

國立交通大學

工學院永續環境科技學程



碩 士 論 文

微影光罩的不同清洗方法的效果比較

Comparison of the performance of different
cleaning methods for lithography masks

研 究 生：吳珮絹

指 導 教 授：蔡春進

中 華 民 國 一 一 年 六 月

微影光罩的不同清洗方法的效果比較

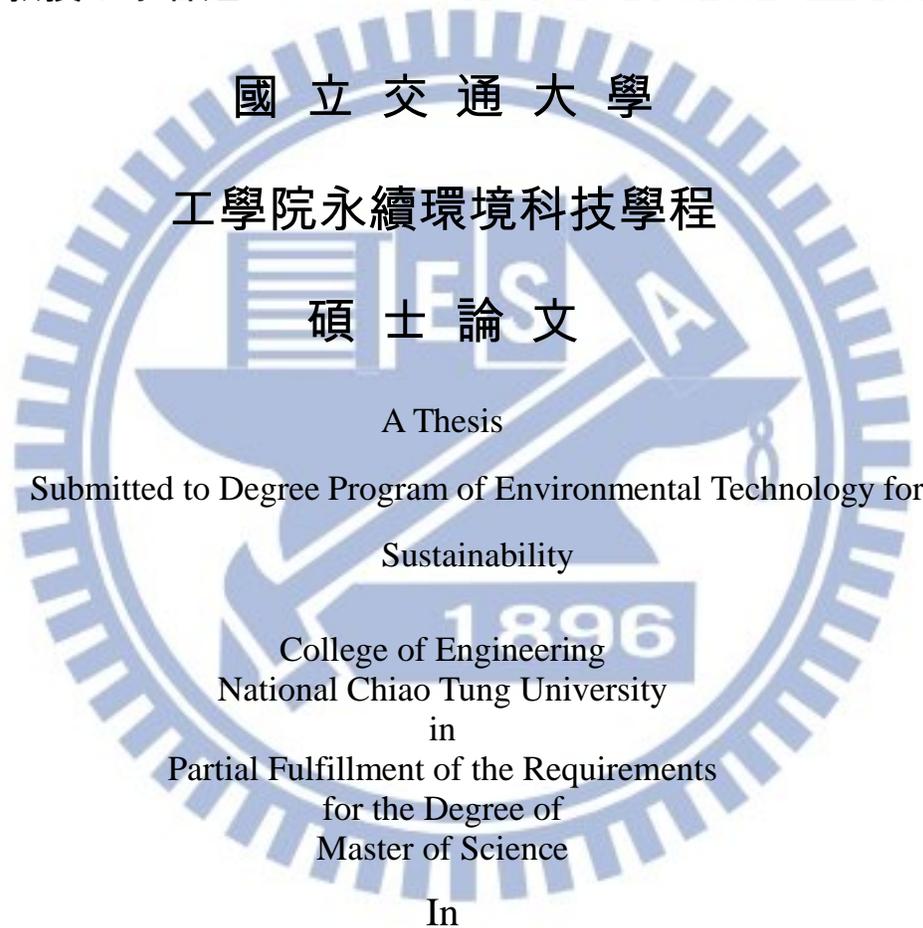
Comparison of the performance of different cleaning methods for lithography masks

研 究 生：吳珮絹

Student : Pei-chuan Wu

指導教授：蔡春進

Advisor : Dr.Chuen-Jinn Tsai



國立交通大學
工學院永續環境科技學程

碩士論文

A Thesis

Submitted to Degree Program of Environmental Technology for
Sustainability

College of Engineering
National Chiao Tung University

in
Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science

In

Environmental Technology for Sustainability

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 6 月

摘要

在半導體相關製程中，如何減少由黃光微影製程導入的缺陷，一直是極大的挑戰。當線寬持續縮小，使得曝光波長從早期的 G-line (436nm)，進展到現今常用 I-line (365nm)、KrF (248nm) 及 ArF (193nm) 的製程技術，如此波長越來越短的發展趨勢下，在光徑上所出現的污染更是容易被轉移至晶圓上，而造成晶圓製造良率的下降。

其中一種為霧狀污染，被稱為 Haze，研究指出其成份為硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)，而此類污染主要來自光罩清潔的殘留物質、或是光罩保護膜 (photo mask pellicle)、貯存環境以及製造環境。其中來自光罩清洗過程的硫離子或銨離子殘留，被視為 Haze 形成的主要貢獻者，故國內外學者著手改善光罩清洗方法，以降低 Haze 的產生。

目前已發表的改善方法各有其優缺點，此研究整理比較各光罩清洗方法的離子殘留去除效率，以及清洗後對於光學性質的影響，包括相損失 (phase loss)、穿透度 (transmission)，期能找出最佳的清洗方法，為接下來的世代 - 極紫外光微影技術 (EUVL) 及浸潤式微影技術 (Immersion) 提供清洗方法相關條件之參考選擇。

關鍵字：霧狀污染、光罩清洗方法，光學性質，離子殘留

Abstract

How to reduce the formation of photo-induced defect has become a big challenge in the manufacture of semiconductors. When the critical dimension gets smaller and smaller, the exposure wavelength changed from G-line (436nm) in the early years, then it comes the I-line (365nm), DUV KrF(248nm) and ArF (193nm). With the trend of shorter wavelength, the contamination on mask will become easier to transfer failed pattern to wafer, and cause the yield to drop. This kind of defect is called “Haze”. The sources of these types of contamination are from photo mask itself, photo mask pellicle, mask cleaning process residuals or manufacture process. Many researchers have focused on the development of new mask cleaning methods to eliminate haze.

A lot of improve methods have been published. This paper will discuss the effectiveness of mask cleaning methods and compare the change of optical properties, like phase angle and transmittance, and ion residuals with these methods to indentify the most optimal method. It is hoped that this study is able to provide choices on the mask cleaning conditions for the next generation cleaning method: EUVL and Immersion Lithograph.

Keywords : Haze, mask cleaning, optical properties, ion residuals

誌謝

大學畢業後，過了許久，再次拾起書本的我，竟是如此堅定而幸運。堅定的是，在中壢與新竹往返修課的心，幸運的是，修課期間讓我遇上的天使們。

猶記得從新竹火車站步行，穿越玻璃藝術館，緩步走到博愛校區上課的情景，輕柔的微風，和煦的朝陽，還有在草地打滾的狗狗們，讓我可以稍稍忘記上課的疲勞及報告的壓力，這段路途不遠，卻帶給我無比的活力。

在修課期間，受到所上老師及學長、同學的照顧，讓我順利完成學業，內心十分感激，可是陰錯陽差的，在修課完成後，換到新竹工作，短短一年又轉至台中工作，在忙著適應新工作與新生活的同時，將結業一事擱置，所幸生命中的天使又出現了，我的指導教授 蔡春進博士，蔡老師不僅提醒我，應當完成的學業，更細心指導我完成論文寫作，學生在此說聲：「老師，謝謝您多年以來的關心與指導，學生永難忘懷。」

從沒預料到，在專班求學過程的記憶，竟是如此美好，這全歸功於我遇上的天使們，謝謝玉華、志博與凱茹的陪伴、照顧，感謝你們讓我的學生生活變的如此精采，我永遠銘記在心；謝謝同事雅玲、聖傑學長、嘉俊的鼓勵與協助，讓我完成修業，也謝謝一路上關懷我的專班老師、同學及同事、朋友們，再多言語也無法形容我內心的感激之意。

最後，我要將這份成就獻給我的父母及家人，感謝您們在我身後默默的支持我、陪伴我，沒有您們，就沒有今日的我。

現在，這段旅程即將畫下句點，但是各位天使們所帶來的記憶，將化成一抹微笑，長掛在我的嘴角，而留在我心底的溫度，也將開啟我的另一段旅程，祝福每一個天使，願您們事事順心。我很開心能夠遇上你們。真的。

目錄	
摘要	i
Abstract	ii
圖目錄	vi
表目錄	vii
符號說明	vii
一、 前言	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	1
1.3 研究架構.....	2
二、 文獻回顧	4
2.1 光罩簡介.....	4
2.1.1 光罩組成與種類.....	4
2.1.2 光罩製造流程.....	5
2.2 Haze 形成機制.....	8
2.3 Haze 污染來源.....	10
2.3.1 光罩清洗過程.....	11
2.3.2 光罩貯存環境.....	12

2.3.3 Fab 環境.....	12
2.4 清洗方法發展歷程.....	12
三、 研究方法.....	14
3.1 傳統光罩清洗方法介紹.....	14
3.2 清洗單元介紹[11].....	17
3.3 目前文獻研究方向.....	18
3.4 清洗方法比較.....	20
3.4.1 UV/O ₃ 法.....	21
3.4.2 電解水法.....	24
四、 結論.....	27
參考文獻.....	28
附 錄 一 UV/O₃ 法數據比較【離子殘留率】.....	32
附 錄 二 UV/O₃ 法數據比較【光學性質】.....	33
附 錄 三 電解水法數據比較【離子殘留率】.....	34
附 錄 四 電解水法數據比較【光學性質】.....	35

圖目錄

圖 1 研究架構.....	3
圖 2 光罩基本組成[1]	5
圖 3 光罩製造流程簡單示意圖[5].....	6
圖 4 傳統 RCA clean 流程[30]	7
圖 5 Haze 生成模式與閾值關係[6].....	9
圖 6 霧狀污染：缺陷受光照累積能量後產生[7].....	9
圖 7 不同波長透光度 T 受到硫酸銨缺陷衝擊之影響[2].....	10
圖 8 Haze 形成因子間的相互關係[8].....	11
圖 9 不同潤洗方式之清洗系統 [9].....	12
圖 10 微粒與表面間形成的雙層電子 (ionic double layer)	15
圖 11 傳統光罩清洗流程[11].....	16
圖 12 歷年來光罩清洗方法 (本文整理)	19
圖 13 比較不同 UV/O ₃ 法之硫/銨離子殘留率	21
圖 14 UV/O ₃ 處理污染物之假設機制	22

圖 15 比較不同 UV/O₃ 法之相移角度及穿透度變化..... 23

圖 16 比較不同電解水法之硫/銨離子殘留率..... 24

圖 17 比較不同電解水法之相移角度及穿透度變化 25

圖 18 以「伯努利定律」說明 Spin 原理..... 26

表目錄

表 1 RCA 所使用化學藥劑及相對應可去除之污染物 (本文整理) 16

符號說明

p	流體壓力
	流體密度
	液體流速

一、 前言

1.1 研究緣起

在半導體製程中，微影製程無庸置疑成為關鍵製程，為了製造出更微小的電子元件，以提高 IC 元件的密度，必須讓線寬越來越小，光源波長也跟著改變；微影製程技術已由 G-line(436nm)、I-line (365nm) 的 0.35~0.5 微米，進展到目前的 KrF (248nm)及 ArF(193nm)的 0.25~0.1 微米的製程技術，但相對也提高了製程上的難度。

在半導體相關製程中，各製程中以微影製程所產生的缺陷(defect) 比例最高，對良率的殺傷力也是最強，如何減少由黃光微影製程所導入的缺陷，一直是極大的挑戰。當線寬持續縮小，曝光波長也越來越短的發展趨勢下，光徑上所出現的污染更是容易被轉移至晶圓上，而造成晶圓製造良率的下降。

在黃光微影製程中，光罩(photo mask)扮演了舉足輕重的角色，而光罩霧狀污染(Haze defect)卻是造成良率下降的主要因子。在國外研究確認，其主要成份為硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1][2]。這類型的缺陷污染除了來自光罩保護膠膜(Pellicle)之外，其他影響因子包括光罩清洗過程的殘留物質、光罩貯存環境及時間、製程環境或是曝光劑量與缺陷數量間的關係等。

其中以清洗方法所殘留的硫離子或銨離子殘留，更是 Haze 形成的幕後黑手，目前已發表的研究多以去除硫或銨離子殘留為研究基礎，進行方法開發，因此如何提高清洗效率，又能降低離子殘留，為目前光罩廠商及學者的一大課題，而在新方法開發的同時，除了去除效率之外，還需保持其原有的光學性質，亦是十分重要的考量。然而清洗效率與保有光學性質這兩者之間，卻是常常難以同時兼顧，這也是研究人員所面對的一大挑戰。

1.2 研究目的

關於光罩霧狀污染(Haze)來源有兩種主要說法，一為來自光罩清洗流程的硫離子殘留，另一為環境大氣的貢獻；就前者所產生的缺陷而言，主要針對光罩製造過程中的清洗方式，經曝光後所產生的缺陷，經各界的研究已證實，此缺陷的產生與清洗時的硫離子或銨離子殘留量有著相當強的關聯，而關於環境大氣貢獻的探討研究，對於個別氣體成分對於缺陷生成過程所扮演的角色仍舊進行中，但建議在空

氣中的硫酸鹽及氨含量應低於 10 ppt [3]。

由於改善光罩清洗方法的研究眾多，提出的策略在清洗效率與保有光學性質方面，各有利弊，且大多研究方向是針對清洗效率的改善，本研究主要針對 DUV(深紫外光)光罩製造過程的清洗方式進行探討，希望能經由探討各光罩清洗方法的優缺點及清洗效率，同時兼顧光罩光學性質的評估模式，得到以相同評估基準為比較依據的評估結果，獲得清洗方法的最優化條件，為接下來的世代 - 極紫外光微影技術 (EUVL) 及浸潤式微影技術 (Immersion) 提供清洗方法相關條件之參考選擇。

主要研究目的以及預期成果：

- 瞭解在微影製程中光罩清洗手法原理
- 比較各種清洗方法的優缺點
- 比較各種清洗方法對於光學性質的影響及清洗的效率
- 提出優化的光罩清洗策略

1.3 研究架構

本研究的實際評估流程及執行方法如圖 1 所示，主要分為相關文獻整理分析、各清洗手法之優缺點探討、使用統一的評估標準進行比較及最適光罩清洗流程方案確立，以下一一簡要說明之：

- 蒐集並整理 DUV 光罩清洗方法之相關文獻
- 探討各清洗單元的原理及可移除之污染對象
- 以傳統清洗流程作為基準，比較各方法去除效率
- 比較光罩清洗手段對於光罩光學性質的影響
- 綜合比較結果，提出光罩相關清洗方法合理方案

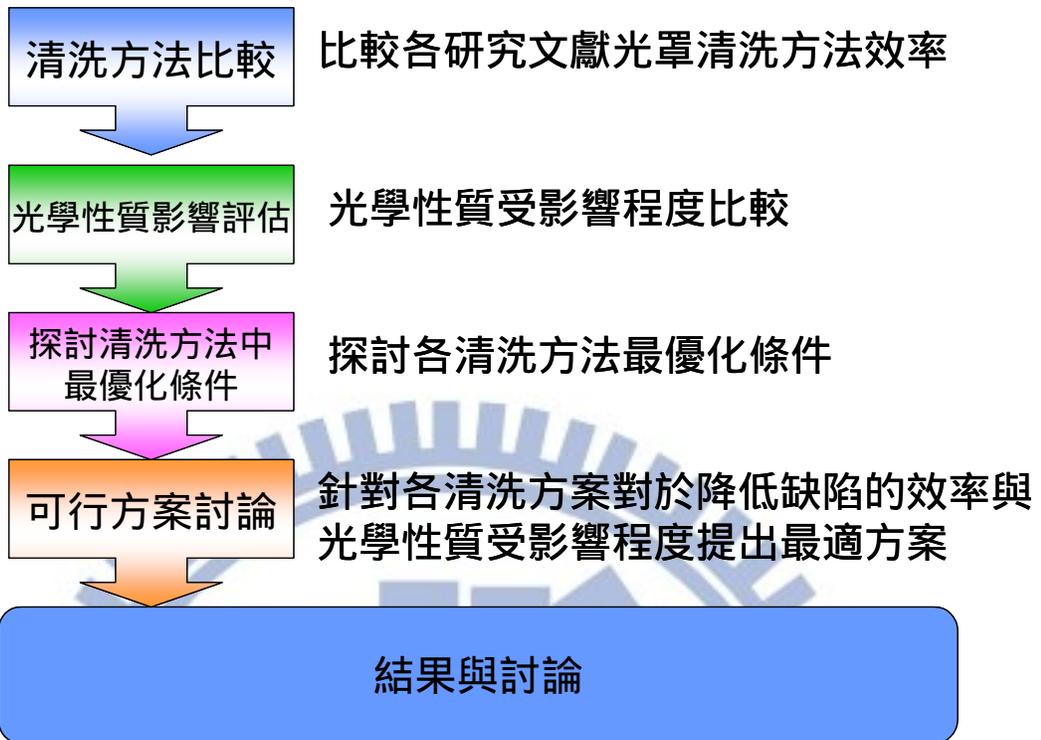


圖 1 研究架構

二、 文獻回顧

在 1998 年，KRF 248nm 微影製程進入量產階段，半導體工業開始朝向下一個世代的技術發展 - ARF193nm 準分子雷射，光罩霧狀污染 (Haze) 首次在 1999 年由 Grenon et al.發現並提出探討[1]。此種污染會透過曝光程序，被轉移至晶圓上，而造成圖形異常及電路短路現象，導致晶圓製造良率的下降。

當 2002 年開始採用 193nm 技術時，由於線寬逐漸縮小，Haze 突顯為製程的重大議題，各界開始廣泛研究討論，特別是光罩公司更是致力於消滅 Haze 的相關研究。

Haze 種類有許多[2]，例如：碳酸銨、碳酸氫銨、胺基甲酸銨、草酸銨 (ammonium-carbonate/bicarbonate/carbamate/oxalate)，草酸 (oxalic acid) 及三聚氫酸 (cynuric acid)，而影響力最大、出現頻率最高的則是硫酸銨 (ammonium sulfate)。本章針對光罩及其相關缺陷、污染及已驗證之改善方案文獻資料，進行回顧探討。

2.1 光罩簡介

2.1.1 光罩組成與種類

光罩為覆有鉻 (Cr) 圖案的石英玻璃，透過曝光光源將電路圖形轉移至覆有光阻的晶圓上，一般傳統光罩是由鍍有 Cr 或是 MoSi 石英玻璃(Blank Quartz)及光罩保護膠膜構成[1]，基本組件包括：石英玻璃 (Quartz)、透明膠膜 (pellicle)、膠膜框架 (pellicle frame)、框架黏著劑 (frame adhesive) 以及膠膜黏著劑 (film adhesive)。(如圖 2)

光罩保護膠膜主要是以可穿透的多分子聚合物做成，覆蓋在光罩有圖案面，可保護光罩不會受到外來物質如光阻污染，藉由改變聚焦距離，使膠膜上的微粒污染不會經由曝光過程，轉印至晶圓。但是在 193 nm 微影技術時代，卻發現缺陷是發生在光罩與光罩膠膜之間的光罩表面上，此種缺陷即為 Haze。

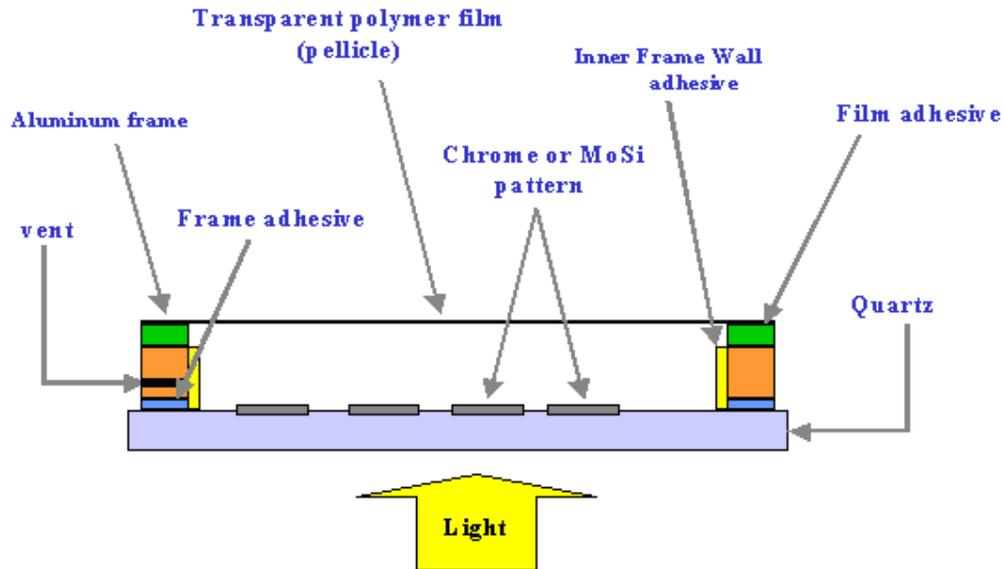


圖 2 光罩基本組成[1]

早期在微影製程中所使用的傳統式光罩為二元強度光罩 (Binary Intensity Mask, BIM) , 分為透光及不透光兩個部分, 利用兩者的差異對光阻進行曝光, 線寬逐漸縮短時, 在線與線之間產生光學繞射現象, 使成像模糊。

在 1982 年, IBM 的 Levenson 等人提出相移光罩 (Phase-shift Mask, PSM) 的觀念, 其概念很簡單, 就是在傳統光罩的圖形上, 選擇性地在透光區加上透明, 但能使光束相位反轉 180° 的反向層, 如此一來, 即可以使用原有機台以及保留原有製程, 且可改善其成像解析度及增加聚焦深度, 而製作出較小線寬, 其適用範圍廣泛, 包括 I-Line/深紫外光 (Deep ultraviolet, DUV) 微影製程、極短紫外光 (extreme ultraviolet, EUV) 微影製程以及 X-光微影, 另外配合成像解析度的效果, 進而發展出不同類型的 PSM, 其中以嵌附式減光型相移光罩 (Embedded Attenuated Phase Shift Mask, EAPSM) 較受業界喜愛及使用, 其嵌附層常用材質為氮氧化矽鉬 (MoSiON), 兼具吸收層及相移層的作用[4]。

2.1.2 光罩製造流程

一般而言, 光罩的製造方式與晶圓製程相似[5], 首先將光罩基材 (矽 Si) 進行 Piranha 清洗 (Piranha, 又稱 SPM : sulfuric peroxide mixture, 即硫酸與雙氧水混合物), 去除有機污染物; 在覆蓋 MoSi 與

Cr 之後，再以 RCA 清洗 (RCA 法為美商 RCA 公司發明，主要是使用 SPM 與 APM 的化學藥劑，APM：ammonium peroxide mixture，氫氧化銨與過氧化氫混合物)，以去除微粒及金屬污染物。

圖 3 為光罩製造流程簡單示意圖，圖 4 則為傳統 RCA clean 流程。圖片中所提及清洗方法如 Piranha, RCA 等，在 3.2 節有詳盡說明。

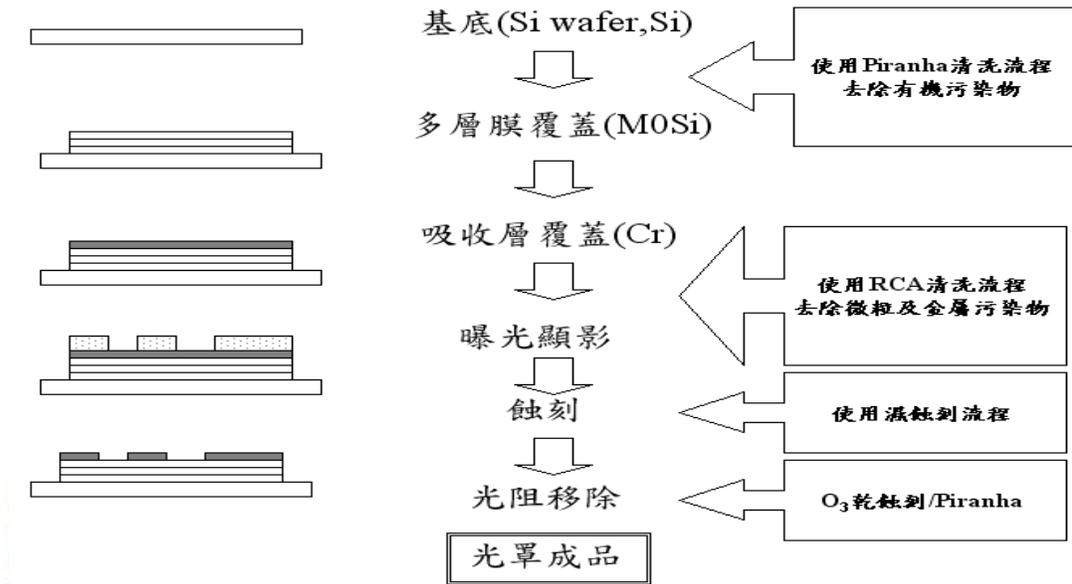


圖 3 光罩製造流程簡單示意圖[5]

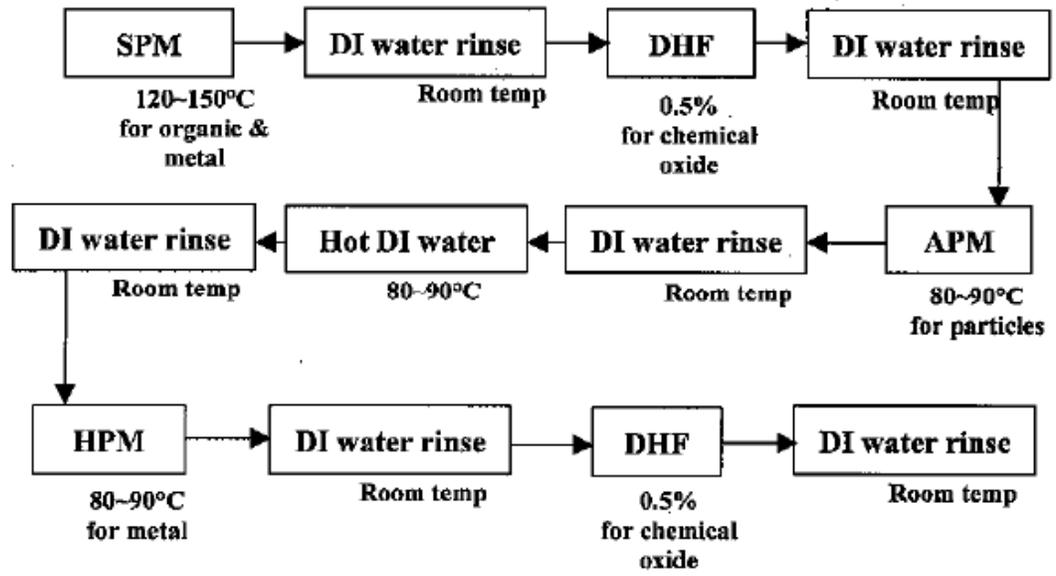


圖 4 傳統 RCA clean 流程[30]



2.2 Haze 形成機制

霧狀污染 - Haze 為光罩表面的一種污染，Grenon et al. [1] 在 1999 年首次提出 sub-pellicle defect 形成的機制，研究指出不同的保護膠膜材質，經曝光後所產生的光化學反應，是不相同的；他們同時應用表面元素分析儀 EDX (energy dispersive x-ray) 及飛行時間二次離子質譜儀 ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry)，進行光罩上污染物分析，指出污染物分別為含有硫離子 (sulfur ion) 以及銨離子 (ammonium ion)。

Shimada et al.[6]提出 Haze 是因光罩表面的化學殘留物質，接收到 193 nm 曝光能量並累積到一定值 (閾值 threshold)，化學殘留物質進行光化學反應而形成(圖 4)，主要為硫酸銨。研究中亦指出，Haze 產生的數量與硫離子殘留濃度呈正相關，如果硫離子殘留濃度小於 5 ppb，即使累積曝光能量達到 30 KJ/cm²，Haze 也不會形成，這意味著光罩在實廠使用壽命的延長，也就是可以增加晶圓曝光產能，所以如何降低離子殘留濃度，是很需要被探討的。

Haze 的特徵是生長的十分緩慢，一旦產生之後，便會急速擴張(圖 5)。由前一小節可以得知，形成硫酸銨所需的硫離子與銨離子，最主要的貢獻來自 piranha 提供的硫離子及 RCA 中 APM 提供的銨離子。

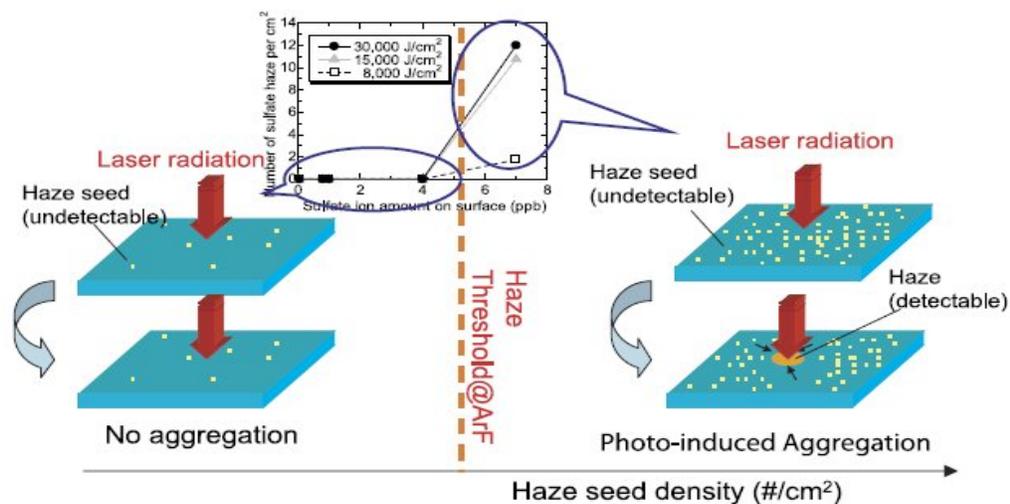


圖 5 Haze 生成模式與閾值關係[6]

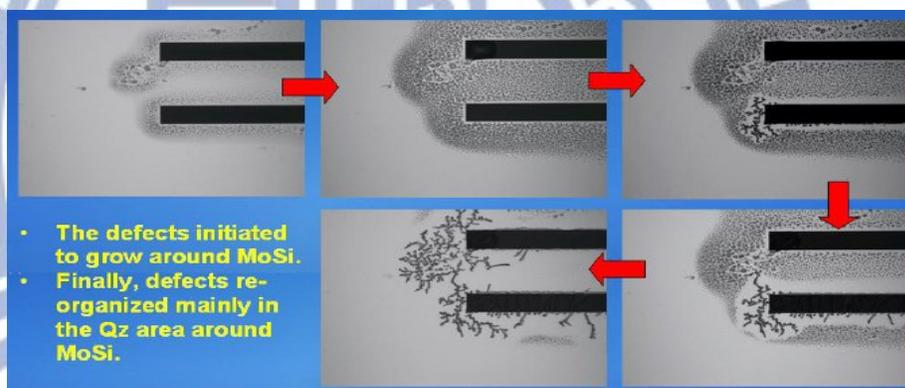


圖 6 霧狀污染：缺陷受光照累積能量後產生[7]

Bhattacharyya et al.[2]認為缺陷成長數量與重複曝光次數相關，當曝光次數到達 700 次以上，缺陷數量則會大幅增加，同時也提出光罩平面所累積的曝光能量與缺陷數量呈正相關，也就是說曝光次數及累積能量越多，則缺陷的數量也隨之大幅增加。同時提出在原本使用 248nm 的顯影製程中，光罩清洗流程所殘留的硫離子，經曝光能量的累積所產生的硫酸銨，對良率並不會有所影響，但是由於硫酸銨在 193nm 下有強烈吸收，穿透度大幅下降 (13%)，所以 193 nm 製程受到硫酸銨缺陷的影響較其他波長(如 248 nm)更為嚴重(圖 6) [31]。

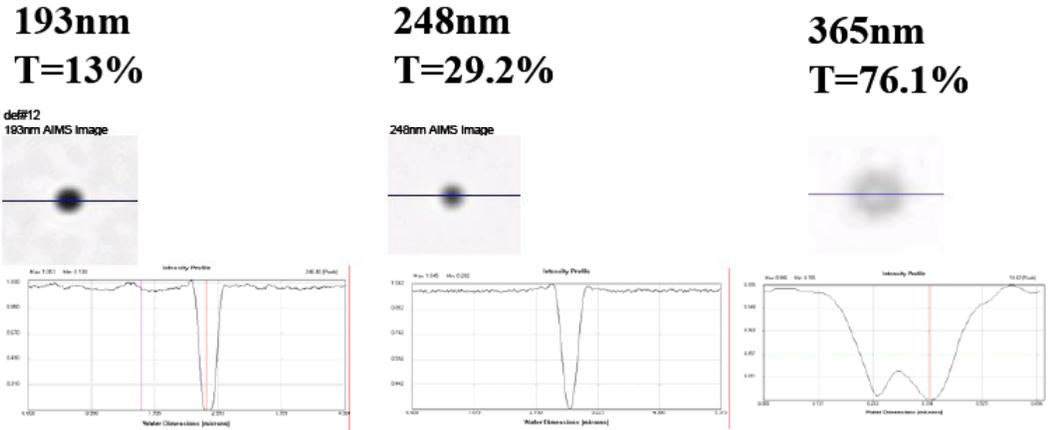
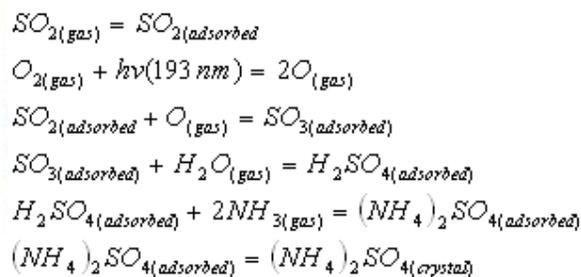


圖 7 不同波長透光度 T 受到硫酸銨缺陷衝擊之影響[31]

另外，Wu et al.[3]針對 Haze 形成機制，提出一個硫酸銨結晶形成的全反應式。



硫離子被光罩表面吸附，氧化成為二氧化硫 (SO_2)，而大氣中的氧分子接收 193 nm 光照射能量，進行光化學反應降解為氧原子，將二氧化硫氧化形成三氧化硫，再與大氣中的水氣進一步形成硫酸，此時若存在氨，則容易形成硫酸銨。Wu 認為在 248 nm 照射下，能量不足以讓氧分子降解為氧原子，這也是 193 nm 微影製程產生的 Haze 數量遠超過 248 nm 的原因。

2.3 Haze 污染來源

Bhattacharyya et al.[2]以拉曼光譜 (Raman spectroscopy) 分析出硫酸銨缺陷，並提出此種缺陷可能來源為清洗過程中潤洗水 (rinse water) 所殘留的 SO_4 及 NH_3 與環境大氣的 CO_2 進行反應而形成。

Han 等人[8]以 Auger Electron Spectroscopy (AES) 分析 Haze 組成，發現主要成份為碳及硫，並認為碳是來自殘留光阻，硫則是來

自大氣或光罩製造過程的硫酸鹽殘留。故將 Haze 形成的來源因子概分為二：一是氣狀污染物，另一是光罩製造過程所殘留的化學物質。

以 PSM 製造過程為例，為了產生相移層需兩次曝光，在第二次曝光時，光阻直接與 MoSiON 及石英玻璃的介面接觸，然後才被拔除，若有殘留光阻，則是提供了污染物生長所需晶種，在曝光過程與大氣中的水分進行光化學反應，而形成缺陷。下圖為 Han 等人提出 Haze 形成因子間的相互關係。主要因子有四：一、光罩清洗過程；二、光罩組成及其材質；三、光罩貯存環境；四、Fab 曝光環境。接著會以這四個面向進行文獻討論。

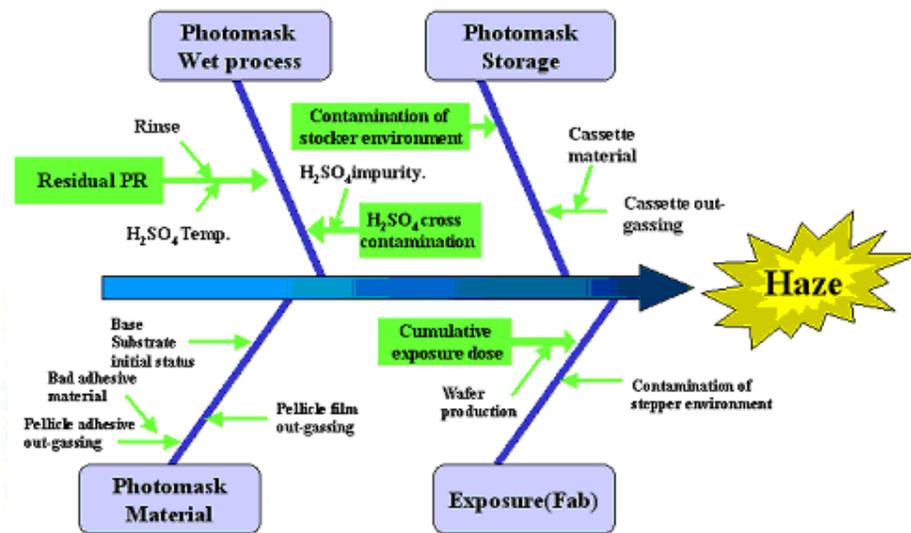
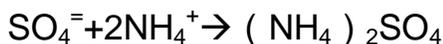


圖 8 Haze 形成因子間的相互關係[8]

2.3.1 光罩清洗過程

Eschbach et al. [18] 針對 Grenon 所提出的硫離子殘留造成 Haze 形成，有著更詳盡的說明，指出在光罩 piranha 清洗流程中，殘留的硫離子會與 NH_4OH 中和流程殘留的 NH_4^+ 以及環境中的 NH_3 蒸氣形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 結晶，其反應式如下：



Eschbach 並認為一定要避免光罩曝露在硫離子環境下，以及增加 NH_4OH 進行中和作用，同時評估尋找替代 piranha 清洗流程的化學品（如臭氧水等），以減少硫離子出現頻率。

Ishii et al.[9]在探討光罩清洗方式時，針對不同的潤洗溫度以及兩

種潤洗方式進行實驗 (圖 9) , 發現提高潤洗時的溫度 , 可有效降低硫離子含量 , 而使用旋轉式潤洗(spin rinse)亦比浸泡式潤洗(dip rinse)效果為佳 , 故目前所提出的清洗方法 , 多搭配使用旋轉式潤洗。

由於清洗流程所導入的硫離子及銨離子污染 , 為 Haze 產生的重大貢獻者 , 後面的章節也將針對這部分進行研究討論。

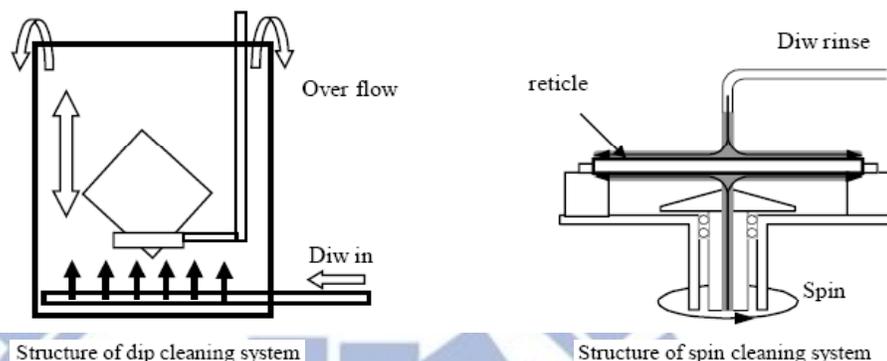


圖 9 不同潤洗方式之清洗系統 [9]

2.3.2 光罩貯存環境

在光罩貯存環境方面 , 硫離子含量會受到外界空氣組成或是貯存盒釋氣的影響 , 尤其是貯存時間愈長 , 硫離子含量便愈高[9]。

Kim[10]提出來自貯存盒的硫離子 , 容易與清洗製程中殘留的銨離子結合 , 形成 Haze , 改良貯存盒材質可大幅提升光罩的閾值能量 , 也就是說光罩可承受更多的能量累積 , 不過 Kim 也發現 pellicle 對於閾值能量的影響 , 其實比貯存盒材質與貯存環境 , 都要來的重要。

2.3.3 Fab 環境

若製程環境中氮濃度較低 , 缺陷生長自然也隨之減少[2]。而在僅有氮與氧的曝光環境下 , 即使光罩含有硫離子 , 在提高曝光能量至 10 kJ/cm^2 情況下 , 也不會生成缺陷[9] , 而這是製程中可以控制的部分 , 但廠房運作成本也會相對提高。

2.4 清洗方法發展歷程

在進入清洗方法介紹前 , 先就其發展歷程進行說明 ; 傳統光罩清洗流程是從 RCA 清洗法改良而來 , RCA 清洗法為美商 RCA 公司 (Radio Cooperation of America) 在 1965 年開發 , 1970 年發表 , 為了矽晶圓所發展的清洗技術。由於其強大的清潔能力 , 進而在光罩製

造過程中為業界所採用。但清洗過程需使用大量的超純水，最後會產生大量的廢水，處理的方式與成本亦是難解的問題。

早在 1998 年，Nagamura et al. [20]已嘗試使用電解水清洗光罩，但是考量清洗效率以及當時主力為 248 nm 製程，並無嚴重 Haze 問題，所以尚未廣為研究討論。

在 1999 年，Grenon et al. [1]首次指出 Haze 成分主要為硫離子及鉍離子，並認為最大來源為光罩製造過程的傳統清洗方法，開啟了各界研究 Haze 的探索之旅。

在 2000-2004 年，主力研究是在探討 Haze 本質，同時朝改良 SPM 方法進行，另外導入其他清洗單元[13]，如 UV 及 O₃。在 2004 年後，開始大量引入各種清洗單元，並將各單元相互搭配，試圖找出最優化清洗方式，如 SPM 減量、O₂ 電漿、稀釋 SC1、超音波震動 (Mega-sonic)、高溫潤洗水、UV 曝光、加熱平板、臭氧水、臭氧、氫化水。

先前的研究內容，主要聚焦在降低清洗後的離子殘留，以及清洗效率的提升，爾後為了延長光罩使用壽命，更加入清洗單元對於光罩光學性質的影響探討，包括相移損失 (Phase loss)、穿透度 (Transmission) 等，這裡的光罩壽命指的是相移損失超過允許值，例如 EAPSM 的光學要求：相移角度 $180^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 。也就是說，若每次清洗相移損失為 0.5° ，則清洗次數達 10 次後，此光罩便無法達到光學要求了。

三、 研究方法

本文藉由下列方式進行研究，分為相關文獻整理分析及主要研究重點的探討，包括可降低光罩清洗流程的離子殘留之清洗方式研究比較，以及將清洗方法進行光罩光學性質影響評估之相關資料及同時彙整分析，以下一一簡要說明之：

(1) 可降低光罩清洗流程的硫離子或銨離子殘留之清洗方式

由探討光罩清洗流程，依其對各清洗方式的移除離子殘留之效率進行比較及彙整，分析各方法對於降低 Haze 的貢獻程度。

(2) 比較各清洗流程對光罩光學性質的影響

探討各清洗方法對於不同光罩材質的光學性質影響程度，選取適當方法以彙整出最佳污染控制策略。

3.1 傳統光罩清洗方法介紹

前文提及傳統光罩清洗流程是從 RCA 清洗法改良而來。以下說明 RCA 清洗方法的主要單元：[12] [30]

Piranha Clean (又稱 SPM : sulfuric peroxide mixture; $H_2SO_4+H_2O_2$ 於 120~140) 硫酸+過氧化氫混合物；一般使用於去除有機污染物，由於有機化合物會造成表面疏水性增加，須先去除後，才不致影響後續處理效率。

Dilute HF Clean (HF 或 DHF 於 20~25) 氫氟酸或是稀釋氫氟酸；主要去除氧化層，如氧化物、二氧化矽及氧化矽，減少表面金屬含量。

RCA Standard Clean 1(SC-1 : standard chemical 1, 又稱 APM : ammonium peroxide mixture ; $NH_4OH+H_2O_2+ H_2O$ 於 65~80) 氫氧化銨+過氧化氫+去離子水混合物；SC-1 為鹼性溶液，可將微粒氧化或是利用靜電排斥效應，而從表面移除微粒；微粒對於表面附著機制，一般會以膠體理論 (colloidal theory) 進行解釋。

如圖 10 所示，當微粒懸浮在溶液中，其周圍會被正電群 (stern layer) 所包圍，為了達到電荷平衡，其外圈會在受到一層負電荷的包圍，這就是所謂的雙層現象 (double layer)。當溶液離子強度低時，為了達到電荷平衡，需要較大的體積，微粒之間則是以互斥力 (repulsion force) 保持距離。

若溶液離子强度高時，需要保持電荷平衡的體積減少，微粒間距離縮小，此時凡得瓦力 (van der waal's force) 的吸引力大過互斥力，微

粒就會開始聚集。將光罩表面想像成巨大的粒子，與溶液界面產生雙離子層，則可以解釋微粒附著機制[30]。

微粒移除機制則是以界達電位 (zeta potential) 說明，微粒上累積的離子所引發的靜電壓，即是界達電位。如果兩個體的界達電位為正負相反，就會產生吸引力。而金屬氧化層在強酸下，界達電位為正，強鹼下則為負，SC1 可使微粒及光罩表面電位呈現負值，進而產生互斥力，而去除之。

H_2O_2 為強氧化劑，可使微粒與表面氧化，破壞微粒與表面間的吸附力，其亦可移除有機及部份金屬污染物。

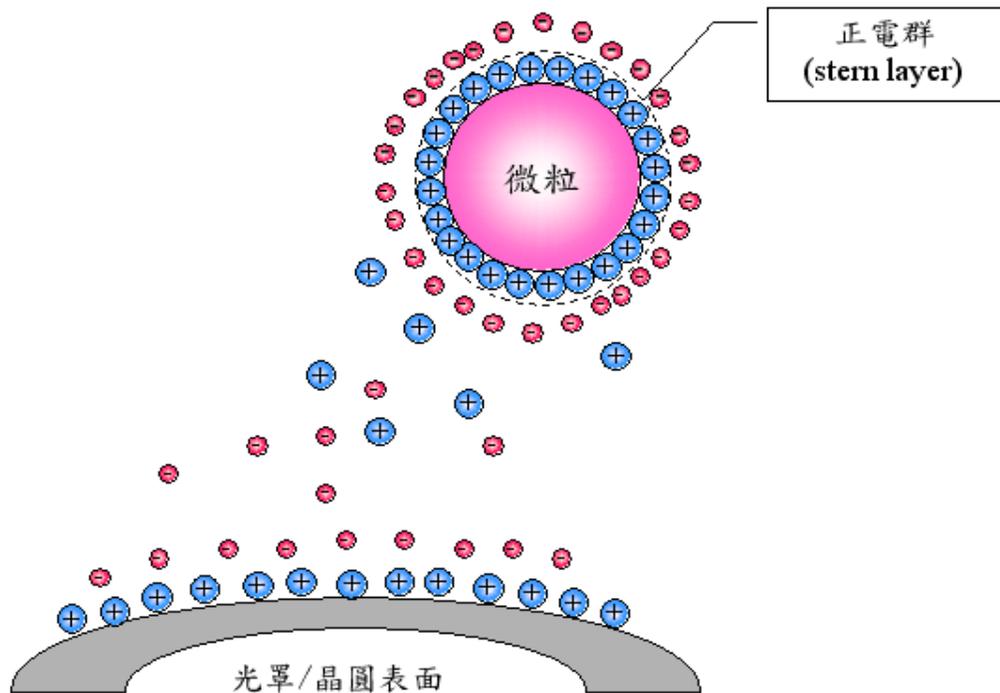


圖 10 微粒與表面間形成的雙層電子 (ionic double layer)

RCA Standard Clean 2 (SC-2 又稱 HPM ; $HCl+H_2O_2+H_2O$ 於 65~85) 氯化氫+過氧化氫+去離子水混合；HPM 為酸性溶液，可移除金屬污染物。

超純水 (UPW ; ultra pure water) 也稱為去離子水。超純水作為稀釋化學品的用途，可做成含臭氧成份水溶液，以及用作化學品清洗後的潤洗劑。

上述為 RCA 法各清洗單元說明，整理為表 1。

表 1 RCA 所使用化學藥劑及相對應可去除之污染物 (本文整理)

名稱	Piranha Clean (SPM)	Dilute HF Clean	RCA Standard Clean 1 (SC1 or APM)	RCA Standard Clean 2 (SC2 or HPM)
組成	$H_2SO_4+H_2O_2$	$HF+H_2O$	$NH_4OH+H_2O_2+H_2O$	$HCl+H_2O_2+H_2O$
比例	4:1	1:50	1:1:5~1:2:7	1:1:6~1:2:8
清潔溫度	120~140°C	20~25°C	65~85°C	65~85°C
清潔時間	10~15 分鐘	15~30 秒	10~20 分鐘	10~20 分鐘
去除污染物	微粒	原生氧化物	微粒/有機物	金屬

而傳統光罩清洗則採用 RCA 法中的 SPM 及 SC1 兩大部分, (圖 11)。

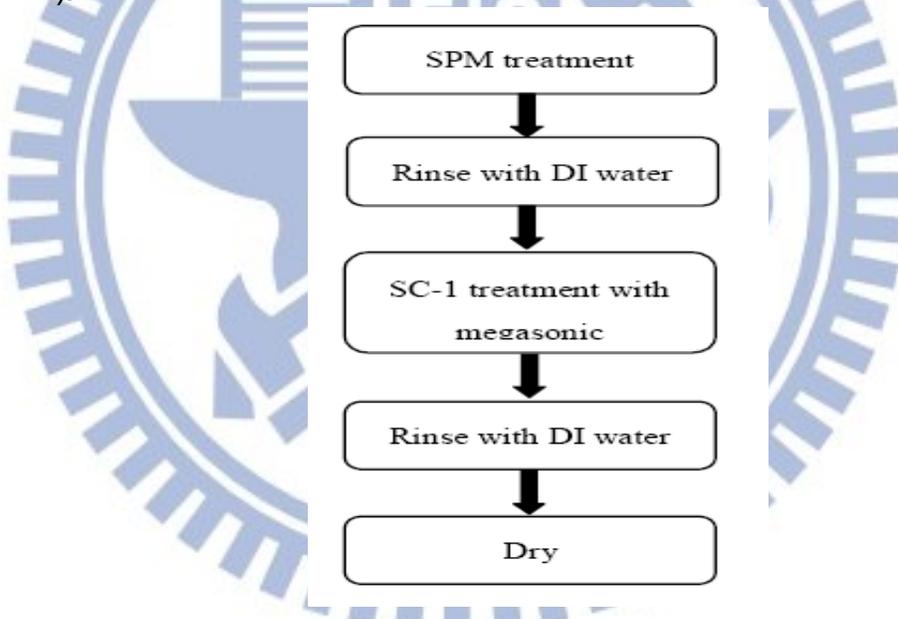


圖 11 傳統光罩清洗流程[11]

由上圖得知,光罩清洗方法的清洗單元主要是 SPM 與 SC1, SPM 所含的硫離子及 SC1 所含的銨離子, 為 Haze 形成的離子貢獻者, 通常硫離子殘留濃度 < 30ppb 在波長 248 nm 下 是可以忍受的, 但微量的硫離子在石英表面扮演晶種的角色, 所形成的結晶, 在波長 193 nm 下卻會影響光學品質。傳統法通常使用高溫超純水進行潤洗, 以減少離子殘留, 但是相對的也會造成光罩相移角度的損失, 進而縮短光罩的壽命。

為減少來自光罩清洗流程的離子殘留，Graham et al[13]整理了許多方法，包括：SPM 減量、O₂ 電漿、稀釋 SC1、超音波震動 (Mega-sonic)、高溫潤洗水、UV 曝光、加熱平板、臭氧水、臭氧、氫化水。

許多研究常常將上述方法混合使用，以便模擬出最佳條件。為了減少因使用 piranha 清洗所造成的硫離子殘留，許多研究仍舊保留 NH₄OH，以極低濃度參與清洗，這對於二次元光罩中的 Cr 是合適的，但是對於 EAPSM 中的 MoSi 卻是有負面的影響，事實上當初發展出來的 RCA 法，是為了去除晶圓表面的微粒，而且是金屬微粒，因此需要 NH₄OH 提供強大的中和作用，以消除微粒與表面的靜電吸附力，但實際光罩製造過程，並不會產生重大金屬污染，而鹼性溶液對於 MoSi 的傷害，所造成相角度損失，進而限制了光罩清洗次數，也影響光罩的壽命。

3.2 清洗單元介紹[11]

SPM：由於 SPM 是利用硫酸的強氧化力去破壞有機物的碳氫鍵結，當硫酸與過氧化氫混合後，會產生卡羅酸 (Caro's acid) 可以與 H₂O₂ 反應得到 OH· 和 HSO₄· 自由基，再與有機物作用成為 CO 及 CO₂ 反應產物。



由於 SPM 有強大的氧化能力，對於有機污染物有良好的移除能力，同時對於光罩的光學性質損害不大，到目前為止，仍然大量運用著，但卻也提供了 Haze 生成所需的硫離子來源，為保留其強大的微粒去除效率，部分研究將 SPM 以減量方式，加入其他殘留離子控制手法，重新投入清洗流程中。

稀釋 SC1/ 超音波震盪：SC1 主要是移除微粒及中和 SPM 殘留的酸，但先前提及，鹼性溶液會造成以 MoSiON 為基底的 PSM 相角度損失，進而影響光罩使用壽命，且其為 Haze 形成的貢獻者之一，所以在考量微粒移除效率前提下，進行減少 SC1 濃度或是完全不使用的評估；另外 SC1 通常會搭配 Megasonic (M/S, 百萬赫次超音波)，可提高細小微粒去除效率，但是過強的能量也會直接損害光罩上的圖案 (Pattern)。

O₂ 電漿：利用 O₂ 電漿產生自由基與污染物反應，用以灰化光阻，及微小的有機物，移除光阻能力十分優良，但後續產生的微粒卻較難去除，在後續的研究較少被提及。

高溫潤洗水：對於殘留離子移除率十分良好，但與 SC1 面臨相同的問題，也會造成以 MoSiON 為基底的 PSM 相角度損失。

UV 曝光：有機物的附著，會使表面變成疏水性，採用 UV 前處理可以提高表面親水性，也就是說可減少清洗時間；也可加速 NH_4SO_4 形成，而易於在後續潤洗的製程被移除。另外若是在 UV 照射系統中，提供氧氣或是空氣，可產生臭氧，亦是強氧化劑的一種，對於去除微粒也是非常有助益。

平板加熱法：主要是移除揮發殘留物，例如氨。與 UV 相同，也可加速 NH_4SO_4 形成，而易於在後續潤洗的製程被移除。

臭氧水或臭氧：由於有強大的氧化能力，電化學勢潛能為 2.08V，通常在研究中用來取代 SPM，而不會有硫離子的殘留，但是缺點是會損害光罩上的鉻，優點則是對於環境友善度高，可從 O_2 合成，剩餘的 O_3 也會降解為 O_2 ，不會留下氣態或液態的廢棄物。

氫化水 (Hydrogenated water) 或是 AHM (Ammonia and Hydrogenated water Mixture)：鹼性溶液與 SC1 類似，可中和無機污染物與光罩表面間的靜電吸力，可搭配 megasonic 以提高微粒去除效率，只加入少量氫氧化銨調整 pH 值，所以對於 MoSiON 的傷害較小。

UV 搭配 O_3 [14]：當 UV 光連續照射，可能會造成電子躍遷、殘留離子不穩定，而這些不穩定的分子更容易起反應，例如可形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 結晶，進而降解或分解。另外殘留物質成分，主要是來自傳統清洗方式與光阻中大量的碳氫化合物，被氧激活或曝光能量所破壞，此外可使金屬物種 (Mo, Cr) 以及 Si surface 進行更高階的氧化作用，改善可濕性 (wettability)，即親水性，而表面親水性的提高，可縮短清洗的時間，還可鈍化 Mo, Cr 表面，進而產生保護作用。UV/ O_3 在一開始的清洗製程出現，並不能直接降低化學殘留濃度，而是藉由提高表面親水性，進而改善清洗效率。

3.3 目前文獻研究方向

本研究整理近十年各界提出不同清洗手段[文獻 11,13-25,27-29]的方向 (圖 12)，主要集中在兩個應用面：一為使用深紫外光 (DUV) 照射大氣產生臭氧，即 UV/ O_3 法，另一為使用電解水法 (臭氧水/氫化水; $\text{DIO}_3/\text{DIH}_2$)，在水中以陰陽電極通電後產生，以臭氧產生的方式，又可區分為乾式法及濕式法，接下來將針對各模擬方法的清洗結果進行討論。

光罩清洗方法

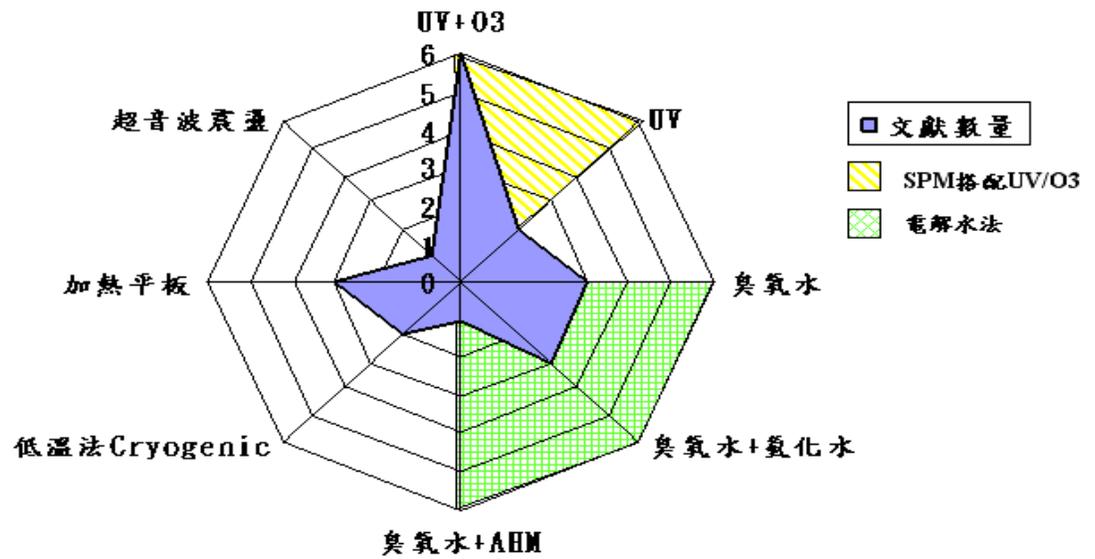


圖 12 歷年來光罩清洗方法 (本文整理)



3.4 清洗方法比較

接下來的章節將針對兩大常用清洗方法，所帶來的實際效率進行探討比較，評估因子包括微粒移除能力、離子殘留控制及是否造成光罩光學性質變化。

由於各研究數據呈現方式不一，為統一表現方式，主要以常用的相移光罩 - EAPSM (MoSi) 為清洗目標，傳統法為基準 (圖 9)，將數據標準化 (normalization)，並以一次清洗為準，以利相互比較。例如在文獻[11]研究中得到傳統法的相移角度為：每次清洗會減少 0.68 度，另一方法 A 會減少 0.3 度，將傳統法作為基準，則方法 A 的相對相移角度變化則為 $0.3/0.68=0.44$ ，表示方法 A 在相移角度部分，有著較傳統法優秀的表現，以此類推。

又因早期研究主要偏向去除離子殘留及去除微粒效率為重心，對於光學性質變化未多著墨，本研究將輔以清洗單元提供之個別光學性質變化，交叉比對其數據，嘗試引導出最恰當的代表性數據。

微粒移除能力基準值：傳統法，為"1"

離子殘留濃度基準值：傳統法，為"1"

光學性質變化基準值：相角度、穿透度變化，傳統法，為"1"

3.4.1 UV/O₃ 法

主要參考文獻為[11,13-19]，各方法數據整理如附錄一、二。
另外繪製結果如下。

(1)離子殘留率

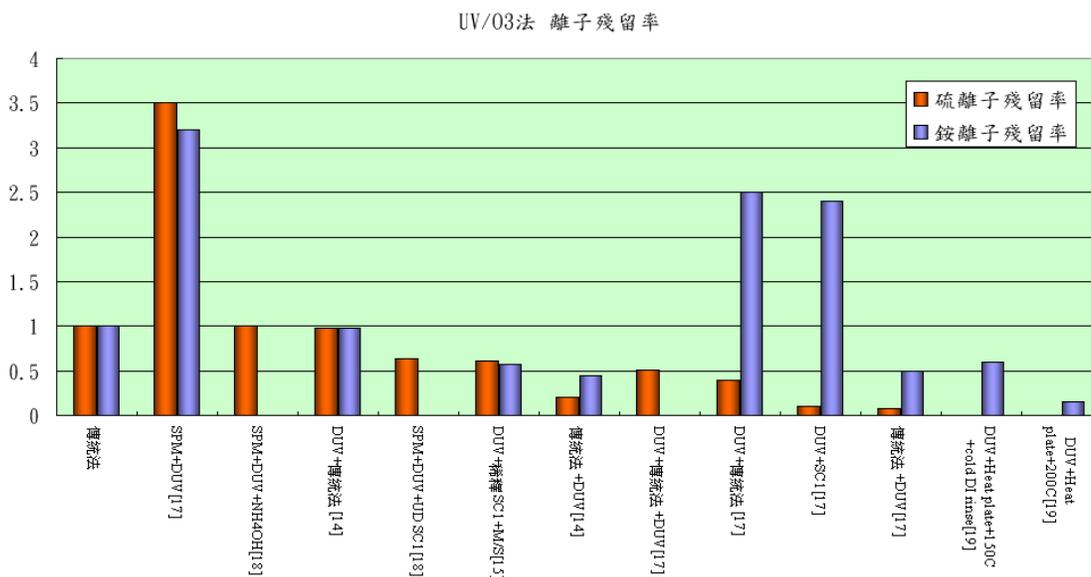


圖 13 比較不同 UV/O₃ 法之硫/銨離子殘留率

由圖 13 可知，許多方法捨棄傳統法中 SPM 或 SC1 的使用，以最直接的方式，去除硫離子或銨離子殘留，卻不能達到與傳統法一樣清洗效率；另一部分方法，則是證明若在傳統法後加入 DUV，可降低硫/銨離子殘留濃度[14][17]。Ryu et al.[14]提出以 UV/O₃ 法處理光罩污染物的可能機制 (圖 14)。

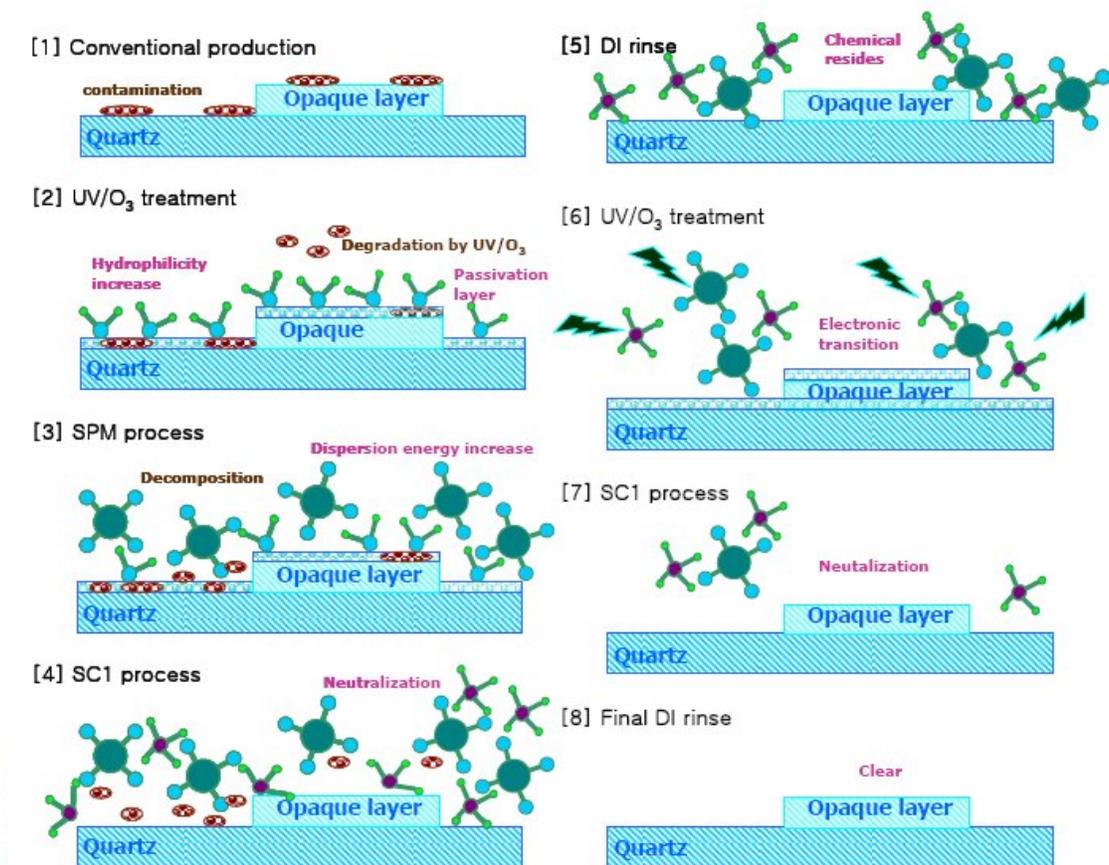


圖 14 UV/O₃ 處理污染物之假設機制

Ryu 提出以 UV/O₃ 法處理光罩表面污染物，主要是臭氧先降解有機污染物，使表面可濕性提高，利於傳統法的導入，同時也氧化光罩表面形成鈍態，保護光學性質不受後續處理傷害；而 SPM 移除污染物後，SC1 接著移除無機污染物，同時與 SPM 進行中和反應，之後殘留的離子，如同在 3.2 節提及，UV 照射會提供能量，造成電子躍遷、殘留離子不穩定，而這些不穩定的分子更容易起反應，例如可形成 (NH₄)₂SO₄ 結晶，進而降解或分解。若將 UV/O₃ 投入最初的清洗製程，是無法降低化學殘留濃度，但是可以藉由提高表面親水性，進而改善清洗效率。

(2) 光學品質比較

由圖 15 可看出，只要清洗方法中有 NH₄OH 或 SC1，即使可以配合其他手法，降低其對於相移角度的影響，但是與傳統法相比，僅能說是稍有改善。除非是將濃度大幅降低，或是完全不使用 NH₄OH 或 SC1，但是承擔的風險便是無法完全移除硫離子。

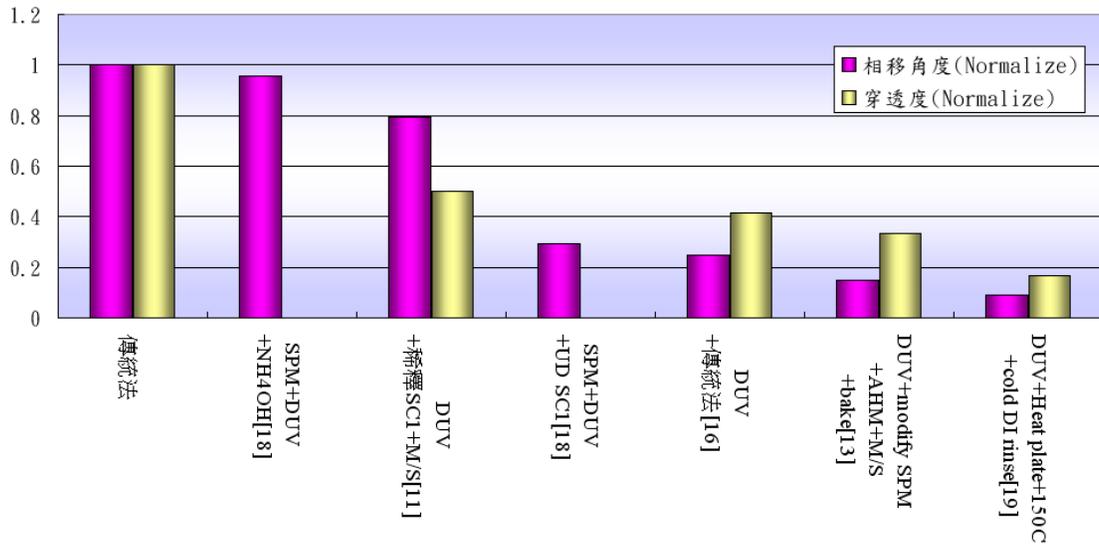


圖 15 比較不同 UV/O₃ 法之相移角度及穿透度變化

(3) 討論

在離子殘留率方面，表現最佳的是 Osborne 提出的預結晶法 [19]，主要的方法架構，是使用 UV 172nm 在含有氮及氧的反應室照射，提供足夠的能量及足量的銨，使光罩表面污染物先形成硫酸銨結晶，再以高溫烤盤 150-200 °C，使硫酸銨昇華，以低溫潤洗水，進行最後的清洗。

此法完全不使用含硫的化學品，單純利用污染物本身的昇華特性，移除污染物，因硫酸銨昇華速率在 250 °C 是 150 °C 的 275 倍，即 250 °C 昇華速率為 60 μg/min (1000 ng/sec)，Osborne 以一般光罩 (area=15×15 cm) 的硫離子污染約 0.5 ~5 ng/cm² 計算，若 1μg 硫離子轉化成硫酸銨，從烤盤上被移除的時間應小於 4 秒，但實際上還是受限於銨離子遇上硫離子，然後再碰撞形成硫酸銨的速率，也就是提高銨離子的濃度，有助於反應的發生。

在光學品質變化方面，最佳表現仍是 Osborne 提出的預結晶法。Kang et al.[31]的研究也應用熱處理，以降低硫離子殘留，Kang 直接在傳統法後加入 230 °C 高溫熱處理 10 分鐘，再以 80 °C 熱水潤洗，可使硫離子殘留濃度小於 0.18 ng/cm²。但是高溫潤洗水會造成相移損失，所以 Osborne 選擇以低溫潤洗水，進行最後的清洗，由結果看來，這是十分適合的選擇。

3.4.2 電解水法

主要參考文獻為[20-29]，各方法數據整理如附錄三、四。另外繪製結果如下。

(1) 離子殘留率

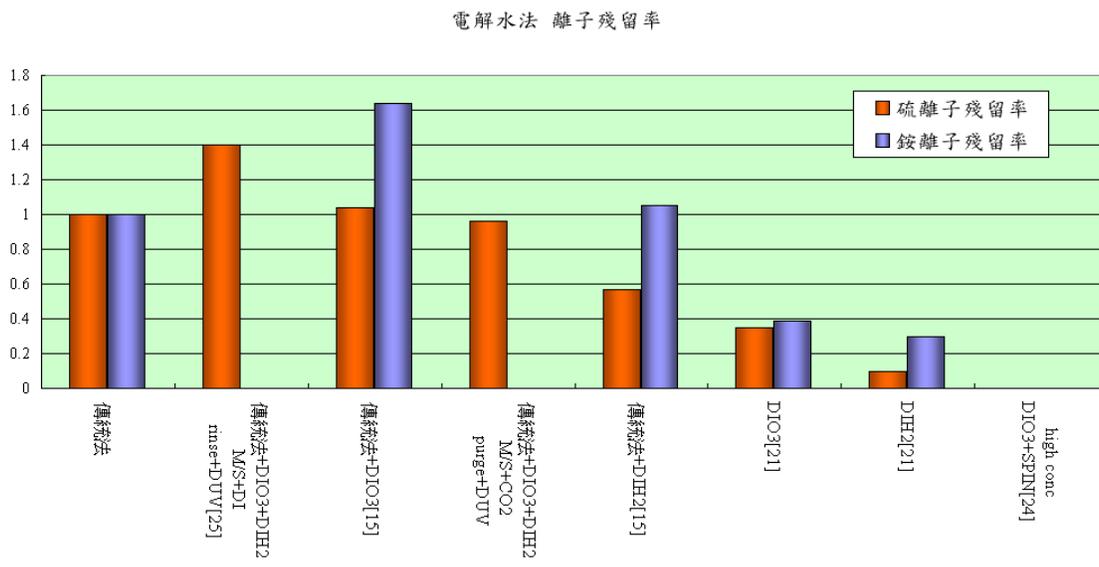


圖 16 比較不同電解水法之硫/銨離子殘留率

在使用電解水方面，針對硫/銨離子殘留研究數據較少，原因是在清洗效率部分，臭氧水的強氧化力可以完全取代硫酸，而氫化水加入少量的氫氧化鈉調整 pH 值，則可取代 SC1 在傳統法所扮演的角色，也就是可以中和無機物在光罩表面的靜電吸附力，結合 megasonic 可獲得較佳的去除效率，電解水的應用，可達到完全的 Sulfate Free cleaning，對於所以大部分的研究皆朝著光學性質方向，進行探討。

由圖 16 可知，臭氧水/氫化水與 DUV 不同處，電解水本身就有去除污染物的能力，所以不一定需要 SPM 或 SC1 強大的去除污染能力，當然還是有些研究希望與傳統法結合，以保留其強大的去除力，但是結果與前述相同，只要使用傳統法中的 SPM 或 SC1，硫離子/銨離子殘留就難以去除。

(2) 光學品質比較

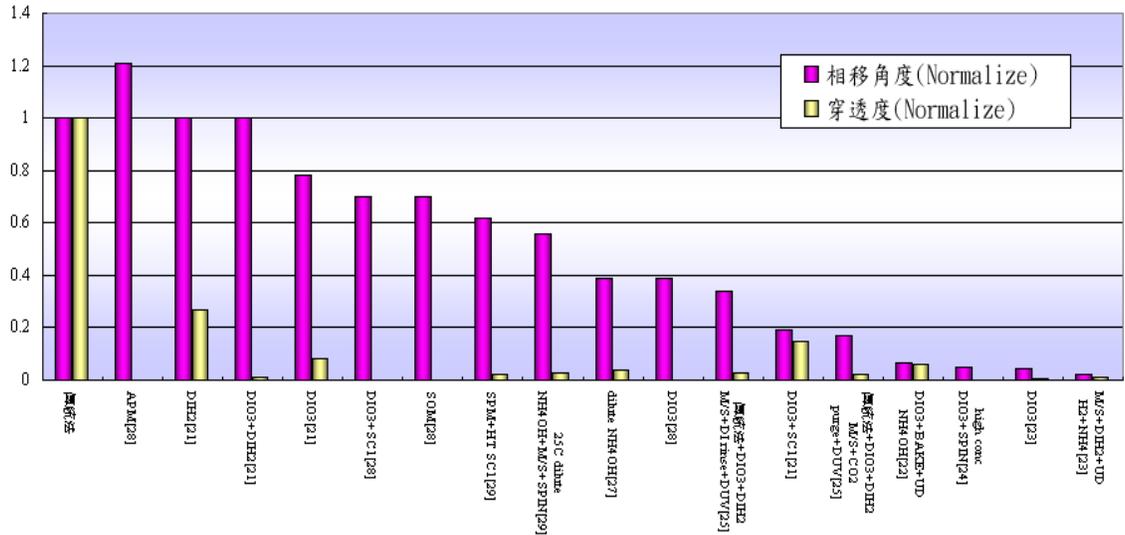


圖 17 比較不同電解水法之相移角度及穿透度變化

圖 17 說明了單獨使用臭氧水或氫化水，對於相移角度的傷害程度，與傳統法不相上下。

(3) 討論

雖然電解水本身就有去除污染物的能力，但是在微粒移除效率 (PRE, particle removal efficiency) 方面，卻是不比 SC1，其去除能力為：SC1>DIH₂>>DIO₃。因為臭氧水無法像 SC1 或 DIH₂ 可降低微粒與表面的吸附力，因而影響了臭氧水的對於微粒的移除能力，也會造成無機粒子再次附著，但在有機物移除的表現，甚至比 SPM 傑出，所以部分研究將臭氧水結合 SC1，但是由於臭氧會氧化金屬，會與鉻形成酸性物質，若再以 SC1 清洗，則此酸性物質會被溶解帶走，造成線寬的損失，所以不適用二位元光罩。

Anzai et al.[24]提出的清洗手法，在離子殘留部分，因未使用硫酸清洗，所以表現當然優於其他含有硫的清洗方法；此法主要是使用高濃度的臭氧水，加上旋洗法 (spin)，以去除光阻的效率作為評估，其中 spin 是利用高速旋轉產生的離心力，以及伯努利定律 (Bernoulli's Theorem)，使水滴脫離，(圖 18)。

伯努利定律 (Bernoulli's Theorem)

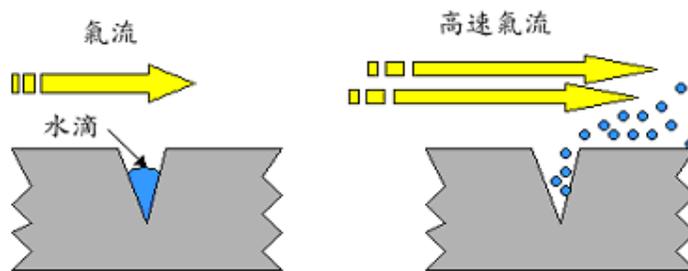


圖 18 以「伯努利定律」說明 Spin 原理

伯努利定律指出在一個流體系統，例如氣流或水流中，流速越快，則流體產生的靜壓力越小，而靜壓與動壓的總和維持不變。其公式如下：

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2$$

(其中 p 為流體壓力， ρ 為流體密度， v 為液體流速)

此方程式必須在不可壓縮、沒有黏滯力的穩定流體下才成立。

研究說明使用高濃度的臭氧水 (80ppm) 連續滴至光罩中心點，再加以高速旋乾而去除光阻，由於臭氧水與光罩表面接觸時間短，所以造成的相移損失並不大，但是此研究方法的樣品主要是沒有圖形 (pattern) 的光罩，所以並沒有針對 Spin 可能造成的圖形倒塌 (collapse) 多作探討。

另外，Osborne et al.[22]提出的 megasonic+DIH₂ +極稀釋 NH₄+H₂ 在光學性質方面也有良好的表現，要注意的是，megasonic 的強度，在線寬日益縮小的情況下，逐漸成為焦點，與 Spin 相同，也可能造成圖形的倒塌。

四、 結論

本研究主要針對 EAPSM 光罩清洗流程進行探討，尋求可降低霧狀污染形成的清洗方式，同時延長光罩的使用壽命。從離子殘留程度及相損失程度、光穿透度進行比較，在眾多無硫清洗方法(Sulfate free cleaning) 中，以 DUV 搭配熱處理方式對於消滅 DUV 光罩的霧狀污染最為適切。

選擇不使用傳統法，可大大降低超純水的使用量，且 DUV 產生臭氧的方式屬於乾式法，使用的化學品也大幅減少，對於環境負荷減少，友善度提高，對企業而言，可望達到清潔生產。惟需加熱至 200℃，所產生的溫室氣體，其碳足跡是否會抵銷前述因用水及化學品減量的優勢，且昇華的硫酸銨後續處理，尚有探討空間。

本研究提到目前發展方向多以臭氧取代硫酸為主，需特別注意的是，臭氧對於金屬的傷害，因 EUV 光罩使用了大量的金屬類化合物，例如鈦 Ru，在方法導入前期，則須加入考量。

本研究從諸多光罩清潔方法中，以前述分析手法，獲得最為適切的清洗方法。並在研究中比較各清洗單元的特性，在接下來的微影製程技術無論是走到 193 nm 浸潤式 (immersion) 微影技術或是極紫外線 (EUV) 微影技術，皆可參考各界對於 193nm DUV 光罩清洗方法的成果，為下一代製程節點作好準備。

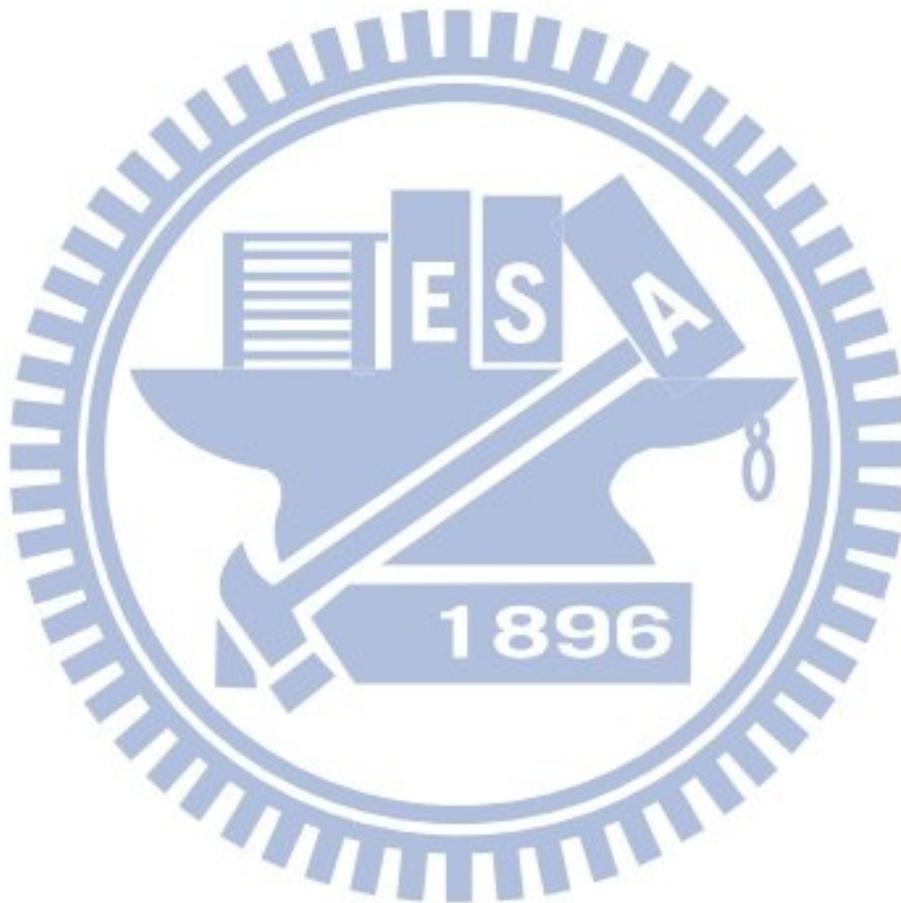
參考文獻

- [1] Grenon, B.J. , Peters, C. , Battacharyya, K. and Volk, W.,
“Formation and Detection of Sub-pellicle Defects by Exposure to DUV System Illumination”, Proceedings of SPIE Vol. 3873, 1999.
- [2] Bhattacharyya, K. , Volk, W. , Brown, D. , Ayala, J. and Grenon, B.J., “Investigation of Reticule Defect Formation at DUV Lithography”, Proceedings of SPIE, Vol. 4889, 2002.
- [3] Wu, Banqiu and Kumar, Ajay ” Theoretical Study of Mask Haze Formation.”, Proceedings of SPIE Vol. 6792, 2008.
- [4] 林陵杰, 「介層洞優先雙層鑲嵌製程之研究」, 南台科技大學, 碩士論文, 民國 94 年。
- [5] Nii ,H., Kinoshita ,H., Watanabe, T., Matsuo, Y. and Sugie, Y.,” Studies on EUV mask cleaning by dry and wet processes”, Proceedings of SPIE Vol. 6792, 2008.
- [6] Shimada,S. , Kanda, N. , Takahashi, N. , Nakajima, H. , Tanaka, H. , Ishii, H. , Shoji,Y. , Otsuki, M. , Naito, A. and Hayashi, N. “A new model of haze generation and storage-life-time estimation for mask”, BACUS NEWS, Vol.23, issue 4,2007.
- [7] Shiao; Chia-Hwa , Tsai,Chien-Chung , Hsu;T. , Tuan;S., Chang;D. , Chen; R. , Hsieh, F.” Evaluation, Reduction and Monitoring of Progressive Defects on 193nm Reticles for Low-k1 Process”, Proceedings of SPIE Vol.5446, 2004.
- [8] Han, Sung-Jae , Kim, Bo-Hye , Park,Jin-Hong , Kim, Yong-Hoon , Choi,Seong-Woon , Han,Woo-Sung,” The Study on Causes and Control Methods of Haze Contamination”, Proceedings of SPIE Vol.5645, 2005.
- [9] Ishii,H. , Tobita,A. , Shoji,Y. , Tanaka,,H. , Naito,A. and Miyashita, H., “Root cause analysis for crystal growth at ArF excimer laser lithography”, Proceedings of SPIE Vol. 5446, 2004.
- [10] Kim,Jong-Min , Patil, M. , Jeong, Woo-Gun , Hur, Ik-Boum , Shin,Cheol , Jung,Sung-Mo , Choi, Moon-Hwan , Choi,

- Sang-Soo," Haze generation effect by pellicle and packing box on photomask", Proceedings of SPIE Vol.6730, 2007.
- {11} Jeong, Woo-Gun , Park, Dong-Il , Park, Eui-Sang , Cho,Young-Woong , Choi, Se-Jong , Kwon, Hyuk-Joo , Kim, Jin-Min , Choi, Sang-Soo" A Comparative Evaluation of Mask Cleaning Performance", Proceedings of SPIE Vol. 5256, 2003.
- {12} 張和裕 , 「半導體晶圓的清潔劑」 , 2009。
- {13} Graham, Michael , McDonald, Andrew " Photomask cleaning process improvement to minimize ArF haze", Proceedings of SPIE Vol.6792, 2008.
- {14} Ryu, Jin Ho , Lee, Dong Wook , Ryu, Ji Sun , Kim, Sang Pyo and Han, Oscar " Novel cleaning techniques to achieve defect-free photomasks for sub-65nm nodes", Proceedings of SPIE Vol.6349, 2006.
- {15} Hitoshi Handa, Masumi Takahashi, and Hisatsugu Shirai," Study of reticle cleaning process for 130nm lithography and beyond", Proceedings of SPIE Vol. 4409, 2001.
- {16} Chovino, Christian and Dieu, Laurent" UV Light with Oxygen treatment of Phase shift photobank for Phase and Transmission control. Applicable to $M_xSi_{(1-x)}O_yN_{(y-1)}$ type", Proceedings of SPIE Vol.5130,2003.
- {17} Lee, Dong Wook , Jung, Ho Yong , Kim, Mun Sik , Lee, Jun Sik , Choi,Yong Kyoo , Han, Oscar " Effect of UV/O₃ treatment on mask surface to reducing sulfuric residue ions", Proceedings of SPIE Vol.5567, 2004.
- {18} Eschbach, Florence , Tanzil, Daniel , Kovalchick, Mike , Dietze, Uwe , Liu, Min , Xu, Fei " Improving photomask surface properties through a combination of dry and wet cleaning steps", Proceedings of SPIE Vol.5446, 2004.
- {19} Osborne, Steve , Takahashi,Hidekazu , Wostera, Eric " Mask Cleaning Strategies — A Continuous Ion Removal Concept", Proceedings of SPIE Vol.6283, 2006.
- {20} Nagamura,Y. , Usui, H. , Yoshioka, N. and Morimoto, H. " High performance photomask deaning process using electrolyzed water", Proceedings of SPIE Vol.3412, 1998.

- [21] Chovino, Christian , Helbig, Stefan , Haschke, Petr , Saule, Werner ” Investigation of Sulfate Free Clean Processes for Next Generation Lithography”, Proceedings of SPIE Vol.5992, 2005.
- [22] Osborne, Steve , Nanninga, Matthias , Takahashi, Hidekazu , Woster, Eric ” Mask Cleaning Strategies—Haze Elimination”, Proceedings of SPIE Vol.5992, 2005.
- [23] Osborne, Steve , Nanninga, Matthias , Takahashi, Hidekazu , Woster, Eric , Kanda, Carl ” Mask Cleaning Strategies—Particle Elimination with Minimal Surface Damage”, Proceedings of SPIE Vol.5992, 2005.
- [24] Anzai, Shingo , Takagi, Noriaki , Kamiyama, Tomoaki , Kawaguchi, Naotoshi , Kuwajima, Tsuneaki , Nakatsub, Makito , Hasegawa, Shin-ichi ” Sulfate-free photomask cleaning technology”, Proceedings of SPIE Vol.6283, 2006.
- [25] Perissinotti, Francesca , Sartelli, Luca , Cassago, Davide , Miyashita, Hiroyuki ” Full sulfate-free process: joint achievement of minimal residual ions and yield improvement.”, Proceedings of SPIE Vol.6730, 2007.
- [26] Singh, Sherjang , Helbig, Stefan , Dress, Peter , Dietze, Uwe ” Study on surface integrity in photomask resist strip and final cleaning processes”, Proceedings of SPIE Vol.7379, 2009.
- [27] Han, Sung-Jae , Yu, Sang-Yong , Sung, Moon-Gyu , Kim, Yong-Hoon , Yoon, Hee-Sun , Sohn, Jung-Mm” The Study on Characteristics and Control of Haze Contamination induced by Photochemical Reaction”, Proceedings of SPIE Vol.5130, 2003.
- [28] Chen, Gim , Reyes, Julio , Wood, James , Kashkoush, Ismail , Dieu, Laurent , Novak, Richard ” Immersion System Process Optimization for 248nm and 193nm Photomasks – Binary and EAPSM”, Proceedings of SPIE Vol.5256, 2003.
- [29] Son, Yong-Seok , Jeong, Seong-Ho , Kim, Jeong-Bae , Kim, Hong-Seok ” ArF Half-Tone PSM Cleaning Process Optimization for Next-generation Lithography. ”, Proceedings of SPIE Vol.4066, 2000.
- [30] 鄧宗禹、蔡明蒔 , 「以臭氧超純水清洗晶圓表面之簡介及應用」, 毫微米通訊 , 2001。

- [31] Eschbach, F. , Selassie, D. , Sanchez, P. , Tanzil, D. , Tolani, V. , Toofan, M. , Liu, H. , Greenebaum, B. , Murray, M. , Villacorta, R. “ArF lithography reticle crystal growth contributing factors”, Proceedings of SPIE Vol. 5567, 2004.



附 錄 — UV/O3 法數據比較【離子殘留率】

清洗條件	傳統法	DUV+modify SPM +AHM+M/S+bake	SPM+DUV	SPM+DUV+ NH4OH	DUV+傳統 法[14]	SPM+DUV+U D SC1	DUV+稀釋 SC1+M/S
硫離子殘留率	1	0.2 ng/cm2	3.5	1	0.98	0.64	0.61
銨離子殘留率	1	<1 ng/cm2	3.2		0.98		0.57
*資料來源		Photonic[13]	Hynix[17]	Intel [18]	Hynix[14]	Intel [18]	Fujitsu[15]

清洗條件	傳統法 +DUV[14]	DUV+傳統法+DUV	DUV+傳統法 [17]	DUV+SC1	傳統法 +DUV[17]	DUV+Heat plate+150C +cold DI rinse	DUV+Heat plate+200C
硫離子殘留率	0.2	0.51	0.4	0.1	0.08		
銨離子殘留率	0.44		2.5	2.4	0.5	0.6	0.15
*資料來源	Hynix[14]	Hynix[14]	Hynix[17]	Hynix[17]	Hynix[17]	SL[19]	SL[19]

附 錄 二 UV/O3 法數據比較【光學性質】

清洗條件	傳統法	SPM+DUV +NH ₄ OH	DUV +稀釋 SC1+M/S	SPM+DUV +UD SC1	DUV +傳統法	DUV+modify SPM +AHM+M/S +bake	DUV+Heat plate+150C +cold DI rinse
相移角度 (Normalize)	1	0.96	0.79	0.29	0.25	0.15	0.09
穿透度 (Normalize)	1		0.50		0.42	0.33	0.17
*資料來源		Intel [18]	PKL[11]	Intel [18]	DuPont[16]	Photonic[13]	SL[19]

附 錄 三 電解水法數據比較【離子殘留率】

清洗條件	傳統法	傳統法 +DIO3+DIH 2 M/S+DI rinse+DUV	傳統法 +DIO3+DIH2 M/S+CO2 purge+DUV	DIO3	DIH2	high conc DIO3+SPI N
硫離子殘留率	1	1.4	0.96	0.35	0.1	0
鉍離子殘留率	1			0.39	0.3	0
*資料來源		DNP[25]	DNP[25]	Toppan[21]	Toppan[21]	Toppan[24]

附 錄 四 電解水法數據比較【光學性質】

清洗條件	傳統法	DIH2	DIH2+NH4OH	APM	DIH2	SC1	DIO3	DIO3+DIH 2	DIO3+SC1	DIO3 +BAKE +UD NH4OH	M/S +DIH2 +UD H2 +NH4
相移角度 (Normalize)	1				1		0.78	1	0.19	0.065	0.023
穿透度 (Normalize)	1	0.01	0.1	1	0.27	0.29	0.08	0.01	0.15	0.06	0.012
*資料來源		Wacom[20]	Wacom[20]	Wacom[20]	Toppan[21]	Toppan[21]	Toppan[21]	Toppan[21]	Toppan[21]	SL[22]	SL[23]

清洗條件	high conc DIO3+SPI N	傳統法 +DIO3+DIH 2 M/S+DI rinse+DUV	傳統法 +DIO3+DIH2 M/S+CO2 purge+DUV	dilute NH4OH	DIO3+SC1	DIO3	APM	SOM	SPM +HT SC1	25C dilute NH4OH +M/S+SP IN
相移角度 (Normalize)	0.05	0.34	0.17	0.39	0.7	0.39	1.21	0.7	0.62	0.56
穿透度 (Normalize)	0.002	0.03	0.024	0.036					0.02	0.03
*資料來源	Toppan[24]	DNP[25]	DNP[25]	Samsung[27]	DuPont[28]	DuPont[28]	DuPont[28]	DuPont[28]	DuPont[29]	DuPont[29]