號 US 6497768 B2、US 6591845 B1、US 6273108、US 6267125 B1、US6869487 B1：利用高速旋轉來達到壓縮邊界層的目的。

專利編號 US 6383724 B1、US 6080531：將 DI-water、O<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的混合液噴灑在基材表面上，達到去除有機物之目的。而此專利特別適合用來移除表面含有金屬層之光阻。

專利編號 US 6817368、US6869499：同時使用臭氧氣體和溶劑蒸氣來去除晶圓表面之光阻。

專利編號 US 6790783：將溶劑與臭氧氣體經過一個高溫裝置，使反應物濃縮與蒸氣化，然後直接注入含有基材的反應槽內。

專利編號 US 6818563 B2：用臭氧水直接噴灑在晶圓片上。

專利編號 US 6559064：將低溫高濃度的臭氧水直接注入反應槽中與高溫的晶圓接觸，使臭氧水溫度瞬間增加，增加反應速率。

專利編號 US 6551409：將基材浸泡在高溫溶劑內，再將臭氧通入溶劑內，產生臭氧與溶劑的混合蒸氣來達到有機物去除之目的。

專利編號 US 5709754：在密閉的反應槽內注入臭氧氣體，同時利用 UV laser beam 與 UV lamps 使基材產生高溫與氧化反應。

專利編號 US 6871656：在壓力反應槽內同時加入超臨界 CO<sub>2</sub> 與臭氧。

專利編號 US 6848455：晶圓浸泡在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>OH、HCl、HF、O<sub>3</sub> 的混合液中，再搭配紫外光以及超音波震盪。

## 第三章 實驗材料、設計與方法

### 3.1 實驗設計與方法

本研究內容主要分為 3 個部分。首先是探討氣泡式臭氧去除晶圓表面光阻劑之效率，實驗中利用 8 吋晶圓觀察影響臭氧氣泡去除光阻反應之可能參數，並找出去除光阻的最佳反應參數組合。而光阻劑之移除與否除了利用肉眼觀察外，還必須以光學儀器量測，以確認光阻厚度與光阻去除效率。最後再進行熱脫附分析，以驗證光阻去除後晶圓表面之潔淨度。另一方面由於光阻劑是一巨大分子(polymer)，與臭氧反應後除了會產生二氧化碳跟水分子外，光阻劑也有可能被分解成較小片段的有機物而留在反應槽體內，因此實驗中也就反應槽體內的總有機碳(TOC)濃度變化以及臭氧水濃度變化進行分析比較，作為後續反應後廢水之處理與排放問題之評估參考。

#### 3.1.1 臭氧氣泡去光阻實驗

##### 3.1.1.1 光阻塗佈程序

本實驗中所使用的光阻劑是深紫外線(DUV)的正型光阻，在進行光阻去除實驗前，先使用旋轉塗佈機台(spin coater)將光阻均勻塗佈在晶圓上，光阻塗佈均勻與否影響著後續光阻去除速率(stripping rate)的計算結果，因此如何讓光阻塗佈均勻是非常重要的步驟。表 3.1 是旋轉塗佈機台的設定參數，塗佈完後 DUV 光阻厚度約 5600 Å。

塗佈時先用氮氣槍吹拂晶圓表面 30 sec，去除晶圓表面上可能的微粒後，將晶圓片放入旋塗機的旋轉平台上，抽真空讓平台吸住晶圓片，避免旋轉時晶圓滑落，倒入光阻約 5 ml 後開始旋塗。旋塗完後取出晶圓，在 120 °C 下軟烤 3 min，去除旋塗後殘餘的溶劑，增加光阻與晶圓表面的附著力。

本研究另外取得新竹科學園區某半導體廠目前正在使用的 I-line 光阻，進行去光阻實驗，藉以比較不同光阻的去除效率，也可知道臭氧氣泡清洗技術在實廠運用的可行性，而某廠的 I-line 光阻經過旋轉塗佈厚度約為 12000 Å。

表 3-1：光阻旋塗設定的參數條件

	轉速	時間
step 1	600 rpm	5 sec
step 2	2000 rpm	25 sec
step 3	1000 rpm	15 sec

註：加速時間 0.5 sec，減速時間 1 sec

### 3.1.1.2 去光阻實驗設計

本實驗設備包含五台臭氧產生器以及一台 8 吋晶圓清洗模組。光阻去除反應實驗是設計在一個不鏽鋼水槽(圖 3.1)內進行，分別將兩片已上光阻的晶圓垂直固定在旋轉架上，且有塗佈光阻的亮面對，在兩片晶圓中間的正下方通入臭氧氣體(250 L/h, 15%)，旋轉架的轉速為 1 rpm。實驗過程中，臭氧曝氣後會以氣泡的形式充滿在兩片晶片之間(圖 3.2)，並藉由臭氧的強氧化力分解光阻，實驗結束後，以超純水沖洗晶圓表面 5 秒，再以 3000 rpm 的轉速旋乾 10 秒。實驗採批次方式，分別針對水位高度以及溫度兩項參數進行研究。水位選擇的是 1 cm、4 cm、7 cm、10 cm，而所謂的水位高度是指實驗中晶圓在水面下的範圍，水溫是室溫。溫度選擇的是 30 °C、50 °C、80 °C，水位是 4 cm，實驗中是將超純水升溫至設定值後，再將晶圓固定在旋轉架上，避免光阻在長時間溫度的不同而產生差異。

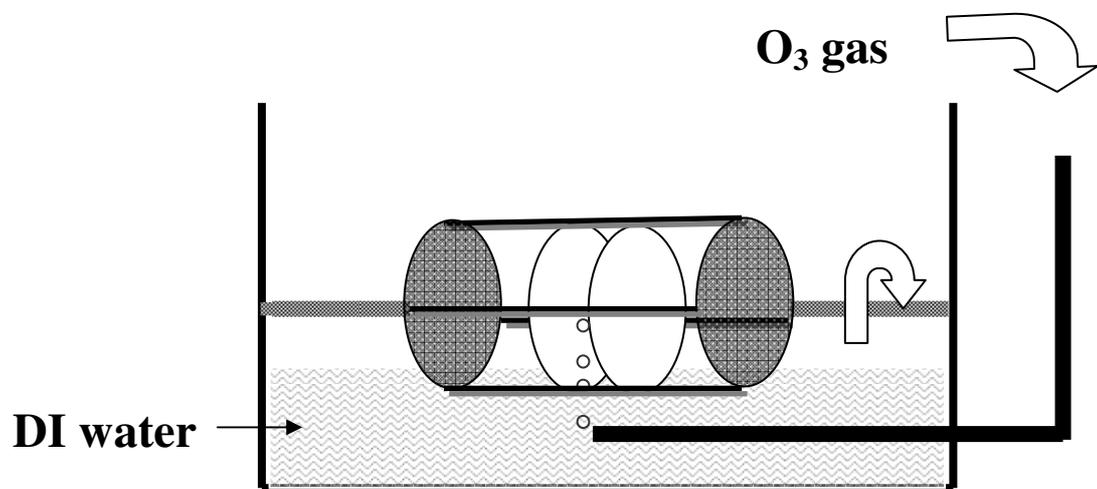


圖 3.1：反應槽示意圖

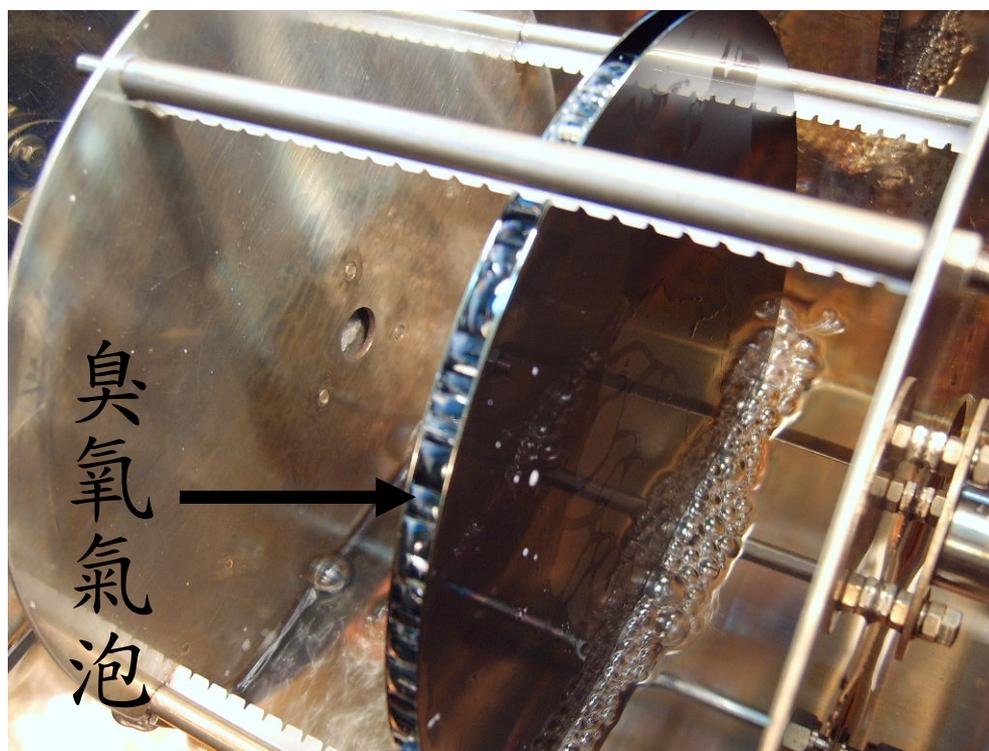


圖 3-2：臭氧氣泡

### 3.1.2 光阻去除效率與潔淨度驗證

#### 3.1.2.1 光阻厚度量測

光阻塗佈完成後，在開始進行去光阻前，必須先量測晶圓上的光阻厚度，一方面可以知道塗佈均勻與否，另一方面可得知光阻的平均厚度，作為後續計算光阻移除速率(stripping rate)時的依據。當晶圓經過臭氧氣泡清洗後，再量測一次厚度，比較清洗前後差異，計算去除速率。在量測位置決定上，因為考慮到量測點數需均勻分佈才具有代表性，另外要考慮量測量儀器(光學薄膜測厚儀，nanospec)從某一點到下一點時位置移動的方便性與準確性，因此設計量測點從晶圓中心開始，採平行與垂直線條方式進行量測，量測點位置為每一點彼此距離 3 公分，最外圍的 4 個點(34、35、36、37)則分別與最外一圈兩點間直線垂直距離為 1.5 公分，如此的分佈共有 37 點的量測點(圖 3-4)。

由於晶圓上不同位置的光阻去除速率有所不同，所以在數據整理時，將 37 個量測點以各點與圓心的距離劃分為 7 個群組(表 3-2)，藉以分析距離圓心位置與去除速率之間的關係。

Nanospec 量測時，使用濾光片 R-60(紅色)，折射率設定為 1.629。操作流程如圖 3-3。

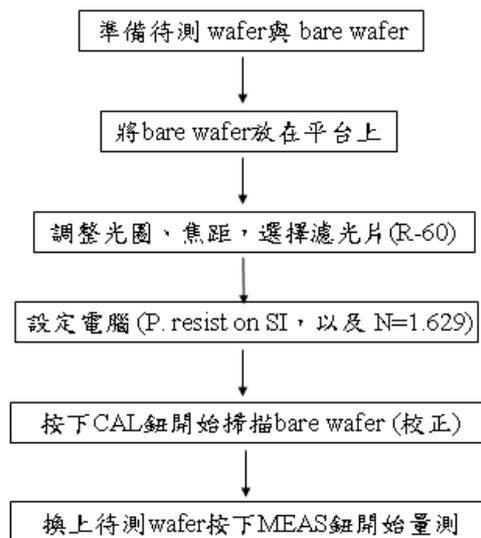


圖 3-3：光學薄膜測厚儀(nanospec)操作流程圖

表 3-2：37 量測點分類表

與圓心距離 (cm)	量測點編號
0	1
2.12	2、3、4、5
4.74	6、7、9、10、12、13、15、16
6.36	8、11、14、17
7.65	19、20、23、24、27、28、31、32
8.75	18、21、22、25、26、29、30、33
9	34、35、36、37

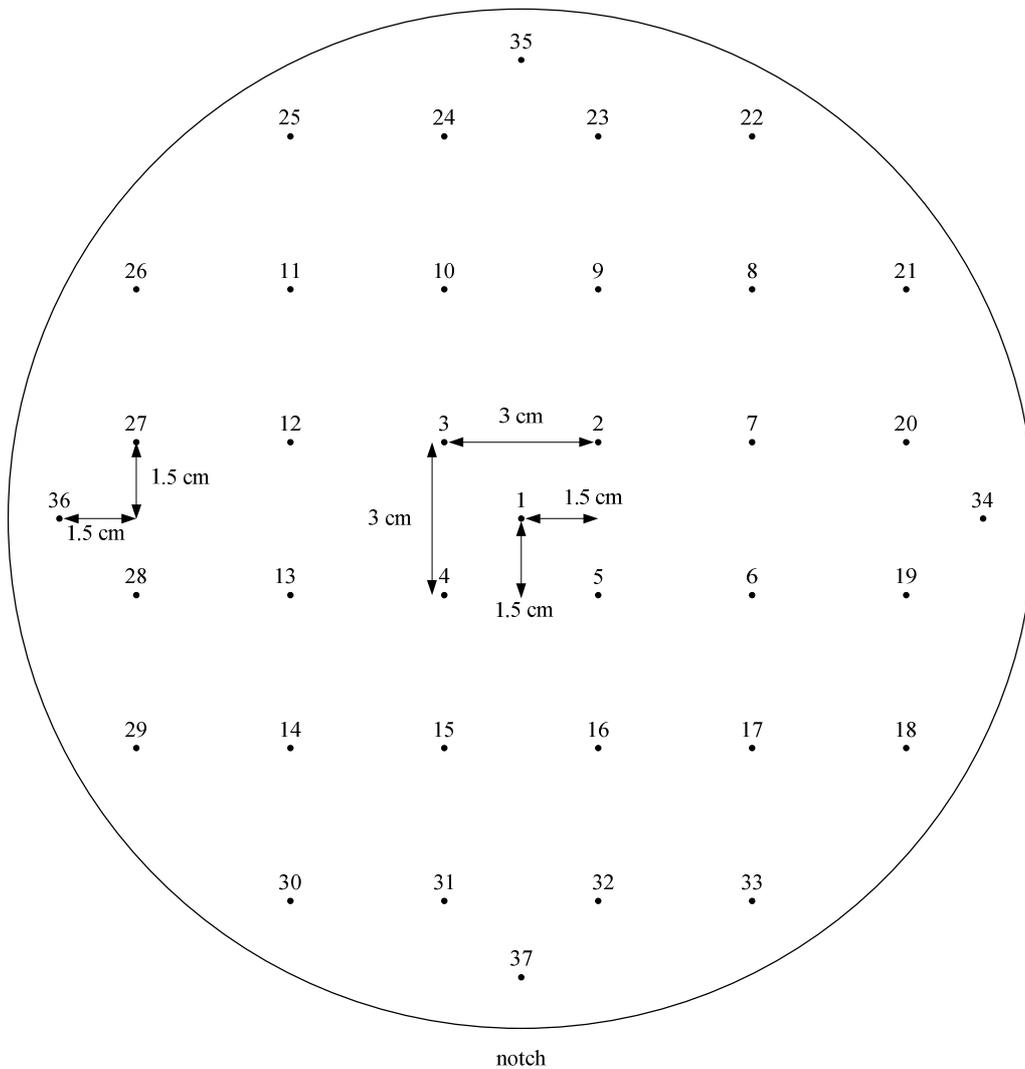


圖 3-4：37 量測點位置圖

### 3.1.2.2 有機物殘留分析實驗

有機物殘留分析實驗的目的是要判斷臭氧氣泡去光阻的方式，最後的結果是否可以達到傳統製程 SPM 法的標準。藉由分析的結果，可以知道經由臭氧氣泡方式去光阻與 SPM 法之間兩者晶圓表面上有機物質含量的差異。本研究利用熱脫附常壓游離質譜儀(TDS-APIMS)來分析有機物的殘留，由於光阻劑內部的成分難以判別，無法藉由光阻成分的結構式來判別斷鍵的可能位置，以及斷鍵後所形成較小分子的分子量，所以在 TDS 的分析上產生困難。因此，選擇以快速升溫的方式，將 TDS 的溫度升到最高，此時多數的有機物將會被氧化成 CO<sub>2</sub>，藉由觀察分子量 44 的 CO<sub>2</sub>，來代表有機物整體脫附的情形。實驗選擇的升溫條件是以 20 °C/min 的速度升溫，最高溫度 800 °C，最高溫度時維持 10 分鐘。實驗中比較 4 種不同條件下晶圓表面的脫附情形，先前處理分別為：

- (1) 水位 4 cm，以臭氧氣泡方式清洗 9 min，光阻平均殘留厚度約 250 Å。
- (2) 水位 4 cm，以臭氧氣泡方式清洗 12 min，目測已無光阻殘留，37 量測點厚度均小於 50 Å。
- (3) 上完 DUV 光阻後，利用 SPM 法將光阻去除。
- (4) 全新的晶圓，經過 SPM 法。

### 3.1.3 反應槽內總有機碳含量分析

#### 3.1.3.1 反應槽內水中臭氧濃度分析

臭氧氣泡清洗方式中，因為臭氧氣體持續曝氣，必然會有部分臭氧溶解在超純水中。在水中有機物含量分析時，因為水中的臭氧會與有機物持續反應，所以在取水樣後需先將水中臭氧移除避免水中有機物與溶解的臭氧反應，使結果產生誤差。而瞭解水中臭氧的濃度，將有助於之後總有機碳分析實驗的進行。分析方式是利用一組液相臭氧

濃度分析儀(Model 3660, orbisphere), 以 350 ml/min 的流速將水槽內的超純水抽出, 經過感應器後, 可以得知水中臭氧濃度。

### 3.1.3.2 反應槽內水中總有機碳(TOC)濃度分析

在臭氧氣泡去光阻的實驗中, 部分光阻會因鍵結被打斷而形成較小分子的有機物溶解在水中, 本研究利用總有機碳分析儀(A-2000, Anatel)來量測水中總有機碳的含量, 用來瞭解水中有機物質的多寡, 也可知道臭氧對水中有機物質的影響。分析方式是在去光阻實驗結束後, 取得反應槽底部位置水樣 100 ml, 加入 0.625 M 的硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 溶液 0.05 ml, 去除溶解在水中的臭氧後, 再以分析儀測定總有機碳濃度。

## 3.2 實驗材料

### 3.2.1 八吋矽晶圓片

本實驗中所使用的晶片是由矽鐳電子有限公司所提供的八吋矽晶圓片, 詳細資料如下:

產品名稱: polished wafer

直徑: 199.97~200.05 mm

參雜物: 硼(B)

類型: P 型

晶相取向:  $100 \pm 1$  deg.

電阻率: 8.10~55.95 ohm · cm

厚度: 717~738  $\mu\text{m}$

### 3.2.2 光阻劑

本實驗中所使用的光阻劑是 DUV 的正型光阻，曝光波長是 248  $\mu\text{m}$ ，詳細資料如下：

光阻名稱：GKR-5303 Pa · s

製造商：FUJIFILM ARCH

代理商：普城企業

主要成分：propylene glycol monomethylether acetate (PGMEA)

83~93%

Derivatized polystyrene resin 9~15%

Photoacid generator 0.2~0.6%

外觀：透明無(淡黃)色

沸點：146 °C

比重：1.0~1.6 g/ml

蒸汽壓：3.8 mmHg at 20 °C

水溶性：微溶

閃火點：47.7 °C (開杯)

為了瞭解光阻內的確實成分，將上完光阻的晶圓破片後用 GC-MS 分析。圖：3-5 為 GC-MS 的分析圖譜(分析條件：Initial temp 40 °C for 5 min；ramp 10 °C/min to 280 °C，hold 1 min；Inj.=0 °C，Volume=0  $\mu\text{L}$ ；Split=0:1；Carrier Gas=He；Solvent Delay=2.50 min；Transfer Temp=240 °C；Source Temp=200 °C；Scan 40 to 400 Da；Column 30.0 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$ )，經結果顯示，圖譜上共有 5 個主要物種，詳細資料如表 3-3 所列。其中，第一項為 PGMEA，是光阻的溶劑；第二項與第三項是光阻內的聚合物，第四項和第五項是光酸產生劑或光酸捕捉劑。

雖然 GC-MS 分析出光阻的可能組成，但除了 18.895 分鐘的可性

度較高以外，其餘四項可信度都不足，尤其 18.163 分鐘的物種誤判的可能性極高。

表 3-3：DUV 光阻內可能所包含的成分

時間(min)	分子式	CAS number	可信度(%)
6.499	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	108-65-6	45.4
12.223	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	4442-79-9	56.1
12.863	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	123-07-9	65.0
18.163	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	6630-01-9	6.9
18.895	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S	139-66-2	93.3

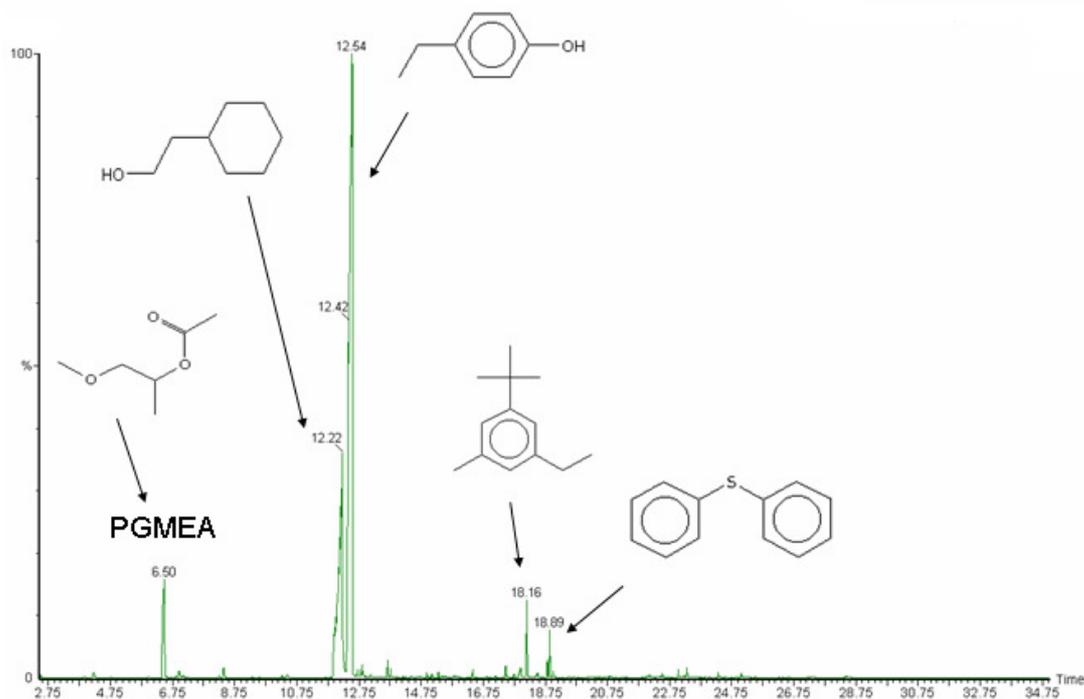


圖 3-5：晶圓表面光阻 GC-MS 分析圖譜



### 3.3 實驗儀器

#### 3.3.1 臭氧氣泡清洗設備模組

臭氧氣泡清洗設備模組委託群錄自動化工業股份有限公司製造，包含一個 316 的不銹鋼清洗槽(圖 3-6)，內有一個可以旋轉和放置 25 片晶圓的固定架，旋轉馬達、進出水控制系統，以及一個控制面板。此模組也連接至抽氣系統，以確保實驗操作過程中可以將臭氧氣體抽走，以免吸入體內。整個機台設計是將通有臭氧氣體的管線導入已有固定量超純水的清洗槽體內，使臭氧氣體從水中產生氣泡，並沿著上有光阻的晶圓表面向上爬升。水槽規格為長 26.5 cm、寬 33 cm、高 30 cm，槽體內部有一個旋轉架，晶圓間距 6 mm，轉速為 1 rpm，出氣孔直徑 1 mm 且與晶圓相距 4 cm。

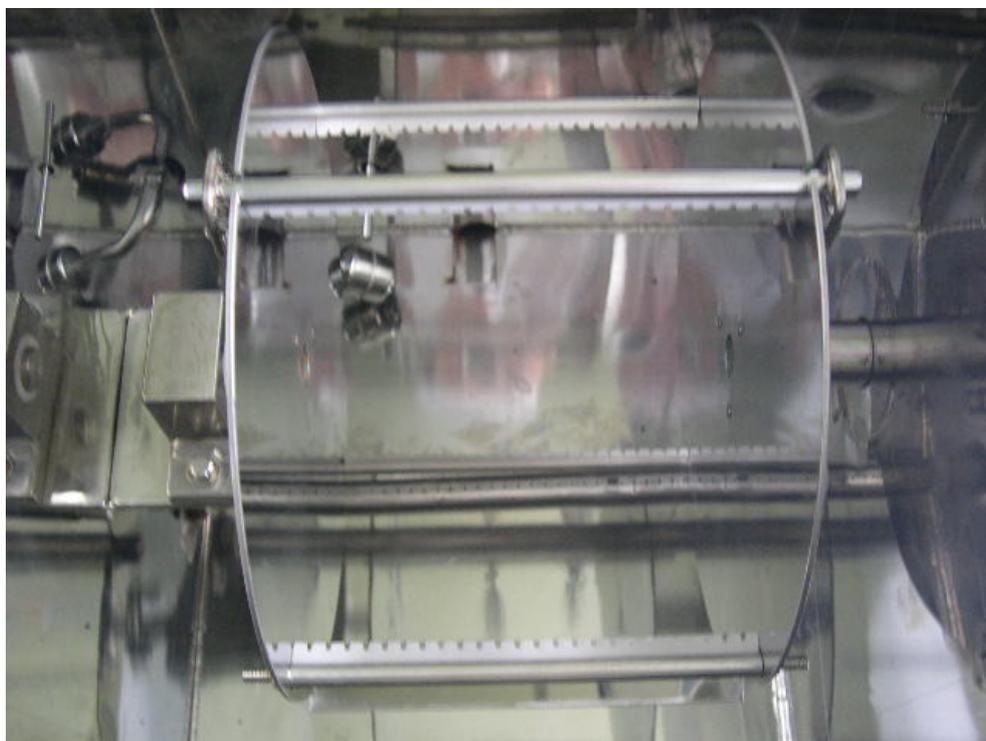


圖 3-6：清洗槽體全貌

### 3.3.2 旋轉塗佈機台 (spin coater)

旋轉塗佈機台是由擎邦國際科技工程股份有限公司製造，其中主要結構包含旋轉平台(圖 3-7)、轉動馬達、真空馬達以及觸碰式操作介面。旋轉平台上有五個固定點，用來固定晶圓。整個平台是在一個黃光的環境下，避免在懸塗的過程光阻劑發生曝光的情形。機台連接抽氣系統，可將光阻劑中揮發出來的溶劑抽出。另外，還有一收集孔，可將多餘光阻導入機台下方收集桶內。

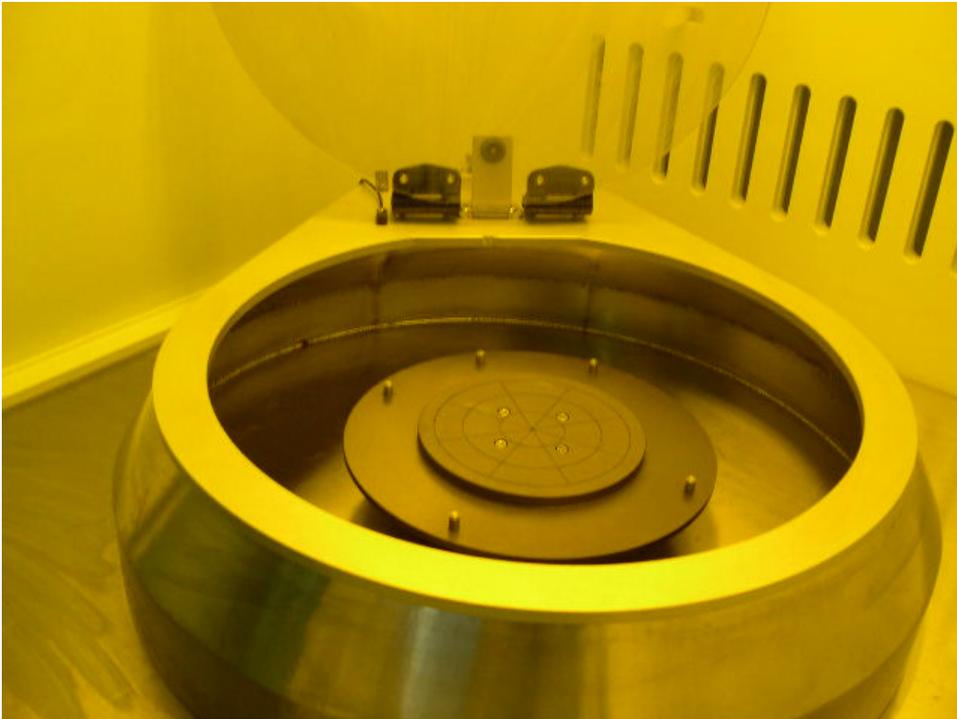


圖 3-7：旋轉塗佈機 (spin coater) 內部之旋轉平台

### 3.3.3 臭氧產生器 (ozone generator)

本研究所使用的臭氧產生器(圖 3-8) 共有 5 台，利用高壓放電的原理，將通入機台內的純氧激發產生臭氧，形成高濃度的臭氧與氧氣的混和氣體，藉由調整電壓的強度以及通入氧氣的流量，可以控制臭氧產生的濃度。產生器的其餘規格如下：

廠牌：Anseror

型號：COM-SC-12

最大產量：30 g O<sub>3</sub>/h

電力需求：2.5A，230V/50Hz

冷卻裝置：(1)冷卻媒介：純水

    最小流量：100 L/h

    最小壓力：500 Pa

    溫度上限：10 °C

(2)冷卻媒介：dry air or N<sub>2</sub>

    最小流量：100 L/h



圖 3-8：臭氧產生器

### 3.3.4 臭氧濃度分析儀(ozone analyzer)

臭氧分析儀是用來分析臭氧氣體濃度，確定臭氧濃度達到實驗要求。分析時只要將臭氧用 PFA 管導入分析儀，即可在分析儀的面板上讀取臭氧濃度。分析儀詳細資料如下：

廠牌：BMT Messtechnik GmbH

型號：BMT 963 C

電力需求：100 ~ 240 VAC，15 VA，50/60 Hz

尺寸：30 cm × 20 cm × 12 cm

分析方式：dual-beam UV photometer

分析範圍：0% ~ 15%

誤差範圍：± 1.5%

氣體流速：0.2 ~ 1.0 L/min

另外，本研究中亦需使用一組臭氧濃度分析儀，包含主機、幫浦和感應器三個部分，目的是用來測量水中臭氧的濃度。使用時將進水管放置待測水樣中，打開幫浦將待測水樣抽出，當水樣經過感應器時，即可在主機部分顯示水中臭氧濃度。詳細資料如下：

廠牌：Orbisphere Laboratories

型號：Model 3660

電力需求：115/230 VAC，50/60 Hz，20 VA

操作條件：-10 ~ 50 °C

分析範圍：5 ppb ~ 50 ppm

誤差範圍：± 1%

最佳流速：350 ml/min

### 3.3.6 光學薄膜測厚儀(nanospec)

光學薄膜測厚儀(圖 3-9)是利用光學原理量測待測膜厚，由於不同材料有不同的折射率，因此可利用分光的原理藉此求得膜厚。量測時不需接觸 wafer 表面，而且可以量測整片晶圓，擁有不需破片的優點。系統規格及型號如下：

廠牌：OLYPMUS

規格：試片尺寸：破片、六或八吋晶片

測試種類：透明膜或半透明膜

偵測極限：50 Å

解析度：5 Å

反射光譜：400 nm~ 800 nm



圖 3-9：光學薄膜測厚儀(nanospec)全貌

### 3.3.7 熱脫附常壓游離質譜儀(TDS-APIMS)

熱脫附常壓游離質譜儀(圖 3-10)具有高靈敏度、快速、同時多元素、低偵測極限、可變溫及直接分析表面污染物等特性，因此在半導體材料分析及製程監控中扮演愈來愈重要的角色。熱脫附常壓游離質譜儀(TDS-APIMS)操作原理是利用不同的溫度下，晶圓表面的有機物會有不同程度的熱脫附行為。將這些熱脫附的有機物經大氣壓游離法進行游離後導入質譜儀中進行分析，可檢測晶圓表面有機物質的含量與分子量。熱脫附系統(thermal desorption system, TDS)可在常壓下操作，藉由通入載流氣體(N<sub>2</sub>)將晶圓表面熱脫附之物種帶進常壓游離質譜儀(atmospheric pressure ionization mass spectrometer, APIMS)中分析，偵測分子量範圍為 10~200。其餘資料如下：

廠牌：Hitachi Tokyo Electronics

規格：試片尺寸：破片、六或八吋晶片

載送氣體：N<sub>2</sub> 或 Ar

加熱範圍：室溫至 800°C

升溫速率：10~100°C (before 500°C)，10~80°C (after 500°C)

游離方式：API (atmospheric pressure ionization method)

靈敏度：S/N=5474 (at 50 ppb O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> carrier gas)

解析度：M/ΔM = 2M

質譜掃瞄範圍：m/z = 3 ~ 400

質譜掃瞄速率：0.5 ~ 8 sec/mas

雜質濃度檢測範圍：ppb ~ ppt

質量篩檢器：四極柱質譜儀(quadrupole mass spectrometer)

真空系統：Buffer chamber (10 Pa)：

(1) TMP：150 L/s

(2) RP：100 L/min

Analysis chamber (10<sup>-5</sup> Pa) :

(1) TMP : 190 L/s

(2) RP : 100 L/min



圖 3-10：熱脫附常壓游離質譜儀(TDS-APIMS)機台全貌

### 3.3.8 總有機碳(total organic carbon)分析儀

TOC 分析儀是利用強氧化劑( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )在紫外光照射下將有機碳氧化成  $\text{CO}_2$  來加以分析，每次分析約水樣需要 10 ml，分析時間約 12 分鐘。測定儀的詳細資料如下：

廠牌：Anatel

型號：A-2000

尺寸：457 mm × 635 mm × 254 mm

電力需求：90 ~240 VAC  $\pm$  10% ， 50/60 Hz

分析範圍：20 ppb ~ 10 ppm

誤差範圍： $\pm$  0.25%

載流氣體：170 ~415 kPa ， 99.98% N<sub>2</sub>

樣品溫度：5 ~ 95 °C

樣品進流流速：60 ~300 ml/min

樣品進流壓力：10 ~ 100 psi

## 第四章 結果與討論

### 4.1 臭氧氣泡去光阻實驗

#### 4.1.1 不同水位下去光阻結果

不同水位下去光阻實驗分別在水位 1、4、7、10 cm 進行，實驗時間為 3 min、6 min、9 min、12 min、15 min，光阻去除的結果分別如圖 4-1 至圖 4-4。由照片中顯示，在不同水位下，水位 4 cm 的去除情況最好，在實驗進行 12 分鐘後肉眼目測已無光阻殘留，經由 nanospec 量測後，37 個量測點厚度均小於 50 Å (原始厚度約 5600 Å)。水位 10 cm 的去除情形最差，即使經過 15 分鐘，目測光阻在中心尚有一個半徑 2 公分的圓形殘留，量測厚度約 2500 Å。造成水位 10 cm 光阻殘留的情形是因為在臭氧曝氣的過程中，晶圓在水面上的部分會形成臭氧氣泡，而臭氧氣體在突破水面時的擾動卻會干擾氣泡，造成中心位置的氣泡不易形成，但外圍的已生成的氣泡卻沒有影響，進而導致中心點位置光阻的殘留。

晶片上水位的高低反映出臭氧氣泡與光阻反應時接觸區域的差異，由照片中明顯發現，晶圓上不同位置的去除速率不盡相同，根據 37 點與圓心的距離，分成七個部分加以分析。當水位 1 cm 時，距離圓心 6.36 公分的位置光阻去除效果最好(圖 4-5)，水位 4 cm 與水位 7 cm 都是在距離圓心位置 2.12 公分處去除效果最佳(圖 4-6、圖 4-7)，而在水位 10 cm 時，除了圓心 2 公分以內的範圍去除情形較差之外，其餘區域的去除效率並無明顯的差異(圖 4-8)。另外，圖 4-13 是利用 SigmaPlot 所畫出的光阻厚度等高圖，由顏色的差異可判斷光阻在前 3 分鐘不同位置的去除情形。水位 1 cm 在距離圓心 6~8 公分處的去除速率最快，水位 4 cm 是在離圓心 1~3 公分的位置，水位 7 cm 也是在 1~3 公分的位置去除速率最快，而水位 10 cm 則是在圓心外 6~10 公分的位置。不同水位下擁有最佳去除速率的位置不一樣，這是因為

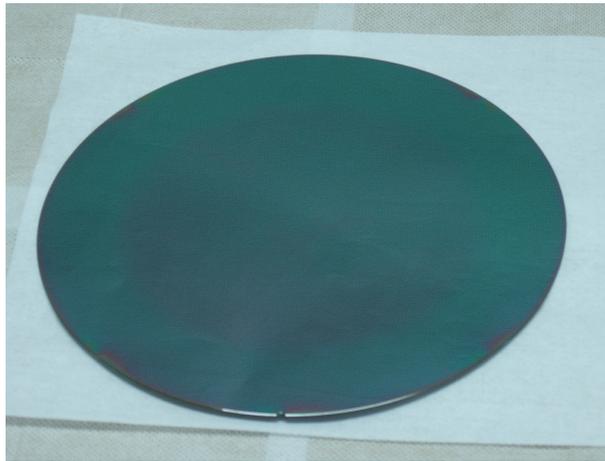
去除率最快的位置是臭氧氣泡形成的地方，因為水位高度的不同，所以臭氧氣泡產生的位置也不同，造成各水位間不同的差異。

在去除速率的分析上，圖 4-9 和圖 4-10 分別是 0~3 min 與 0~6 min 距離於圓心不同位置的平均去除速率，發現在實驗一開始的前 3 分鐘，水位 4 cm 與水位 7 cm 有較佳的去除速率，水位 1 cm 次之，水位 10 cm 最差。而在實驗前 6 分鐘的平均看來，水位 4 cm 有最好的去除速率，其次是水位 1 cm 與水位 7 cm，水位 10 cm 最差。若不考慮各點與圓心的相關位置，直接將 37 點的量測值平均，則整體的去除率如圖 4-11 所示，在水位 4 cm 的情況下，0~3 min 的平均去除率是 425.9 Å/min，0~6 min 的平均是 686.2 Å/min。而在不同水位的情況下，整體的平均厚度變化如圖 4-12。結果中發現 0~6 min 的平均比 0~3 min 的平均高(表 4-1)，可見 3~6 分鐘有更好的去除速率。推測可能的原因是，隨著實驗的進行，反應中自由基的數量增加，可能是光阻反應後所產生。另外，根據 GC-MS 的分析結果，晶圓表面的光阻尚含有溶劑 PGMEA，因為上光阻時有經過軟烤的步驟，所以溶劑應該是存在於光阻較深層位置，形成光阻膜表面較密實，而內部較鬆散的情形，這也可能是去光阻實驗初始去除速率(0~3 min 平均)較低的原因。

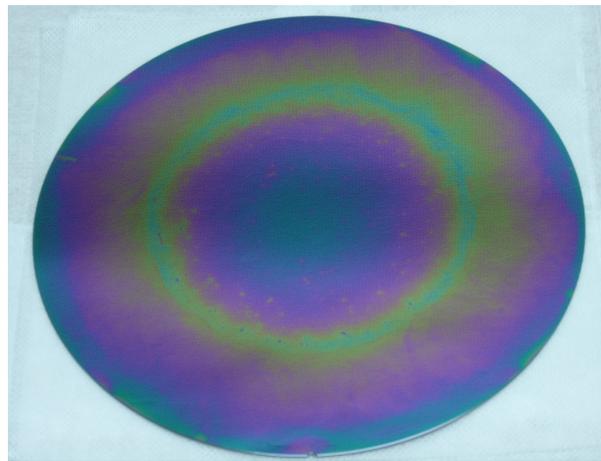
實驗結果顯示，臭氧氣泡方式可以有效的去除光阻。在異相反應系統中，由於反應必需透過氣-液相及液-固相之界面層進行，因此界面層的厚度以及反應界面的更新頻率，成為影響反應速率的關鍵瓶頸。以實驗的情形來看，液-固相(DI-water 與晶圓)接觸的形式為氣泡表面的水膜，與其他技術將晶圓直接浸泡在水中或是將水噴灑在晶圓上比較起來，擁有較小的邊界層(boundary layer)。加上氣泡向上爬升的情形，可以有效的壓縮邊界層，且反應介面也可不停更新，所以臭氧氣泡清洗法可以在室溫且不需添加其他外因(超音波震盪、使用溶劑...)的情況下，有效的移除光阻。

結果顯示水位太高或太低對於光阻去除，並不見得會是最好的。由實驗過程觀察到當水位為 7 公分與 10 公分時，臭氧氣泡雖然可以很快的從水面升上來，沿著晶片表面與光阻反應，但是由於約有 1/3~1/2 的晶片表面區域在實驗過程中一直被水覆蓋著，而雖然臭氧水可以分解有機物，但是浸泡臭氧水方式無法有效壓縮晶片與液相 (DI-water) 之間的邊界層，因此降低去除的效果。當水位為 1 cm 時，雖然大部分的晶片表面都在水面外，但實驗觀察到臭氧氣泡在離開水面後，在兩片晶圓之間形成氣泡時，由於水面下的晶圓空間太少，臭氧氣泡在離開水面後不容易往上爬升，且氣泡爬升的速度減慢，因此光阻的去除速率也就較慢。相較之下，水位在 4 cm 時，臭氧氣泡是可以很快的形成，並沿著晶圓表面快速的往上爬升，充滿 2 片晶圓之間，進而與光阻進行氧化反應而達到光阻去除的目的，也就是實驗中種不同水位比較下，水位 4 cm 擁有最佳的去光阻效果的原因。

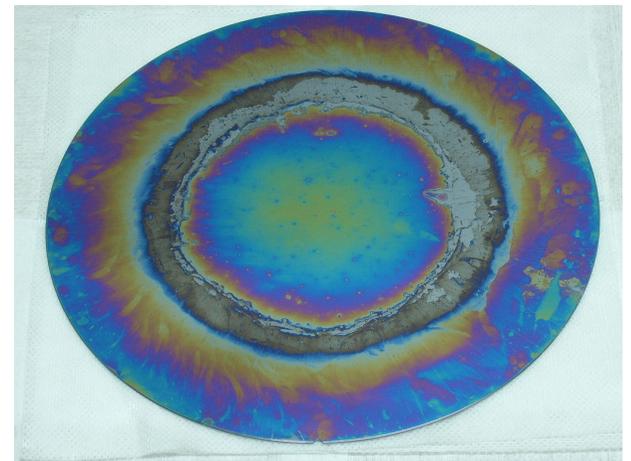
綜合上述，臭氧氣泡方式確實可以有效的去除光阻。水位 4 cm 是臭氧氣泡去光阻的最佳條件，而水位在 10 cm 時的去除率情形最差。



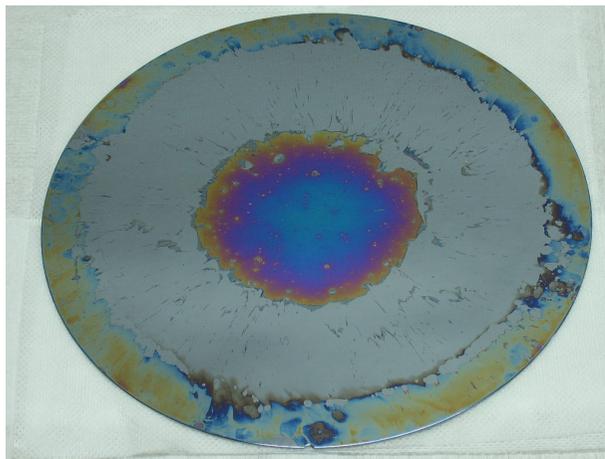
0 min



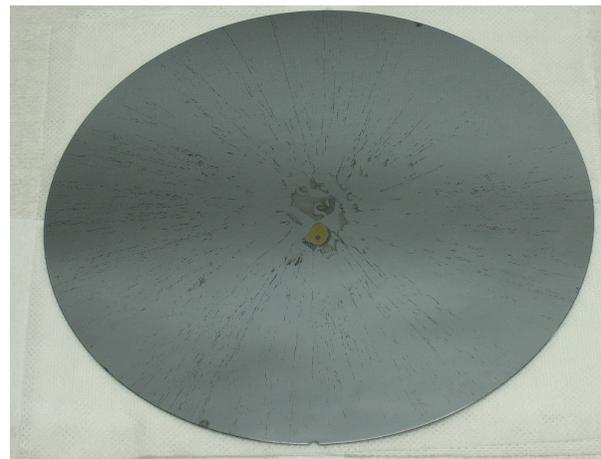
3 min



6 min



9 min

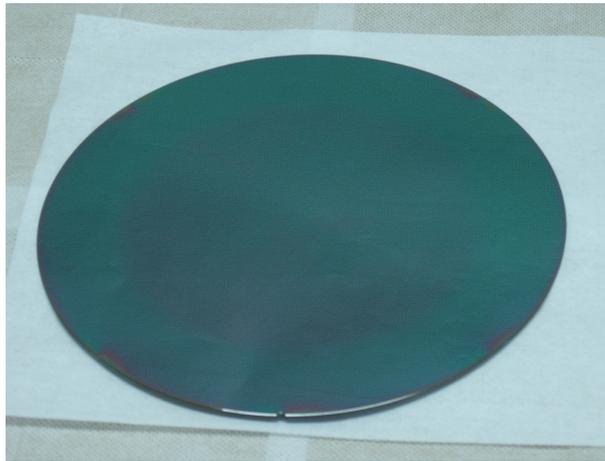


12 min

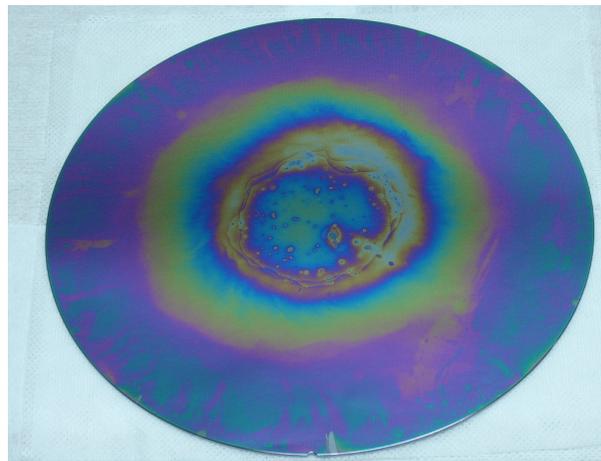


15 min

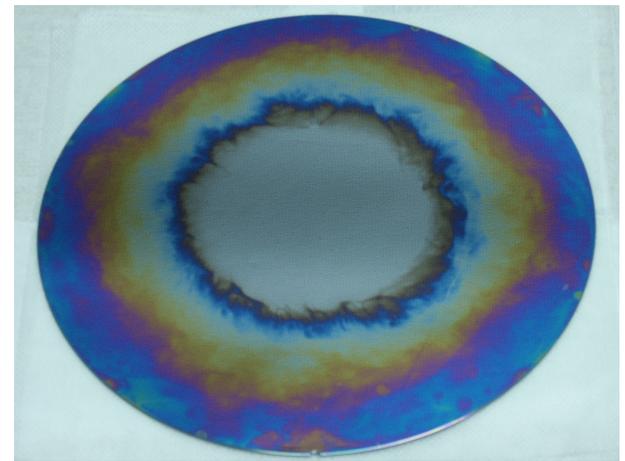
圖 4-1：水位 1 cm 各時間點照片



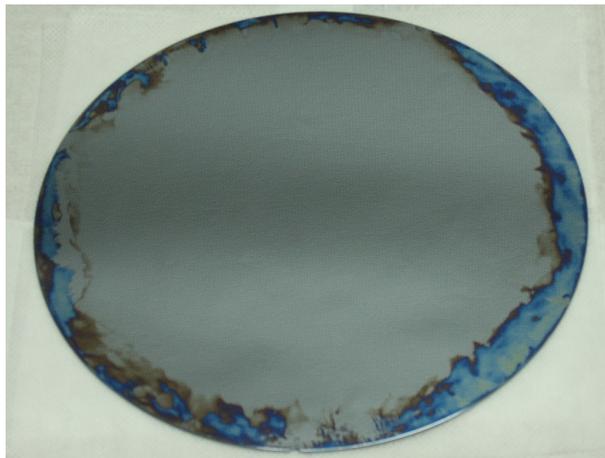
0 min



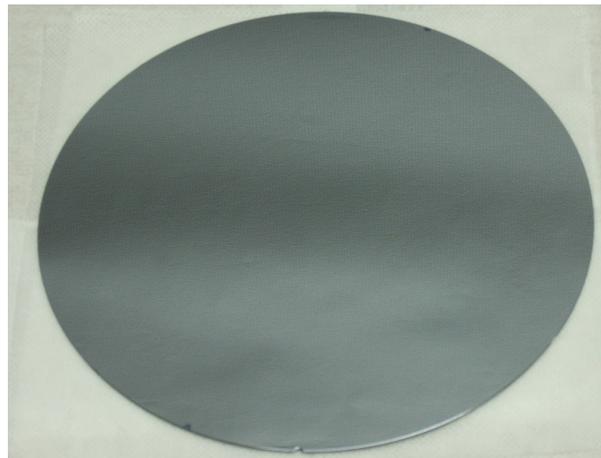
3 min



6 min



9 min

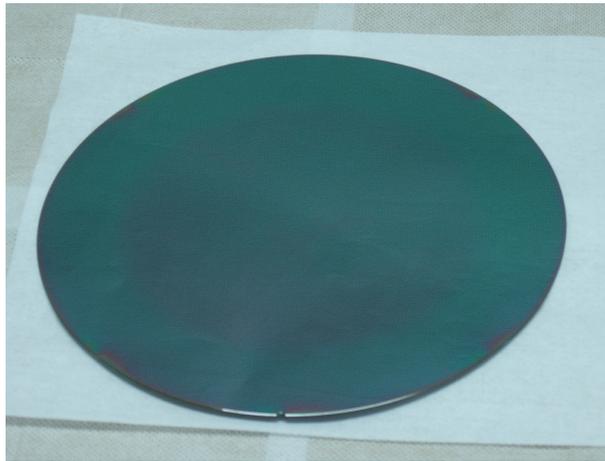


12 min

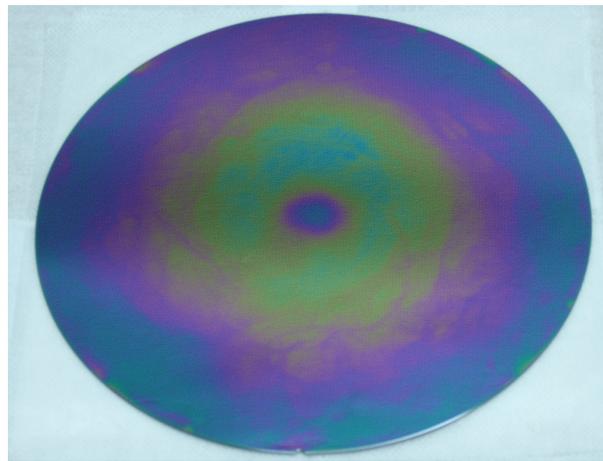


15 min

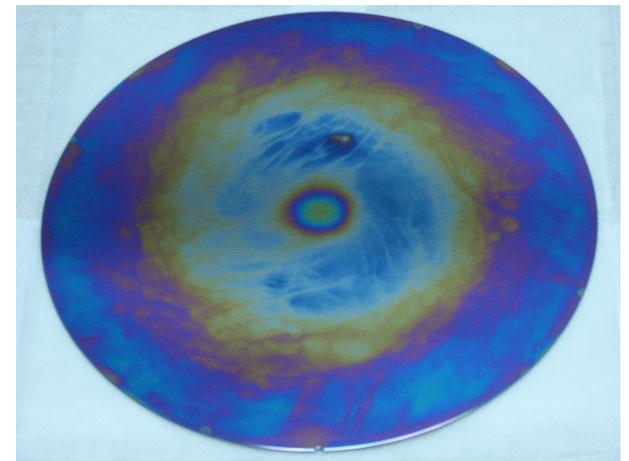
圖 4-2：水位 4 cm 各時間點照片



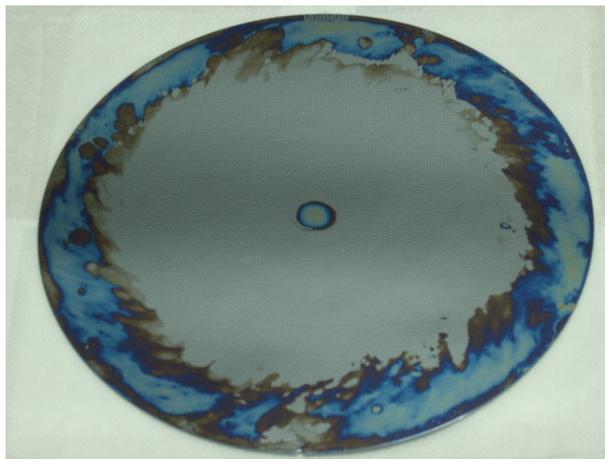
0 min



3 min



6 min



ERROR: stackunderflow  
OFFENDING COMMAND: ~

STACK: