



Green Technology- 臭氧水技術 在深次微米製程之應用

金光祖、陳秋美、蔡幸芳

趨勢

製程精微化是高階電子產業發展的共同趨勢，隨著製程領域漸次壓縮進入深次微米甚至奈米階段，製程環境及材質表面的微量污染的規格要求也漸次地邁入 ppt 級階段（見表 1），製程微污染控制技術因而將更加凸顯而重要^[1,2]。在 VLSI 元件製造

繁複的長膜、微影、蝕刻過程中，就是依賴反覆的清洗程序以連接與維繫每一道製程界面的品質與潔淨，因此開發新式的超潔淨表面製備技術是協助製程轉進深次微米甚至奈米化的重要基盤技術。一般傳統的清洗程序皆使用大量的強酸、強鹼及界面活性劑等藥劑，這些藥劑因有表面殘留的疑慮，需要使用大量的超純水進行 final

表 1 深次微米 IC 製程規格趨勢

Year/ Technology Node	2001 180 nm	2002 130 nm	2003 130 nm	2004 130 nm	2005 100 nm	2008 60 nm
Organics (C at/cm ²)	6.0E+13	5.3E+13	4.9E+13	4.5E+13	4.1E+13	2.8E+13
Critical surface metals (at/cm ²)	≤6E+9	≤4.4E+9	≤3.4E+9	≤2.9E+9	≤2.5E+9	≤2.1E+9
Particle size(nm)	75	65	60	55	50	35
Light scatters (cm ⁻²)	0.058	0.068	0.064	0.06	0.051	0.052
Gate oxide Tox equivalent (nm)	1.5-1.9	1.5-1.9	1.5-1.9	1.2-1.5	1.0-1.5	0.8-1.2

Ref.(International Technology Roadmap for Semiconductors, 2000)

rise，而且因反應副產物的形式複雜，不僅造成製程廢水處理上的負荷，更增加後續製程水回用的技術困難度。臭氧水(DI- O_3)技術是新近吸引極大研發注意力，相關技術包含光阻劑去除、晶圓表面清洗與界面氧化層控制等應用。臭氧水具備潔淨、高製程效率特性，反應後產物多為 $O_{2(g)}$ 、 $CO_{2(g)}$ 、 $H_{2(g)}$ 或是簡單的有機分子，對環境的衝擊小，是符合綠色化產業製程發展趨勢、對環境極友善的化學用藥。以臭氧水進行材質清洗程序，能有效去除材質表面有機、金屬及微顆粒污染，取代傳統RCA清洗製程中大量使用之 H_2SO_4 、 HCl 、 H_2O_2 等藥劑^[3,4]，能大幅減少藥劑殘留現象而節省清洗所需超純水用量。此外，當元件線寬進入 $0.13\mu m$ 以下製程，超薄界面氧化層(ultra-thin oxide)的品質及表面微糙度特性，將關鍵性地影響元件的電性效率及良率，根據多項實驗結果顯示，以臭氧水進行閘極前清洗(pre-gate cleaning)以及閘極氧化層成長(gate oxide growth)，能產生超薄、穩定且平坦的界面氧化層，其氧化層披覆(oxide integrity and passivation)品質遠優於以現行清洗程序及爐管製程所能達到的效果，被視為半導體進入奈米製程所必備的關鍵技術，因此臭氧水是非常值得投入研發的新世代精微材質表面洗淨及超薄氧化層控制製程必備的新式技術。

技術研發瓶頸

根據相關技術文獻，臭氧水技術在IC製程的應用研究方向主要包括光阻劑去除(photoresist removal)^[5,6]、蝕刻後清洗(post-etch cleaning)^[7]、研磨後清洗

(post-CMP cleaning)^[7]、閘極前清洗(pre-gate cleaning)^[8]及超薄閘極氧化層成長(ultra-thin gate oxide growth)^[10,11]等製程，被視為最具潛力的新世代晶圓表面製備(surface preparation)技術。但因為臭氧水是一複雜的氣液反應系統，本身操作技術門檻高，尤其針對如何產生高濃度高潔淨度臭氧水，如何穩定且均勻地將臭氧水輸送至清洗晶圓表面，以及如何針對材質表面特性開發臭氧水最佳清洗配方與最適系統操作參數等技術，各國對相關應用技術仍處嘗試階段，後續開發空間非常大。而且臭氧的氧化技術涉及不同相(如氣/液、液/固、氣/固)物質間複雜的自由基(free radicals)反應機制，其反應行為隨著系統組成、熱力條件、材質特性不同而有極大差異，傳統的臭氧技術並無法直接延伸至電子材料及製程上的應用，因此針對新製程及材質特性進行臭氧自由基反應機制研究，瞭解自由基與材質表面有機物質的氧化選擇機制，是開展臭氧技術在未來IC製程上應用的關鍵。

現況與展望

鑑於臭氧水技術的應用利基，工研院能資所自八十八年度起即投入進行臭氧水相關應用技術的研究，現階段的研究主題在於高濃度大流量高穩定度的臭氧水產生技術。由於臭氧本身是一難溶解氣體，因此臭氧水是一氣液共存之不穩定系統，其溶解濃度取決於系統物理性熱力條件以及化學性自由基自分解反應的綜合效應。臭氧水系統的物理性參數包括溫度、壓力、氣相濃度、氣體供給量、液體流量、氣液混合比例、氣液接觸方式、氣液反應時間

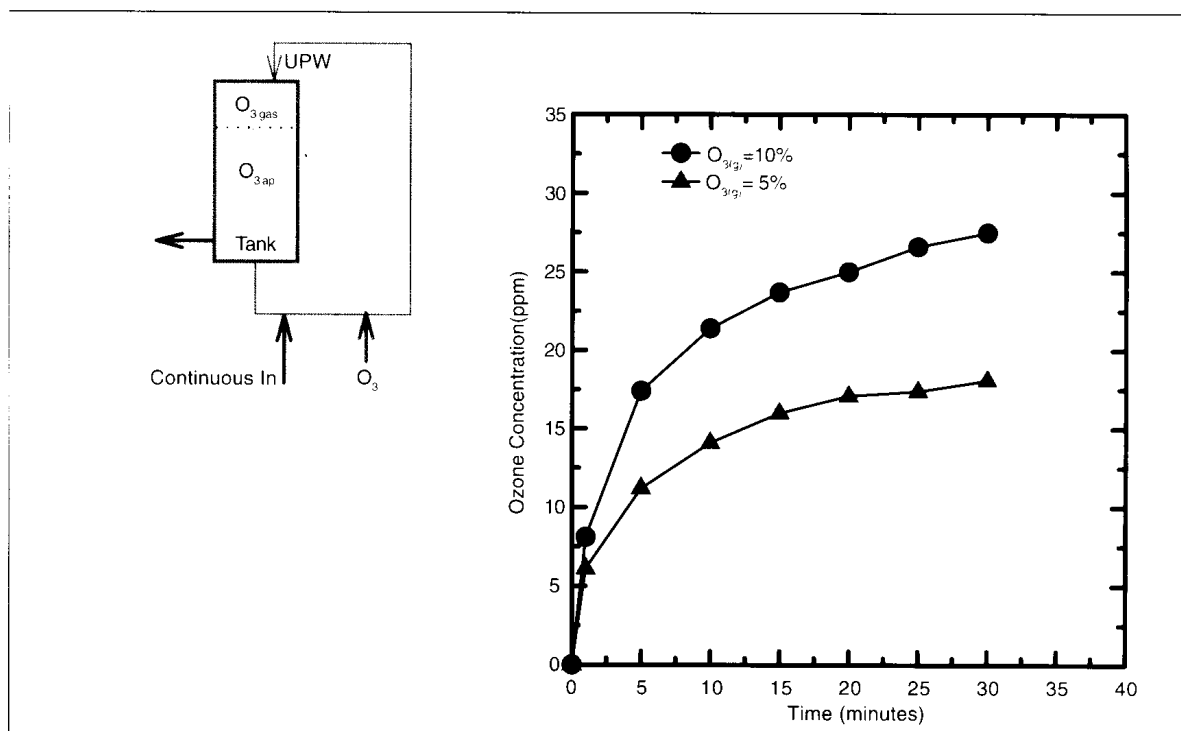


圖 1 氣相臭氧壓力與臭氧水濃度之關係

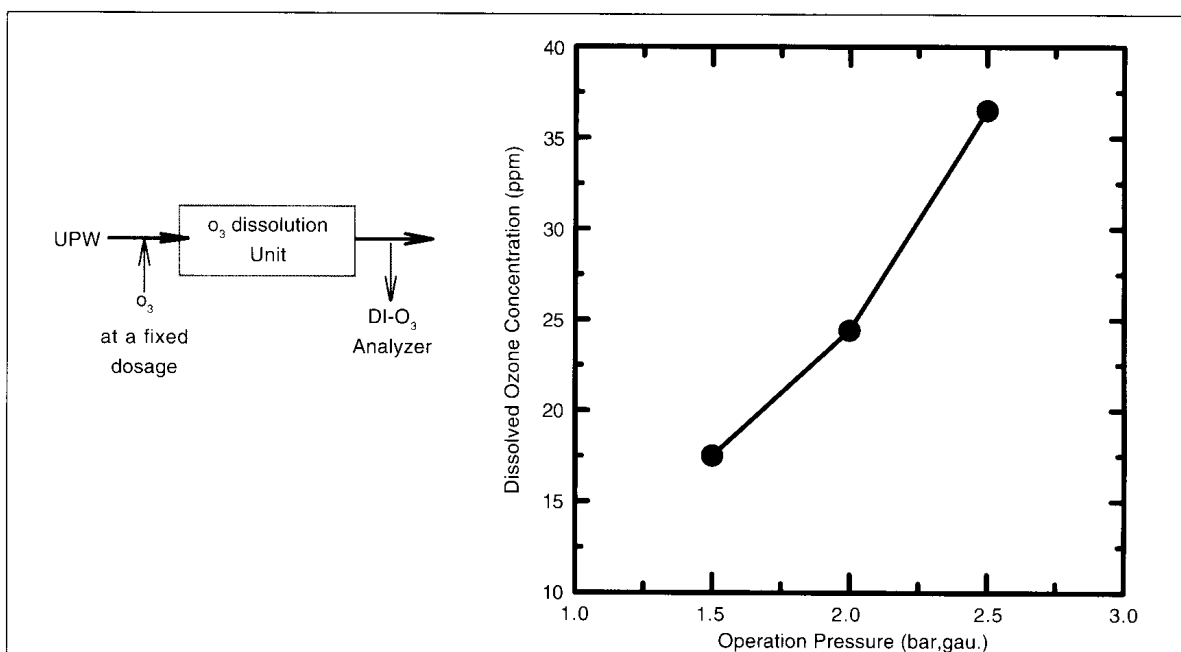


圖 2 系統操作壓力與臭氧水濃度之關係

等，主要決定臭氧氣液兩相間的質傳效率。根據實驗結果顯示，氣相臭氧的分壓

愈大則其溶解度愈大，而且臭氧水濃度與系統的操作壓力成正比，與超純水的操作

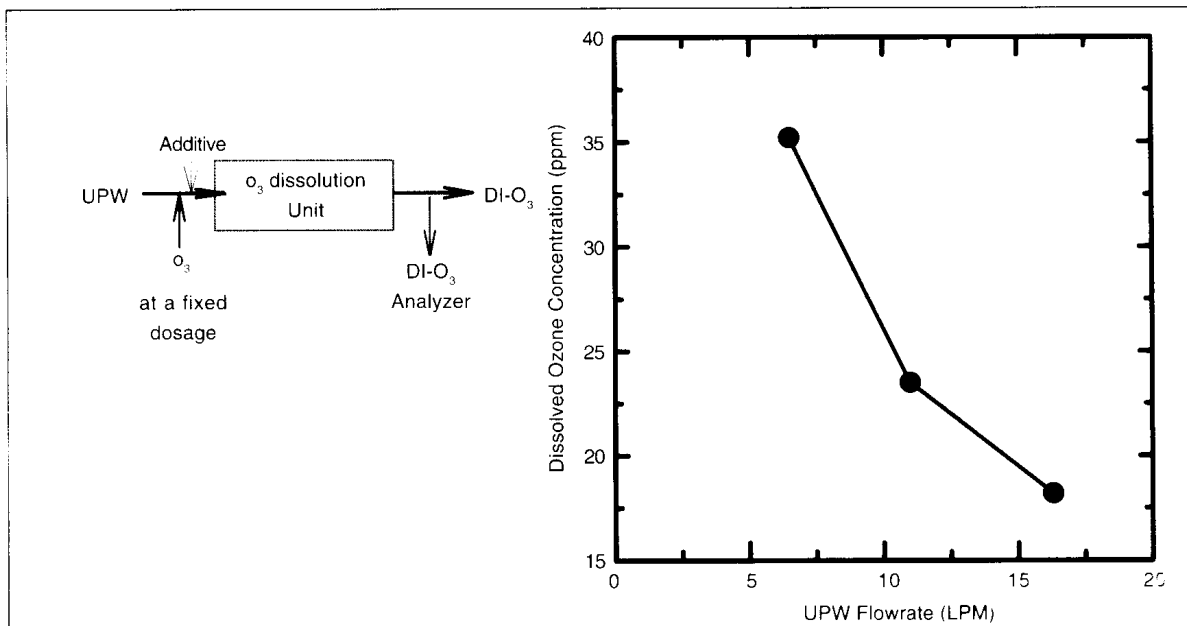


圖 3 系統操作流量與臭氧水濃度之關係

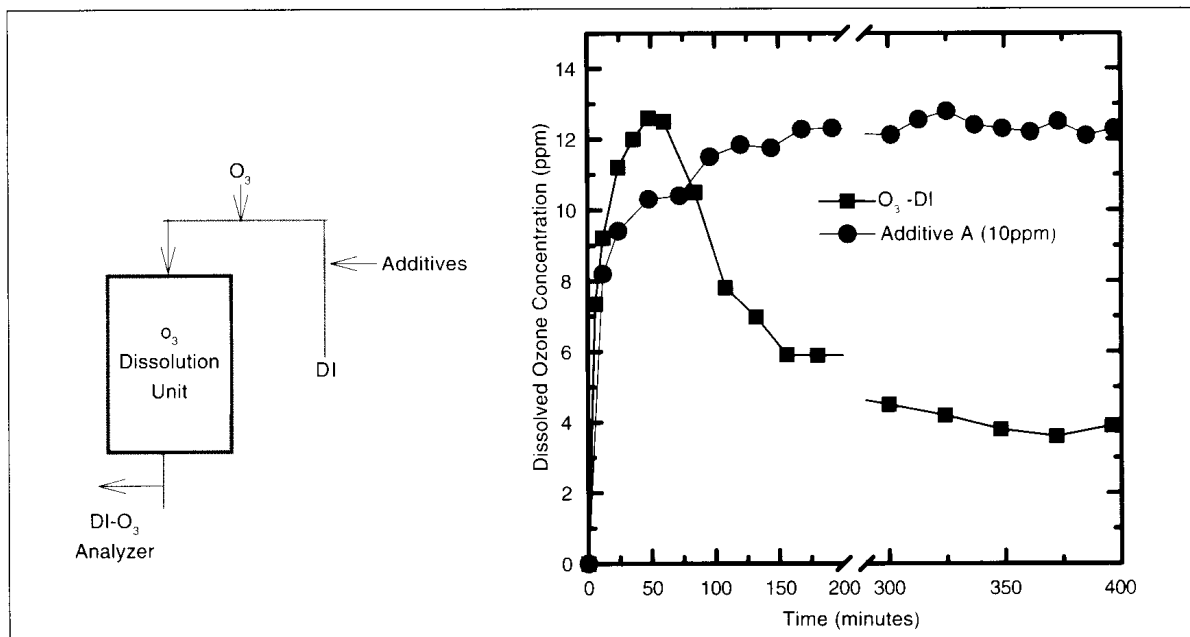


圖 4 自由基反應機制對臭氧水濃度之影響

流量成反比（詳見圖1至圖3），由實驗數據發現，大流量與高濃度難以同時達成，而且由於臭氧是難溶性氣體，單獨控制操作壓力對溶解濃度的增加效果並不顯著。

化學性因素則決定了臭氧在液相內的溶解速率及存在型態，臭氧的溶解反應會受到水中存在物質及酸鹼度的影響，事實上，臭氧在水中的溶解行為是一連串自由基自

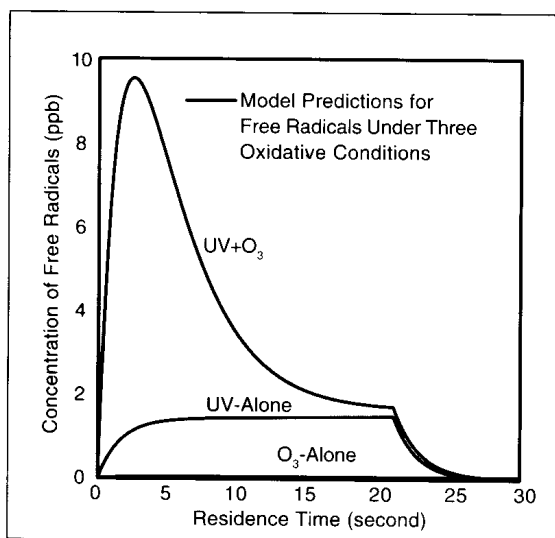


圖5 氧化系統中Radicals存在現象的數值預測模擬結果

我催化分解反應的結果，根據作者於1992年在美國SEMATECH Center of Excellence for Micro-contamination/ Defect Assessment and Control所進行之UV-induced和臭氧-induced之自由基數值模擬研究結果發現¹²，自由基的壽命遠超過過去文獻資料記載的10-3秒，可存在長達3~5秒鐘（見圖4），因此瞭解系統中自由基反應機制與透過適當的操作控制其濃度與反應途徑，是設計並應用臭氧水技術的關鍵基礎。根據本單位研究觀察，在超純水中臭氧濃度會隨著時間延長而衰減，但透過適當化學性添加可選擇性地控制臭氧水系統的反應機制，阻斷自由基反應模式而使系統中分子態臭氧濃度能有效地累積並可增加輸出的穩定性（見圖5），此研究成果對後續臭氧水在深次微米IC製程上的應用性開發甚為重要。

現階段工研院能資所除針對高濃度臭氧水產生與高均勻度傳輸技術進行研究外，也結合國立交通大學電子系所及國家

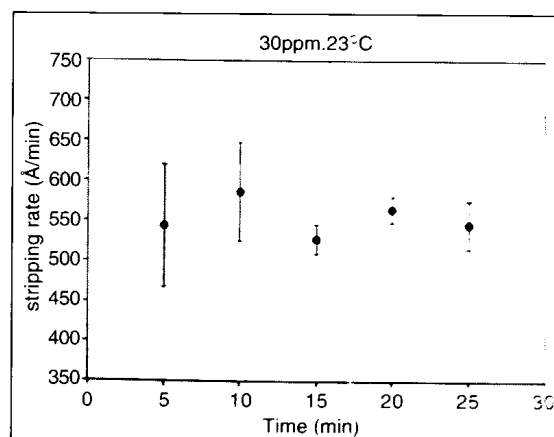


圖6 以臭氧水進行光阻劑(P/R S1318)清洗之去除效率試驗

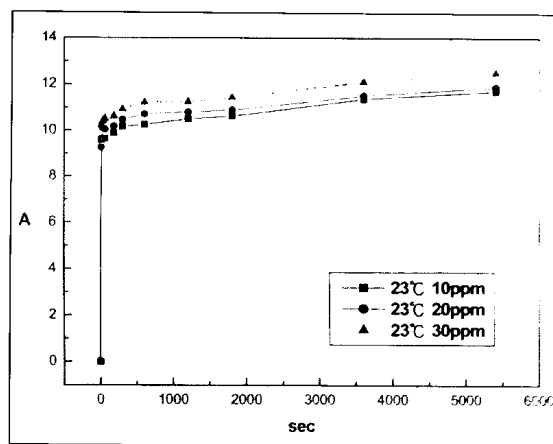


圖7 以臭氧水進行晶圓表面氧化層(SiO₂)成長測試

毫微米元件實驗室相關團隊進行臭氧水製程技術的研發，進行中的研究包括以臭氧水進行光阻劑去除及晶圓表面清洗，以及利用臭氧水進行常溫環境下的超薄氧化層成長特性研究。在光阻劑去除方面，根據初步實驗，臭氧水對P/R S1318光阻劑的清洗速率可達500Å/min以上（見圖6）¹³，這是初步的定性測試結果，此清洗效率後續仍有極大的優化空間；在晶圓表面超薄氧化層成長性質方面，初步研究發現臭氧

水是一極佳的界面(interface)品質控制技術，因為以臭氧水處理矽晶圓表面能迅速(1~2秒)形成Self-saturation的超薄氧化層(約10~12Å，見圖7)^[14]，此一性質在深次微米製程將有非常重要的應用。由於相關的研發仍在持續進行中，相信後續很快將能陸續提供相關的研究成果。■

參考資料

- [1] L.F.Tz. Kwakman, M. Geomini, D. Levy and Maigouyres, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p.31-34
- [2] F. Tardif, T. Lardin, Y. Abolafia, A. Danel, P. Boelen, etc, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p. 19-22
- [3] T. M. Bush, S. J. Hardwick and M. J. Wikol, IEEE(1998), 0-7803-4380-8/98, p.226-229
- [4] M. Alessandri, E. Bellandi, F. Pipia, F. Cazzanija, K. Wolke and M. Schenkl, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p.27-30
- [5] S. De Gendt, P. Snee, I. Cornelissen, M. Lux, etc, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p.165-168
- [6] I. Kashkoush, R. Matthews, R. Novak, E. Brause, etc, Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 477(1997), p. 173-182
- [7] R. Vroom, S. De Gengt, IEEE(1999), 0-7803-5403-6/99, p.165-168
- [8] F. Pipia, E. Bellandi, B. Crivelli and M. Alessandri, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p.109-112
- [9] J.S. Jeon, B. Ogle, M. Baeyens and P. Mertens, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p. 119-122
- [10] I. Cornelissen, M. Meuris, K. Wolke, M. Wikol, etc, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p.77-80
- [11] F. De Smedt, C. Vinckier, I. Cornelissen, etc, Solid State Phenomena Vols. 65-66 (1999), p. 81-84
- [12] Kon-Tsu Kin, John DeGenova, Farhang Shadman, Clean Products and Processes (1998), p.31-38
- [13] 廖彥瑋，交大電子所碩士生論文(2001)
- [14] 邱盈龍，交大電子所碩士生論文(2001)

作者簡介

金光祖先生，美國Arizona大學化學工程博士。現為工研院能資所副主任。專長：微污染控制與分析技術、臭氧水技術、UV-Ozone高級氧化技術、半導體製程水回用技術。

陳秋美小姐，台灣大學環境工程碩士。現為工研院能資所副研究員。專長：臭氧水晶圓清洗技術、半導體製程水回用技術。

蔡幸芬小姐，中原大學化學工程畢。現為工研院能資所助理研究員。專長：臭氧水晶圓清洗技術、水質分析、海水／半鹹水逆滲透淡化技術、RO逆滲透膜模組前處理技術。
