

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文

低濃度氫氧化氨、雙氧水混合物在深溝渠式記憶體
清洗製程之研究

Investigation of dilute Ammonia hydrogen Peroxide
Mixtures (APM) cleaning process in Deep Trench DRAM

研究生：李國智

指導教授：吳耀銓 教授

中華民國九十八年六月

低濃度氫氧化氨、雙氧水混合物在深溝渠式記憶體
清洗製程之研究

Investigation of dilute Ammonia hydrogen Peroxide Mixtures (APM)
cleaning process in Deep Trench DRAM

研 究 生：李國智
指 導 教 授：吳耀銓

Student : Kuo Chih Lee
Advisor : YewChung Sermon Wu Ph.D.

國 立 交 通 大 學
工 學 院 半 導 體 材 料 與 製 程 設 備 學 程
碩 士 論 文

A Thesis
Submitted to Institute of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Program of Semiconductor Material and Process Equipment
June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 八 年 六 月

低濃度氫氧化氨、雙氧水混合物在深溝渠式記憶體 清洗製程之研究

學生：李國智

指導教授：吳耀銓

國立交通大學工學院半導體材料與製程設備學程

摘 要

本論文研製之低濃度APM (Ammonia (NH₄OH) and hydrogen Peroxide(H₂O₂) Mixtures) 之清洗液分別清洗溝渠式標準型DRAM (Dynamic Random Access Memory, 動態隨機存取記憶體) 的DT段製程(deep trench)、STI 段製程(shallow trench isolation)和磊晶裸片(Bare wafer) 共三種實驗試片。清洗液測試前二種試片為微塵粒子的移除顆數，第三種試片則測試其表面粗糙度、崩潰電壓 (V_{BD} : Breakdown voltage) 和崩潰電荷 (Q_{BD} : Charge to breakdown)。清洗液實驗參數為濃度、溫度及超音波功率。本實驗推論出隨著濃度和溫度的上升，微塵去除的效果上升但表面損傷也大，利用試片C確認晶圓表面的損害程度，在移除效果和可接受損傷範圍中作取捨。本實驗試著降低4~5倍濃度從微塵移除量來看，清除效果並未明顯減少，並從試片C中得知晶圓損傷減少，故減低濃度來進行清洗是可行的。

Investigation of dilute Ammonia hydrogen Peroxide Mixtures (APM)
cleaning process in Deep Trench DRAM

Student : Kuo Chih Lee

Advisors : Dr. YewChung SermonWu

Department(Institute)of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, clean solution of dilute APM (Ammونيا (NH₄OH) and hydrogen Peroxide(H₂O₂) Mixtures) was evaluated to DT (Deep Trench) layer · STI(Shallow Trench Isolation)layer of standard deep trench type DRAM(Dynamic Random Access Memory)and p-type bare wafer, three kinds of test wafer. Check item in DT and STI test wafer was particle removed counts. Check item in bare wafer were wafer surface roughness · Breakdown voltage (V_{BD})and Charge to breakdown(Q_{BD}) ° Clean solution experiment parameter were solution concentration, temperature and megasonic power. In those experiments, increased concentration and temperature were increased particle remove efficiency, but also damage wafer surface. Used test wafer C to confirm wafer surface damaged to choose one way to particle removed rate and surface roughness. In this thesis, decreased 4~5 times concentration,

but particle remove counts not decreased very much, and in test wafer C could know wafer surface damage decreased. So used dulite APM to clean wafer were workable.



誌 謝

明月當空，夜涼如水，回想求學過程，五味雜陳，倍感艱辛，三年以來，雖不曾夜夜苦讀，但也戰戰兢兢，雖然沒有名列前茅，但也從來沒有重修的苦惱，開始唸這書的時候，股票分紅，股市萬點，寫完論文後，工廠倒閉，資遣裁員，雖結果令人哭笑不得，但也因拿到這碩士學位，使得新工作銜接上更加順利，所以有書可以唸真是一件幸福的事。

首先我感謝我的妻子，每當晚上，假日上課時，總是默默包容和無怨的支持我，再來我要感謝的是我的兩個孩子，他們的銀鈴的笑聲總是使我幾乎快要放棄的心再次勇敢堅強起來，我也要感謝我的指導教授，對我這種駑鈍的學生總是耐心不厭其煩的講解，更要感謝二位口試委員的提醒，使得本文更加完整。

蛙鳴蟲唧，萬籟俱靜，遠方偶爾傳來一聲犬吠，很高興可以在這不景氣的時代完成學業，更高興的是可以為這不景氣的時代貢獻一份心力。

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iv
目錄	v
圖目錄	vii
表目錄	xii
符號說明	xiii
一、	緒論.....	1
1.1	前言.....	1
1.2	研究動機.....	3
二、	文獻回顧與理論背景研究.....	6
2.1	微塵移除與吸附之機制.....	6
2.1.1	毛細引力.....	7
2.1.2	凡得瓦力.....	7
2.1.3	靜電力.....	10
2.2	乾式與濕式二大類的潔淨法.....	15
2.2.1	乾式清洗法.....	15
2.2.1.1	雷射輔助系統清除微粒技術.....	16
2.2.1.2	高速氣流清除微粒技術.....	17
2.2.1.3	離心力清除微粒技術.....	17
2.2.1.4	靜電法清除微粒技術.....	18
2.2.2	濕式清洗法.....	19
2.2.2.1	化學濕式清洗法.....	19
2.2.2.2	物理濕式清洗法.....	21
2.3	RCA 標準清洗之研究進程.....	24
2.4	APM 移除微塵粒子機制.....	27
2.5	微塵計數器.....	31
三、	實驗流程設定.....	35
3.1	實驗器材與架設方式.....	36
3.2	試片的預備與成份.....	39
四、	清洗實驗結果與討論.....	43
4.1	不同 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 A 的微塵移除效果.....	43
4.1.1	不同 APM 濃度對試片 A 的影響.....	44
4.1.2	不同 APM 溫度對試片 A 的影響.....	45
4.1.3	不同 MEGA-SONIC 功率對試片 A 的影響.....	46

4.2	不同 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 B 的微塵移除效果	47
4.2.1	不同 APM 濃度對試片 B 的影響	48
4.2.2	不同 APM 溫度對試片 B 的影響	49
4.2.3	不同 MEGA-SONIC 功率對試片 B 的影響	50
4.3	不同 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 C 表面及電性的影響	51
4.3.1	不同 APM 濃度對試片 C 的影響	52
4.3.2	不同 APM 溫度對試片 C 的影響	55
4.3.3	不同 MEGA-SONIC 功率對試片 C 的影響	56
五、	結果與討論及未來之工作.....	59
5.1	結果與討論.....	59
5.2	未來工作.....	61
參考文獻	62
附錄 A	A-1
附錄 B	B-1



圖目錄

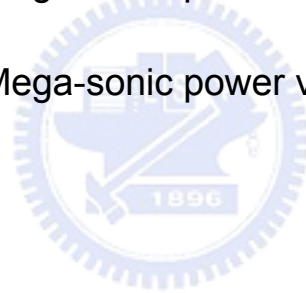
圖 1-1 RCA標準清洗法在Pre-gate clean之流程	5
圖 2-1 最大毛細力量作用在氣、液交界處	7
圖 2-2 微塵粒子與晶圓之間之距離	8
圖 2-3 微粒子雙離子層模式之能量關係圖	12
圖 2-4 微塵粒子與晶圓表面形成之雙離子層模式	13
圖 2-5 晶圓表面呈微蝕刻而使微塵粒子去除	14
圖 2-6 微塵與晶圓的接觸面和非與晶圓的接觸面所受之壓力不同	14
圖 2-7 雷射技術三種清除方式示意圖	16
圖 2-8 高速氣流二種清除方式示意圖	17
圖 2-9 離心力法清除方式示意圖	18
圖 2-10 靜電法清除方式示意圖	19
圖 2-11 靜電法清除方式示意圖	20
圖 2-12 機械式擦洗示意圖	21
圖 2-13 高壓液體噴灑示意圖	22
圖 2-14 超音波移除氣泡流程	23
圖 2-15 微塵粒子在APM移除的二種方式	28
圖 2-16 OH ⁻ 基蝕刻晶圓表面造成表面粗糙的二個路徑	31

圖 2-17 二種particle counter的量測方式	31
圖 2-18 Light scattering 示意圖	32
圖 2-19 volumetric type particle counter	33
圖 2- 20 in situ type particle counter.....	34
圖 3-1 三種試片的測試項目	35
圖 3-2 UW8000 之外觀、化學循環系統及超音波系統簡圖.....	37
圖 3-3 PLCA-800 particle counter optical system	38
圖 3-4 百萬赫茲超音波電流偵測系統.....	38
圖 3-5 整個實驗機台配置圖	39
圖 3-6 試片A微塵形成的原因.....	40
圖 3-7 arsenic drive in failure cause n ₁ phase range abnormal	40
圖 3-8 EDX before HDP deposition particle source almost	41
圖 3-9 Particle cause a void in HDP SiO ₂ isolation	41
圖 3-10 試片C實驗流程與實驗項目	42
圖 4-1 試片A在清洗時所量測之微塵數量	44
圖 4-2 試片A在清洗時所量測之微塵數量.....	45
圖 4-3 試片A在清洗時所量測之微塵數量.....	46

圖 4-4 試片A在清洗時所量測之微塵數量.....	47
圖 4-5 試片B在清洗時所量測之微塵數量.....	48
圖 4-6 試片B在清洗時所量測之微塵數量.....	49
圖 4-7 試片B在清洗時所量測之微塵數量.....	50
圖 4-8 試片B在清洗時所量測之微塵數量.....	51
圖 4-9 試片C在清洗時改變濃度所量測之表面粗糙度 (RMS)	53
圖 4-10 試片C在清洗時改變濃度所量測之崩潰電壓 (V_{BD})	54
圖 4-11 試片C在清洗時改變濃度所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})	54
圖 4-12 試片C在清洗時改變溫度所量測之表面粗糙度 (RMS)	55
圖 4-13 試片C在清洗時改變溫度所量測之崩潰電壓 (V_{BD})	56
圖 4-14 試片C在清洗時改變溫度所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})	56
圖 4-15 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之表面粗糙度 (RMS) ..	57
圖 4-16 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之崩潰電壓 (V_{BD})	58
圖 4-17 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})	58
圖A-01 : APM AFM analysis, #A, 1:2:50 vs. 晶圓表面粗糙度A-1	
圖A-02 : APM AFM analysis, #B, 1:2:50 vs. 晶圓表面粗糙度.....	A-1
圖A-03 : APM AFM analysis, #A, 1:2:100 vs. 晶圓表面粗糙度.....	A-1

圖A-04 : APM AFM analysis, #B, 1:2:100 vs. 晶圓表面粗糙度	A-1
圖A-05 : APM AFM analysis, #A, 1:2:200 vs. 晶圓表面粗糙度	A-2
圖A-06 : APM AFM analysis, #B, 1:2:200 vs. 晶圓表面粗糙度	A-2
圖A-07 : APM AFM analysis, #A, 1:2:500 vs. 晶圓表面粗糙度	A-2
圖A-08 : APM AFM analysis, #B, 1:2:500 vs. 晶圓表面粗糙度	A-2
圖A-09 : APM AFM analysis, #A, 1:2:1000 vs. 晶圓表面粗糙度	A-3
圖A-10 : APM AFM analysis, #B, 1:2:1000 vs. 晶圓表面粗糙度	A-3
圖A-11 : APM AFM analysis, #A, W/O run vs. 晶圓表面粗糙度	A-3
圖A-12 : APM AFM analysis, #B, W/O run vs. 晶圓表面粗糙度	A-3
圖A-13 : APM AFM analysis, #A, W/O APM vs. 晶圓表面粗糙度	A-4
圖A-14 : APM AFM analysis, #B, W/O APM vs. 晶圓表面粗糙度	A-4
圖A-15 : APM AFM analysis, #A, 35 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-4
圖A-16 : APM AFM analysis, #B, 35 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-4
圖A-17 : APM AFM analysis, #A, 50 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-5
圖A-18 : APM AFM analysis, #B, 50 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-5
圖A-19 : APM AFM analysis, #A, 65 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-5
圖A-20 : APM AFM analysis, #B, 65 ⁰ C vs. 晶圓表面粗糙度	A-5
圖A-21 : APM AFM analysis, 0W vs. 晶圓表面粗糙度	A-6

圖A-22 : APM AFM analysis, 900W vs. 晶圓表面粗糙度	A-6
圖A-23 : APM AFM analysis, 1800W vs. 晶圓表面粗糙度	A-6
圖B-1 : 電性參數分析, APM concentration vs. V_{BD}	B-1
圖B-2 : 電性參數分析, APM concentration vs. Q_{BD}	B-1
圖B-3 : 電性參數分析, APM temperature vs. V_{BD}	B-2
圖B-4 : 電性參數分析, APM temperature vs. Q_{BD}	B-2
圖B-5 : 電性參數分析, Mega-sonic power vs. V_{BD}	B-3
圖B-6 : 電性參數分析, Mega-sonic power vs. Q_{BD}	B-3



表目錄

表 2-1 球狀粒子在密度 1 的液體中所受的作用力級數	6
表 2-2 不同材質在水中和在空的HAMAKER常數	10
表 2-3 RCA 清洗溶液的縮寫與混合化學品之成份與組成	25
表 2-4 RCA 清洗之混合化學品之功用及其副作用相關文獻	26
表 4-1 試片C在清洗時改變濃度所量測之表面粗糙度	53
表 4-2 試片C在清洗時改變溫度所量測之表面粗糙度	55
表 4-3 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之表面粗糙度	57
表 5-1 有關濃度、溫度和功率實驗之結果	61

符 號 說 明

- R : 粒子半徑
N : 牛頓, kgw
F_C : 毛細引力
h : 平面與最大黏滯吸引力的距離
h₀ : 平面與最大黏滯吸引力的最小距離=0.4nm
A : 非減速力下的 Hamaker 常數
F_{vdw} : 凡得瓦力
π : 圓周率
S : 微塵粒子吸附在晶圓上的表面積
PLS : polystyrene latex particles
J : 焦耳
L : 公升
mole : 莫耳
F_e : 靜電壓力
Cd : 靜電在晶圓上的濃度
C : 靜電的濃度
T : 絕對溫度
k : 波茲曼常數
M : 百萬
pa : 帕(壓力單位)
Hz : 赫茲(頻率單位)
% : 百分比
°C : 攝氏(溫度單位)
K_a 酸平衡常數
K_b 鹼平衡常數
K_w 水平衡常數
V_{BD} 崩潰電壓
Q_{BD} 崩潰電荷
W 瓦特
P/T 微塵
EXP 實驗條件
Å 埃
RMS Root mean square
K_r 反應速率
E_a 活化能

一、緒論

1.1 前言

超大型積體電路 (VLSI, ULSI) 發展之關鍵技術在超純水系統之潔淨效果。在晶圓製造的每一個步驟，包括蝕刻、氧化沈積、去光阻、以及化學機械研磨，都是需要反覆清洗的。而在元件尺寸及閘極氧化層厚度 (gate oxide thickness) 持續縮小下，依照國際半導體技術藍圖制定會 (ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors) 2008 公佈之 roadmap 現在 FLASH 與 DRAM 關鍵線寬分別已達 40nm 和 50nm (表 1-1) 其可供的製程誤差空間變小，對各種製造流程中的精準度要求提昇，對晶圓表面的清潔效果要求更是嚴苛，半導體晶圓對微污染的存在非常敏感，為了達成晶圓表面無污染的目標，必須移除污染物並避免在製造前讓污染物重新殘留在晶圓上，所以需要經過多次的表面清洗步驟，以去除表面附著的金屬離子、原子、有機物及微粒。這些雜質 (Impurity) 污染源，主要來源來自環境、機台設備、水、氣、化學物品及容器等，如表 1-2 所列。

雖然洗淨主要的目的，是藉化學品去除髒污，並用超純水洗濯雜質，但是最重要的還是要避免經由製造流程中污染晶圓。因此製程機台、環境、材料均需隨時保持潔淨，隨時監控機台，有無微塵粒子產生。

表 1-1 2008 ITRS 公佈 Flash 與 DRAM 關鍵尺寸之線寬[01]

Production vs. Year	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Flash ½ Pitch (nm) (un-contacted Poly)	54	45	40	36	32	28
DRAM ½ Pitch (nm) (contacted)	65	57	50	45	40	36

表 1-2 各種污染源對電子元件之影響 [02]

污染	可能污染源	對電子元件之影響
微塵粒子	機台、環境、水、氣、化學品、容器	<ol style="list-style-type: none"> 1. 低氧化層崩潰電壓。 2. 複晶與金屬線橋接處產生針孔。 3. 可靠度降低。
粗糙度	化學品、晶圓原料	<ol style="list-style-type: none"> 1. 低氧化層崩潰電壓。 2. 低載子遷入率。
金屬	機台、環境、水、化學品、容器、離子植入、蝕刻	<ol style="list-style-type: none"> 1. 低氧化層崩潰電壓。 2. 接合處漏電。 3. 起始電壓漂移。 4. 可靠度降低。
有機物	光阻殘留，容器、化學品、建築物油漆塗料揮發、蝕刻氣體在電漿中聚合	<ol style="list-style-type: none"> 1. 改變氧化速率。 2. 降低氧化層品質。
自然氧化物	化學品、環境、水、氣	<ol style="list-style-type: none"> 1. 低閘極氧化層品質。 2. 高接觸窗電阻。 3. 低磊晶品質。 4. 不良矽化物。

晶圓潔淨一般分為濕式、乾式清洗法。雜質吸附的方式存在于晶圓表面或晶圓自身的氧化膜中。晶圓清洗要求既能去除各類雜質又不損壞晶圓片。濕式法利用溶劑、酸性溶液、界面活性劑，混合純水進行清洗、氧化、浸蝕及溶解等清洗方式。而乾式法則利用高能量(熱能、電能、放射能)產生的化學反應進行表面潔淨。乾式清洗法雖然使用較少量的化學品，但所造成的環境、工安問題卻不會比濕式清洗法少，因此不會取代濕式清洗法。目前已有試圖結合乾、濕兩式的研究。

RCA (Radio Corporation of America) 標準清洗法(RCA Standard Clean)在 1963 年發展並使用，至今仍然是最普遍的濕式清洗方法。RCA 法主要是為前段製程設計之清洗步驟，在當時的製程規模、環安要求及成本考量也無法與現今的半導體工業相題並論，在晶圓製程越發精密的需求下，一個穩定、相容高、簡單、對環境親和不傷害晶圓的 RCA 清洗液就越發重要了。

從 1972 第一次晶圓片清洗國際會議的召開到現在對於 RCA 清洗技術的化學原理、適用情況和影響因素等都有深入的研究。另外，為滿足對清洗效果的某些特殊要求，還開展了對 RCA 清洗技術的改進計劃。

1.2. 研究動機

晶圓表面的污染一向是製程品質及產量的最大障礙。因此，在閘極氧化前(pre-gate)的晶圓潔淨是必要的條件。閘極氧化前潔淨的最終要求是能達到下列之效果：[03]

1. 防止或去除自生氧化層(native oxide)。
2. 去除有機分子。
3. 去除金屬附著物。
4. 去除微塵粒子。
5. 保持表面平坦。

在傳統的閘極氧化前潔淨之RCA標準清洗法流程（圖 1-1）而其中之APM（Ammonia (NH₄OH) and hydrogen Peroxide(H₂O₂) Mixtures）是去除微塵重要化學品，但APM清除了微塵也將晶圓的表面粗糙化，進而影響電子元件之可靠度及電性參數。

如何在確保其清潔效果及晶圓表面平整中找出一個可行的方法，即為此次研究的方向。

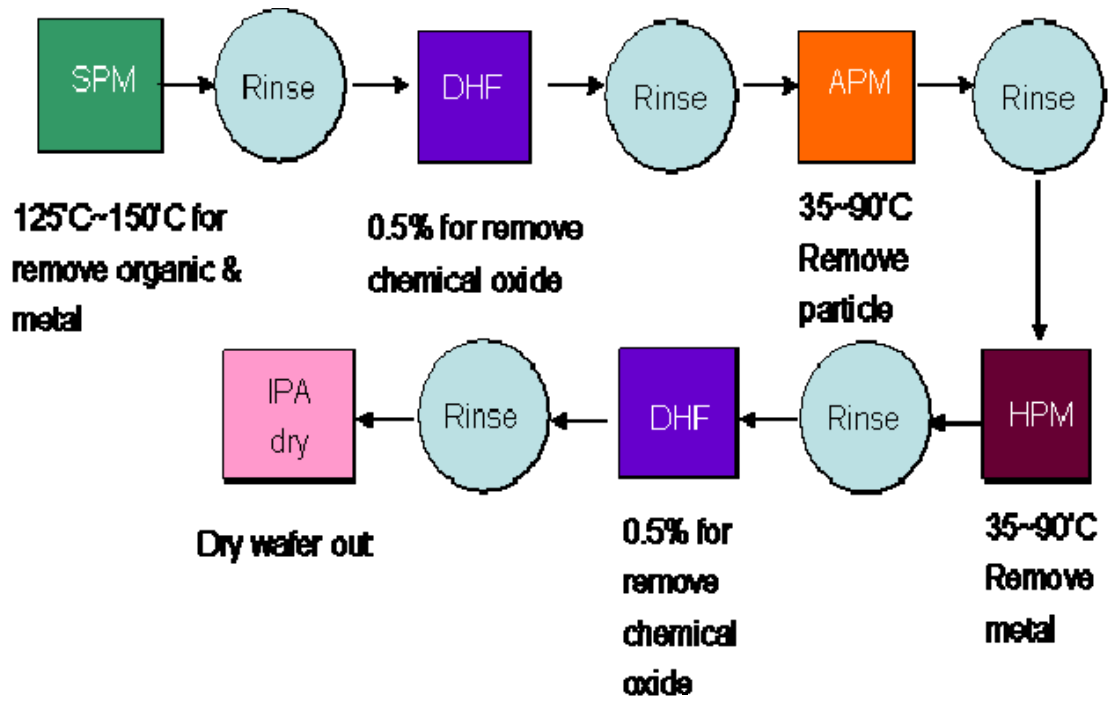


圖 1-1 RCA 標準清洗法在 Pre-gate clean 之流程[04]



二、文獻回顧與理論背景研究

2.1 微塵移除與吸附之機制

要了解清洗就要先了解微塵在流體中移除及吸附的力量。微塵在流體中(含氣體、液體)一共受到七種力量，凡得瓦力、靜電力、表面張力，拖曳力(流體：如去離子水)、萬有引力、浮力、流體靜力。Tardif [05]將這些作用在 100nm 球狀粒子所有的力，詳細的列出(表 2-1)，其中主宰微塵粒子吸附或是移除主要的力量來自於四個：凡得瓦力、靜電力、表面張力和拖曳力。因為萬有引力、浮力、流體靜力等力的級數相差太多所以給予忽略，又本次實驗設計是在濕式 batch 式清洗槽內作實驗，並非高壓 jet clean 型式故拖曳力也可以忽略不計，以下就以凡得瓦力、靜電力、和毛細引力作說明。

表 2-1 球狀粒子在密度 1 的液體中所受的作用力級數 [05]

作用力	力的級數大小 (N)	力的作用範圍 (R : Radius)
凡得瓦力 (Van der Waals force)	10^{-7}	R
靜電力 (Electrostatic)	10^{-8}	---
毛細引力 (Capillary)	10^{-8}	R
拖曳力 (Drag) (water, 10m/s)	10^{-9}	R
萬有引力 (Gravitation)	10^{-16}	R^3
浮力 (Archimedes)	10^{-17}	R^3
流體靜力 (Hydrostatic)	10^{-21}	R^3

2.1.1 毛細引力[06]

毛細引力 (capillary) 是存在於分子和分子之間，分子彼此凝聚在一起，並使得其裸露在外面的界面層最小化，其力量的大小呈現於每單位的力在裸露界面層的長度，如果用一個球狀物作為參考，且液體完美的濕潤整個微塵粒子，那最大的毛細引力在於氣、液交界整個微塵粒子的的界面處。

(圖 2-1)，本文之實驗為浸泡式，故毛細引力只有晶圓進/出清洗槽才有作用，對實驗的影響也可忽略。

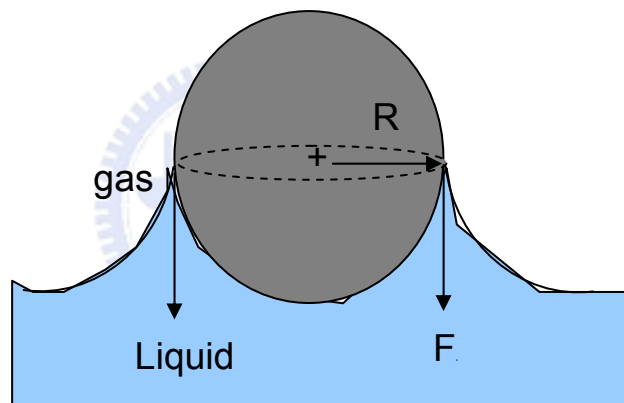


圖 2-1 最大毛細力量作用在氣、液交界處

2.1.2 凡得瓦力[07]

一般自然界中，凡得瓦力形成的原因，大致上可分的類型有三類：

(1) 偶極-偶極力 (dipole-dipole force)：極性分子和極性分子間的吸引力 (因永久電偶極存在)，藉由分子之部分正負電荷，發生微弱的吸引力。

(2)偶極-感應偶極力 (dipole-induced dipole force)：極性分子與非極性分子間之吸引力。其中非極性分子受極性分子之感應而產生極性，因而兩者可互相吸引。

(3)分散力 (dispersion force)：又稱倫敦凡得瓦力(London-van der waals force)，為非極性分子與非極性分子間之吸引力，藉由非極性分子之瞬間極化而互相吸引，亦即為瞬間偶極與感應偶極間的引力。

在流體的微觀世界中 Hamaker [08] 發現在不考慮粒子變形的情況下、對於 (1) 較小的球狀微塵粒子或是 (2) 一個完美平坦的微塵粒子在完美平坦的晶圓上 (圖 2-2)，可用下面二個式來表示[09]：

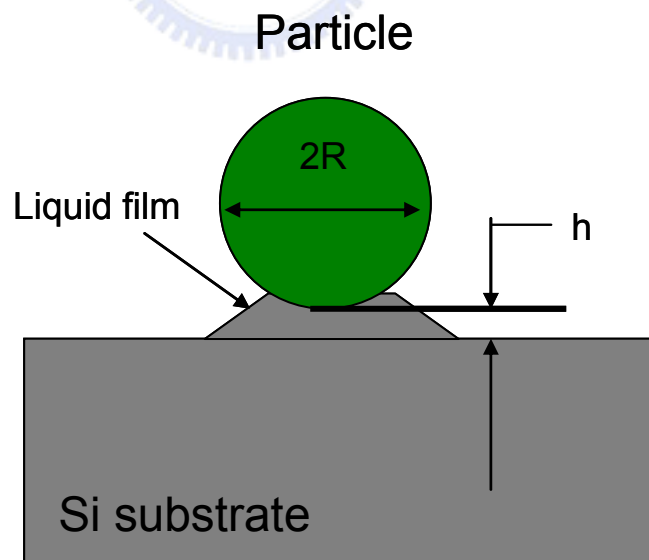


圖 2-2 微塵粒子與晶圓之間之距離

$$F_{\text{vdw}} = \frac{AR}{6h^2} \quad (1)$$

$$F_{\text{vdw}} = \frac{AS}{6\pi h^3} \quad (2)$$

A：非減速力（non-retarded force）下的Hamaker常數（在液體媒介中大約是 10^{-18}J ）

R： 粒子球體半徑

h：平面與最大黏滯吸引力的距離 (adhesional distance)，是指微塵粒子到晶圓的距離（最近的距離是Lennard-Jones distance $h_0 = 0.4 \text{ nm}$ ）

當 h 持續增加時，（1）、（2）式將失去正確性，且凡得瓦力將逐漸降低，A 也將不在是個常數 [10]。

S：微塵粒子吸附在晶圓上的表面積。

Hamaker 常數對於不同的微塵粒子與晶圓基材會有不同的數值，表 2-2 為 Hamaker 常數的列表，從這個表中可以得知不同的材質可能相差十倍以上。

表 2-2 不同材質在水中和在空的 Hamaker 常數 [11]

材質	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	SiO ₂ /SiO ₂	PSL/SiO ₂
Water	1.6×10^{-20} J	6.5×10^{-21} J	1.0×10^{-20} J
Air	9.6×10^{-20} J	6.3×10^{-20} J	7.5×10^{-20} J


2.1.3 靜電力[12]

材料表面通常為靜電電荷所充滿，這些電荷可能是離子或是游離的官能基，在水中有相當大的帶電電荷可以被利用，就是中性的去離子水，其中也包含了 10^{-7} OH⁻ 和 10^{-7} H⁺ mole/L。一個微小的粒子被分離或是懸浮在液體系統中稱之為膠體。膠體通常是一個物體帶電物體浸入液體環境中而獲得。大多數的帶電離子會被液體中的離子作選擇性的吸附中和，而膠體在液體中卻會被充電，在液體溶液與膠體中間形成與膠體相反的帶電層。微塵粒子的表面附著機制可由典型的膠體理論 (Colloidal theory) [13] 來解釋。帶電之膠體與溶液的正、負電荷在界面處作交換，離子效應在溶液中支配著正電荷、負電荷的交換。膠體帶電粒子可以透過量測 zeta potential 而得知，而量測 zeta potential 即量測膠體 shear plane 到溶液的之間的位能。

當兩個體的 zeta potential 呈正負相反狀態，則會產生相吸作用。由於金屬氧化層的 zeta potential 在強酸下一般呈正值，在強鹼下呈負值 Itano et al. [14] 以此理論解釋為何微塵粒子易在酸性環境下及高離子強度的溶液

中易與晶圓表面產生聚作用。所以，晶圓表面及微塵粒子的 zeta potential 應以同極電荷存在，使兩者間產生相斥作用，以便移除微塵粒子，在鹼性溶液中，晶圓表面氧化層和多數微塵粒子皆以負值的 zeta potential 存在。

圖 2-3 為表示一個微塵粒子在溶液中的位能，假設一個微塵粒子表面淨電荷為負，且負電荷均勻的分佈在微塵表面，在液體中的正電離子會被附在膠體上，在膠體的表面電位能是最高的，隨著遠離微塵粒子電位遞減，在溶液中正電荷與負電荷達成平衡，整個溶液呈電中性。離子的運動分兩個區域：

- 
- (a) 離子吸附區 (layer of adsorbed ions) ---從帶電膠體吸附溶液中電荷相反之離子。
 - (b) 離子擴散區 (Extent of Diffuse layers of count ions) ---微塵粒子為平衡電中性，正、負離子擴散、吸附、包圍微塵粒子使之產生電中性。

而 shear plane 為此二區域的邊界條件，這個邊界條件的電位稱之為 zeta potential。

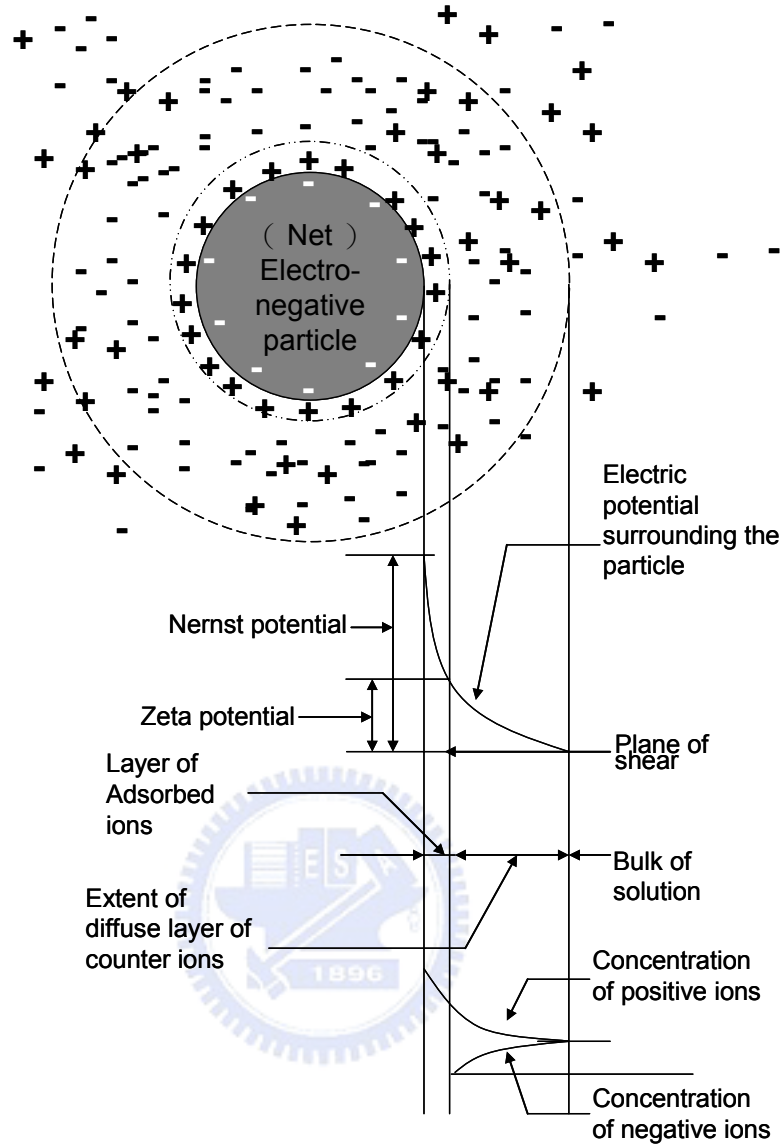


圖 2-3 微粒子雙離子層模式之能量關係圖 [13]

如圖 2-3 所示，當微塵粒子懸浮在溶液中時，形成一圈緊繞著微塵粒子的正電群（stern layer）。而為達到電荷平衡作用，這一圈正電層外會被一圈負電層包覆，亦及著名的「雙層」（double layer）現象。即當溶液的離子強度（ionic strength）低時，需要大量的溶液體積方可保持電荷平衡（charge balance），因此微塵粒子與微塵粒子間的距離足以利用相斥力

(repulsion force) 保持分離狀態。反之，當溶液的離子強度高時，則保持電荷平衡需要的溶液體積減少，使微塵粒子與微塵 粒子間距縮小。此時 van der waal's force 的相吸力可以超越相斥力，而使微塵粒子聚集。如果將晶圓表面視為巨大粒子，如圖 2-4，在表面與溶液界面形成雙離子層，則可和用上述之膠體模型來解釋微塵粒子附著機制。

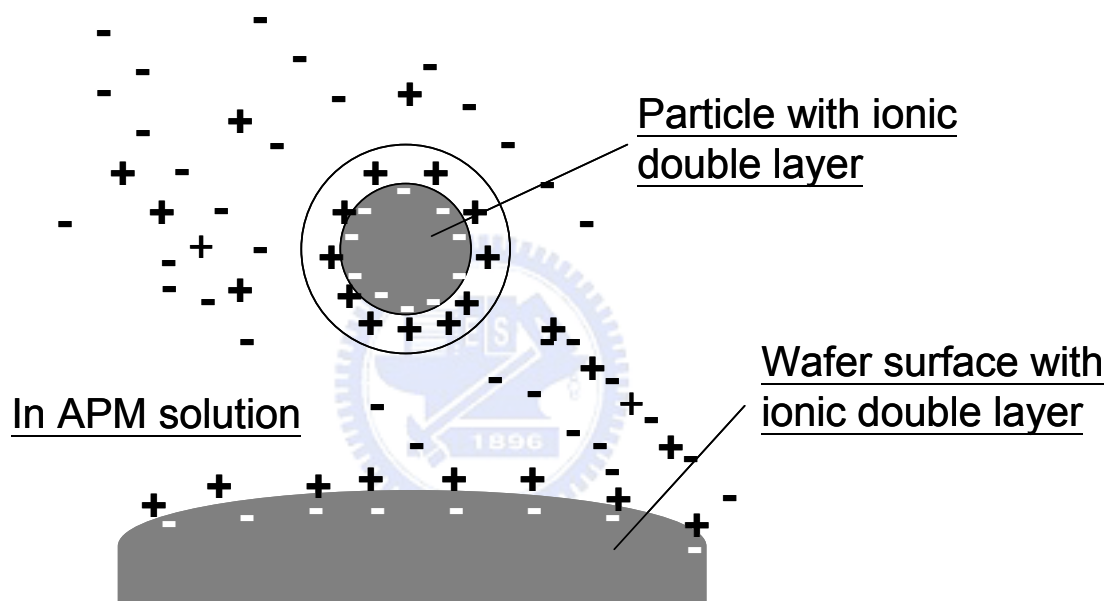


圖 2-4 微塵粒子與晶圓表面形成之雙離子層模式 [15]

在靜電力相排斥時，清洗溶液應使微塵粒子或晶圓表面呈微侵蝕現象如圖 2-5，有助於粒子從表面「掘除」(lift-off)。

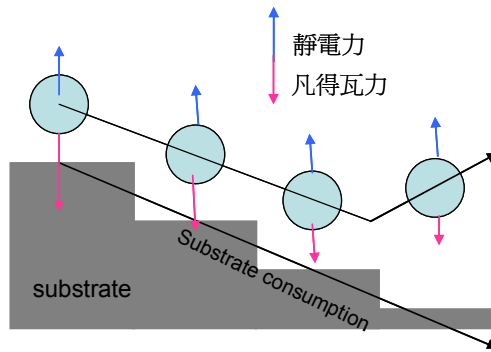


圖 2-5 晶圓表面呈微蝕刻而使微塵粒子去除 [05]

但實際上微塵粒子附著在晶圓上的時候，微塵粒子與晶圓的離子擴散層是相互交疊的如圖 2-6 所示，因此微塵粒子與晶圓的接觸面的面和非與晶圓的接觸面，所受的壓力不盡相同。因此可以寫成下列式子 [12]：

$$F_e = (C_d - C) kT \quad (3)$$

F_e ：微塵粒子所受之靜電壓力。

k ：波茲曼常數。

T ：絕對溫度。

C ：濃度。

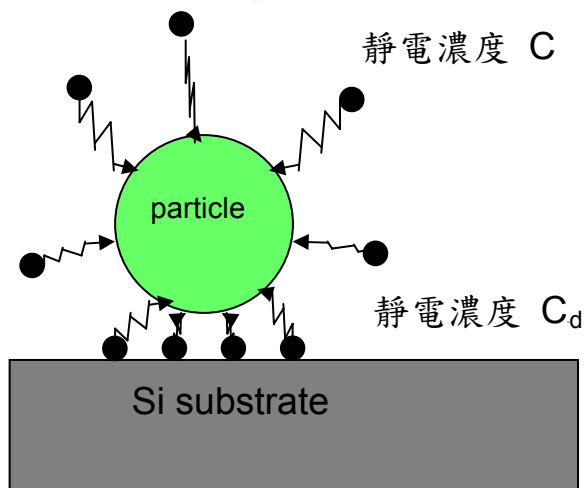


圖 2-6 微塵與晶圓的接觸面和非與晶圓的接觸面所受之壓力不同 [12]

因此，潔淨法如 APM (Ammonia (NH₄OH) and hydrogen Peroxide(H₂O₂) Mixtures) 可使溶液鹼性化並產生微蝕刻效果，又提供大量離子可以使微塵被晶圓靜電排斥進而移除，所以APM是一個良好的去除微塵粒子溶液。

2.2 乾式與濕式二大類的潔淨法

目前晶圓清洗技術大致可分為乾式與濕式兩大類，目前仍以濕式法為主流。乾式清潔技術只有少量特殊產品和實驗室研究階段，且乾式清潔法的產量與均勻度皆不如濕式法，並且對於難以汽化、揮發的微塵粒子清潔度相當低。



2.2.1 乾式清洗法

就乾式清潔法而言去除表面微塵粒子大致可分為四種：

- (a) 雷射輔助系統清除微粒技術。
- (b) 高速氣流噴射法。
- (c) 離心力去除微粒技術。
- (d) 靜電方法

2.2.1.1 雷射輔助系統清除微粒技術

雷射表面微粒技術能去除 $0.1\mu\text{m}$ 或更小微粒，因雷射的照射位置不同而有三大類 [16]，如圖2-7所示：

(a)入射雷射光由表面基質吸收，而導致表面熱膨脹或者是基質上能量傳遞介質因吸收能量而導致爆炸性蒸發，微塵粒子脫離晶圓而移除。

(b)微粒因吸收雷射能量，會產生熱膨脹，當吸收能量足以使微粒脫離基質表面時，則會導致微粒去除。

(c)雷射能量直接由在微粒週圍的介質膜（如水膜）吸收，蒸發而去除微粒。

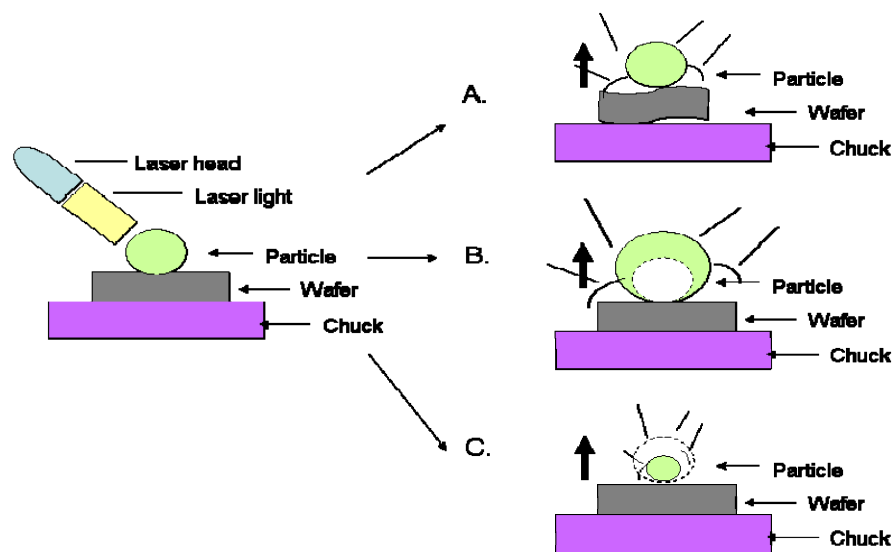


圖 2-7 雷射技術三種清除方式示意圖

2.2.1.2 高速氣流清除微粒技術

利用動量交換，使微塵粒子直接揚起或是破碎，高速氣流含氣膠或不
含氣膠二類。（如圖2-8）

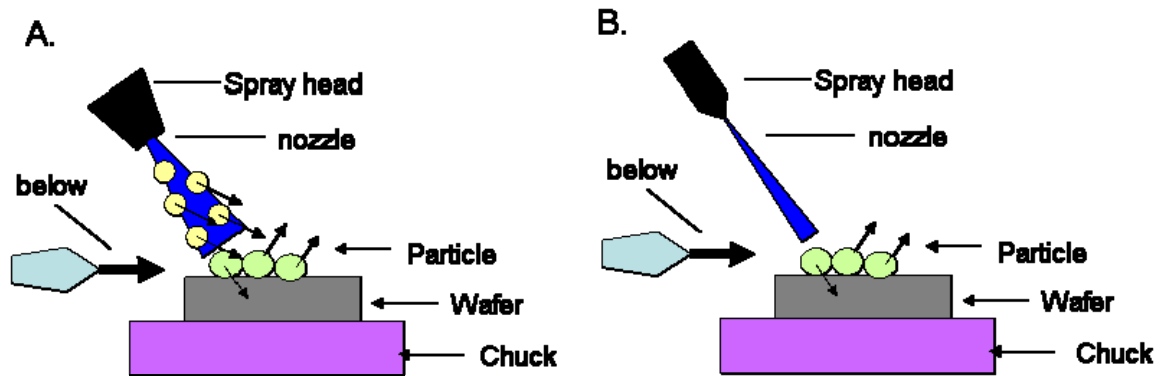


圖 2-8 高速氣流二種清除方式示意圖

(a) 含氣膠的高速氣流：利用高壓噴嘴釋出含氣膠微粒的高速氣流，作用在基質表面以去除表面上的污染微粒，氣膠種類有固體二氧化碳[17]、冰[18]、氫固體[19]，氣膠在溫度增高後會揮發或昇華成氣體而脫離表面不致造成表面污染。

(b) 不含氣膠的高速氣流 [20-21]：利用高壓氣體經由噴嘴形成高速氣流以去除基質表面的微粒。此種方法因為邊界層的效應在微粒小於5 μm 時幾乎無法去除微塵粒子。對小微粒尤其是次微米微粒是沒有去除效果的。

2.2.1.3 離心力清除微粒技術

應用離心力去除表面微粒 [22]，最早是被用來量測表面微粒間的附著力，離心力方法曾被利用來去除表面微粒，離心力方法一般對於較大或密度較高的微粒，才有較高的去除效率。（如圖 2-9）

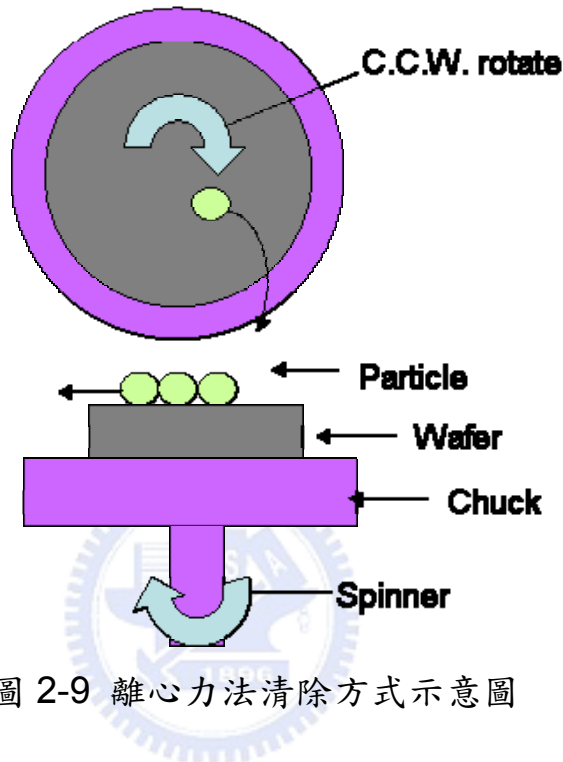


圖 2-9 離心力法清除方式示意圖

2.2.1.4 靜電法清除微粒技術

使用靜電力去除表面微粒，此方法對於較小微粒或不導電表面，較無效果。但如果結合靜電和動力方式可增加去除微粒的效果 [21]，例如：先使微粒帶電，並在石英基質板上接上與微粒相反的電荷，使微粒與基質板因電性相反而排斥，減低微粒的附著力，再以高速氣流噴嘴去除基質表面的微粒。（如圖2-10）

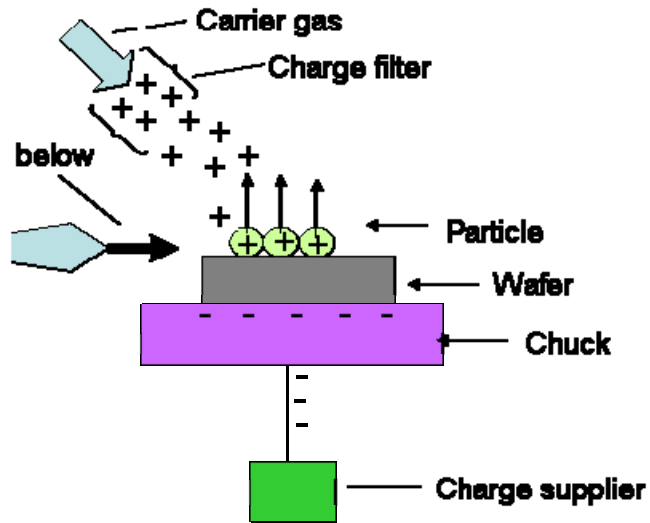


圖 2-10 靜電法清除方式示意圖

2.2.2 濕式清洗法

濕式法是將欲洗物（晶圓或是光罩）浸泡至液體中，使污染物與欲洗物分離，進而達到清洗效果，因其作用的方法可分為化學清洗和物理清洗。

2.2.2.1 化學濕式清洗法

所謂化學濕式清洗法是以液狀酸鹼溶劑與去離子水之混合物清洗晶圓表面，之後再加以乾燥的程序[04]，（如圖 2-11）。

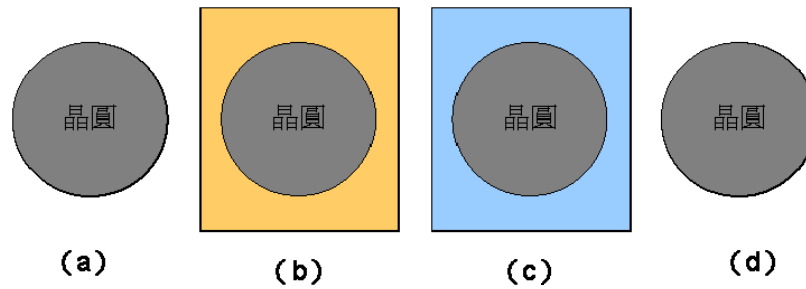


圖 2-11 靜電法清除方式示意圖

- (a) 乾燥晶圓傳送至機台內部。
- (b) 化學藥品清洗（可為 浸泡式/旋轉式、carrier/ non carrier、封閉式/非封閉、單片式/多片/多批式、氣體/液體/黏性液體）。
- (c) 去離子水清洗。
- (d) 乾燥晶圓。

以濕式 pre-gate clean 清洗的標準程序為例，第一步是去除有機物（Organic impurity），因為有機物會造成晶圓表面疏水性，使晶圓表面濕潤不足而降低清洗效果。當有機物被清除之後，水溶液就可以比較容易的去無機殘餘物，無機殘餘物可能與晶圓表面的二氧化矽層結合，可使用稀釋的氫氟酸溶液進行第二步驟的清洗，以便去移除二氧化矽薄膜層。第三個步驟為去除微塵粒子，因為在移除二氧化矽的時候會有一些破碎的薄膜附著在晶圓表面。微塵粒子清除乾淨之後清洗程序的第四個步驟為去除無機殘餘物，最後乾燥(dry)完成整個濕式清洗程序。目前著名的有 RCA 標準清洗法、全部室溫濕式清洗（Total room temperature wet cleaning）[23] 與一些金屬後段特別研製的清潔液，而廣泛為各製造廠所接受的是 RCA 標準清洗法。RCA 標準清洗法于 2.3 將會有詳細的介紹。

2.2.2.2 物理濕式清洗法

使用物理的方法來去除微塵粒子，目前常見的三種：（a）擦洗（Scrubbing）、（b）高壓液體噴灑(High pressure fluid jets)、（c）百萬赫次超音波(Mega-sonic)。

（a）擦洗（Scrubbing）[24]：擦洗（圖2-12）是利用刷子在晶圓表面滾動而去除微粒及有機薄膜的一種機械方法，當使用此種技術擦洗晶圓表面時，刷毛並不直接接觸晶圓表面，因為刷毛與晶圓中間隔一層清洗溶液的薄膜，晶圓表面最好是疏水性的（通常為高分子聚合物），如此在親水性刷毛周圍的溶液會被晶圓所排斥，而將懸浮在薄膜上的微粒掃除。而擦洗的溶液經常為去離子水加上一些清潔劑，以降低水的表面張力。將雙邊的擦洗系統運用於物理化學研磨（CMP）製程後或用于晶圓回收的清洗以去除晶圓上的微粒，非常有效。

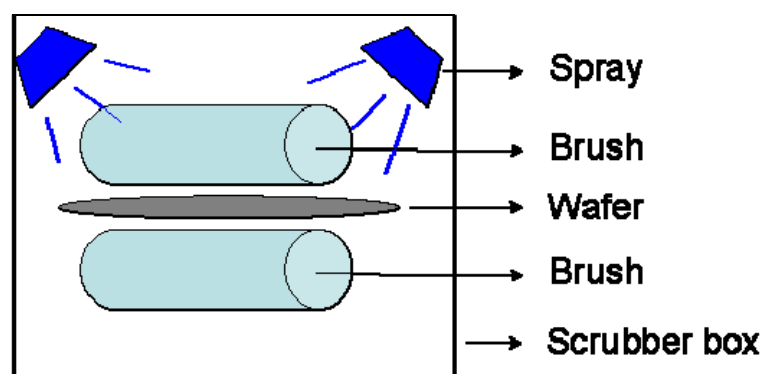


圖 2-12 機械式擦洗示意圖

（b）高壓液體噴灑(High pressure fluid jets) [25]：利用液體噴灑（圖2-13）在物體表面以清除微粒。此法是利用液體與微粒間的應剪力將微粒

清除，故與邊界層的厚度及流體的速度有很大的關係。典型的液體壓力為3~4 Mpa，以去除微粒，但如此高壓會對晶圓表面產生傷害，此法受限於表面邊界層的影響，對於較小微粒而言，去除效率並不高。

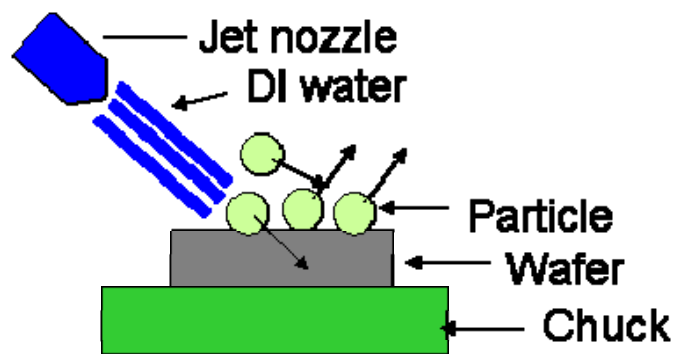


圖 2-13 高壓液體噴灑示意圖

(c) 百萬赫次超音波(Mega-sonic) [26]：Megasonic所使用的振動頻率約在750-900kHz，當APM 溶液結合mega-sonic的能量一起使用時，對晶圓表面微粒的去除效果可增加很多，由於兩個音波間的間隔時間很短，因此不會產生孔蝕性氣泡，相反的，因為超音波穿過不同介面時波型改變使得氣泡被去除，增加濕潤性，如圖2-14。

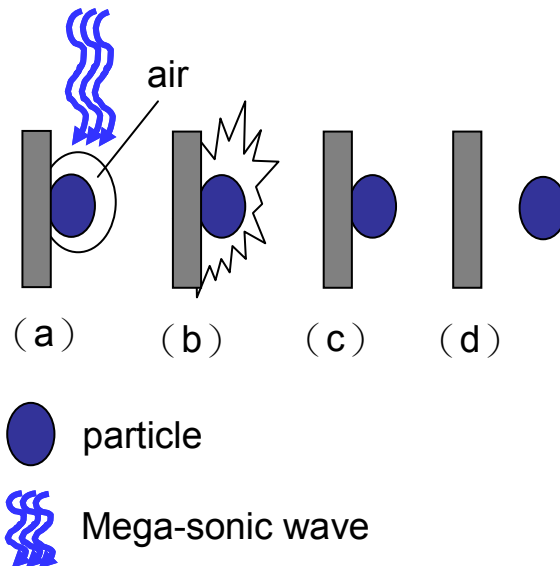


圖 2-14 超音波移除氣泡流程

- (a) 微粒表面有一層微氣泡包圍，清洗液無法進入。
- (b) 超音波進入氣泡使氣泡爆炸氣泡被移除，且微塵受到振動。
- (c) 清洗液進入使得微塵被微蝕刻。
- (d) 微塵移除。

1958年，W. L. Nyborg. [27]發表當聲場流發生時，在邊界上會有一定的推力產生，而且這種力可以用來去除固體表面污垢的功用，這種傳送的方式也可加速污垢去除的過程。1994年，G. J. Brereton. [28]超音波在液體下產生空蝕效應與聲場流現象的特性，及影響其作用大小與效果的條件介紹，特別是聲場流的行為，聲場流對於較小的料子而言，在越高頻的超音波作用下，越小粒子將有越大的清洗力量。1995年，Ghabrial, A. M. [29]藉由增加聲波的頻率和功率，可以增加聲場流的速度，而增加液體的動黏滯係數，則會降低聲波流的速度，波流的速度也被發現和聲波的強度(intensity)呈線性的增加，並因聲源距離增加而減少。1995年，Quan, Qi. [30]研究在微米尺度下，微米粒子和平面的超音波清洗機制，以及在清洗過程

中各項作用力的分析，最後提出了聚焦式超音波的清洗概念。Ohmi (1996)[23]使用 $\text{HFH}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ Mixture (FPM)加界面活性劑跟mega-sonic一起使用，去除晶圓上的PSL微粒，與其他的清洗方法比較，發現其去除效率最高，顯示微粒去除在液態清洗溶液中加上介面活性劑[14]可增加微粒的去除效率，1995、2000及2002年，A. A. Busnaina.[31-33]研究對於粒子在奈米尺度時，提出了表面清洗的機制與未來清洗的需求，並更進一步在奈米尺度下，奈米粒子與平面間，使用不同頻率的超音波來研究清洗的效果，並提到柔軟和硬材質的粒子在清洗上的差異，堆疊式與溝渠式等清洗實驗。

綜合以上濕式清除微粒技術，目前以APM加上超音波震盪 (mega-sonic) 的去除效率較高，而不至於破壞晶圓。

2.3 RCA 標準清洗之研究進程

RCA 清洗技術[34]由 1963 年發展到現在 RCA clean 系統是目前最普遍、最常見且是最有效的清洗技術。RCA clean 包含四種化學混合液 APM、HPM、DHF、SPM。其成份如表 2-3 所述，其作用和相關文獻如表 2-4 所述。

表 2-3 RCA 清洗溶液的縮寫與混合化學品之成份與組成

縮寫	化學成份與組成
APM	(<u>A</u> mmonia (NH ₄ OH) and hydrogen <u>P</u> eroxide(H ₂ O ₂) <u>M</u> ixtures)
DHF	(<u>D</u> iluted <u>H</u> ydrof <u>l</u> uoric acid (HF))
HPM	(<u>H</u> ydrocyanic acid (HCl) and hydrogen <u>P</u> eroxide(H ₂ O ₂) <u>M</u> ixtures)
SPM	(<u>S</u> ulfuric acid (H ₂ SO ₄) and hydrogen <u>P</u> eroxide(H ₂ O ₂) <u>M</u> ixtures)

其實在 1950 年代真空管時代，人們就已經使用雙氧水系的混合液來清洗真空管，在當時金屬、有機溶液、微塵等不純物的污染非常嚴重，但因為沒有線寬問題，所以並沒有人重視清洗的效果，使得真空管的可靠度並不高，其壽命也相當短。

隨著時代的演進，1960 年建立了最初的機械和化學清洗方法，但由於製程處理不當，往往造成金屬雜質的新沉積以及粒子、有機物的二次污染，清洗的效果不佳。1963 年，Kern [35]發表了最初的 RCA 標準清洗該技術使用 APM 和 HPM 兩種清洗液，這是半導體清洗技術的重要里程碑，一直到現在，RCA 都還是半導體製造業大量使用的清潔溶液。

1972 年，Herderson [36] 在 RCA 後引入 HF 清洗來去除二氧化矽層，但卻產生了碳污染。1985 年，Kern [26] 的實驗指出 RCA 溶液結合超音波一起使用可使大部份的 Al₂O₃ 微粒被去除，且證明在 RCA 中 APM、SPM、DHF 三種清洗液中，APM 去除微塵的能力最強。同年，1986 年，Ishizaka [37] 證明 RCA 可在 bare wafer 表面形成 0.5-0.8nm 的保護層，對防止碳污染有幫助。1989 年，Ohmi [38] 研究表明 APM 可去除大於 0.5um 的粒子。

90 年，RCA清潔液的研究進入了另一個方向，開始著重於清洗溶液的機制、動力學的研究與新型清洗液的開發。1900 年 [39] Van den Meerakker發表了有關雙氧水相關清洗液的動力學，證明APM是有其半衰期，且在 1:1:5 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 下如果 H_2O_2 小於 0.4%則蝕刻率會急速提升。同年，tanaka et al. [40] 證明在 1:1:5，75°C下APM的蝕刻為 0.5nm/min，在 85°C為 0.8nm/min，隨著減低 H_2O_2 的量或是增加 NH_4OH 的量會增加蝕刻率。1992 年，Ohmi [41] 研究晶圓表面粗糙度與超薄氧化膜的關連發現使用稀釋的 NH_4^+ 可以改善氧化膜品質。1994 年，Akiya [42]建議在APM中加入磷酸螯合劑增加其去除銅、鐵雜質的能力。1995 年，Itano [14] 提出微塵在磊晶晶圓表面的吸附是由於微塵與晶圓表面之間的zeta電勢(zeta potential) 所產生的靜電所造成的，且證明在pH值小於 5 時微塵會向晶圓表面沉積。

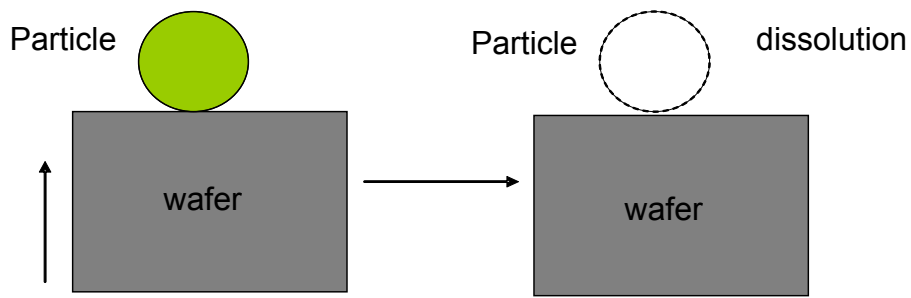
表 2-4 RCA 清洗之混合化學品之功用及其副作用相關文獻

Mixture	Advance effect	Side effect
APM	Remove particle, light organic impurities, light metal. [36]	Si and SiO ₂ damage and roughness. [43]

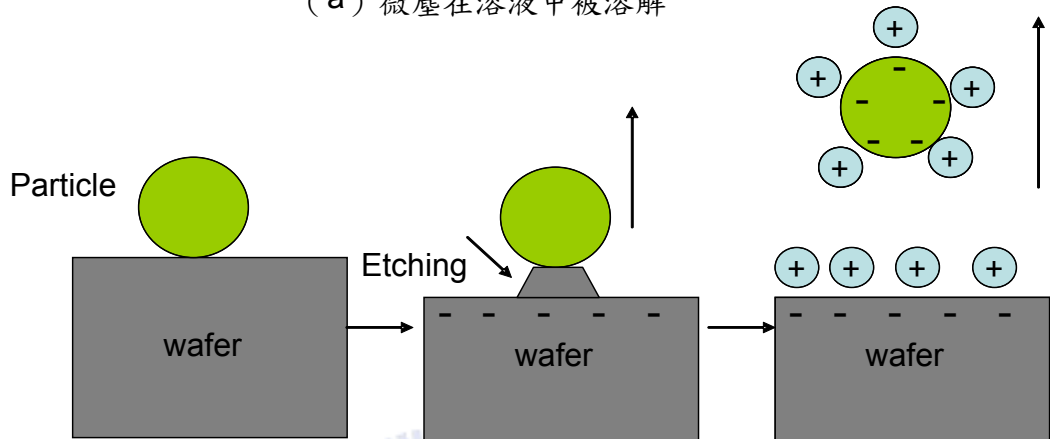
DHF	Remove SiO ₂ . [36]	Wafer surface from hydrophilic to hydrophobic that make difficult to dry wafer. [44], and F ⁻ solution mix with Si-H bond on wafer surface cause organic deposited. [45]
HPM	Remove Heavy metals, alkalis, and metal hydroxides. [3]	Zeta potential positive in acid solution, particle deposited. [15].
SPM	Remove organic impurities. [46]	

2.4 APM 移除微塵粒子機制

APM全名為 (**A**mmonia (NH₄OH) and hydrogen **P**eroxide(H₂O₂) **M**ixtures) 使用溫度從 35°C 至 90°C 都有人使用。其移除微塵粒子的機制為 2.1.3 所談到雙離子層膠體模型，但微塵附著於晶圓進行清洗時，還會伴隨著蝕刻的步驟如圖 2-15 所示：



(a) 微塵在溶液中被溶解



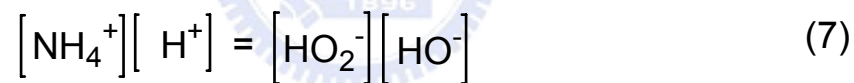
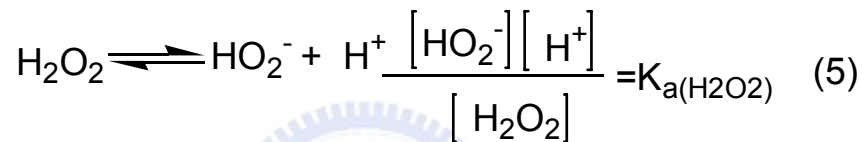
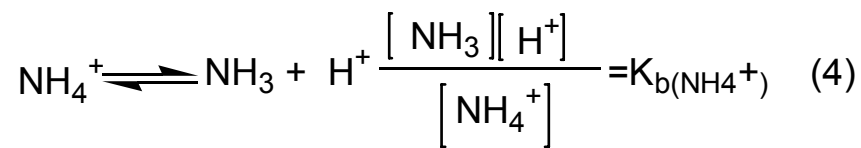
(b) 晶圓與微塵在溶液中被微蝕刻後脫離晶圓

圖 2-15 微塵粒子在 APM 移除的二種方式

在圖 2-15 中，(a) 微塵在溶液中被溶解，微塵粒子移除。(b) 微塵粒子與晶圓表面被蝕刻，微塵粒子因靜電排斥力脫離晶圓表面，微塵粒子移除。

在 APM 中， NH_4OH 主要的功能在於形成一個負離子的環境，而 H_2O_2 的功能就在於改變晶圓表面的性質，使原本疏水性的矽晶圓表面氧化成親水性的氧化矽表面，使 OH^- 基靠近磊晶 Si 進而蝕刻磊晶 Si。

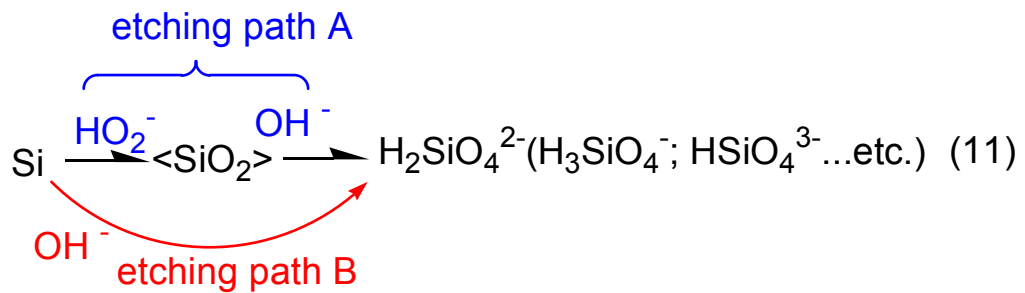
在APM中液體存在 H^+ 、 OH^- 、 NH_4^+ 、 NH_3 、 H_2O_2 、 HO_2^- ，其化學平衡式為公式（4）、（5）、（6），其中 $K_b(NH_4^+)$ 、 $K_a(H_2O_2)$ 和 K_w 為平衡常數，在APM化學反應式（4）、（5）、（6）中 $[X]$ 表示該分子之濃度，又整個依電荷守恆定律使溶液呈電中性（7），再加上原子不減定律（8）、（9）一共六個式子，如下所示：



將六個式子聯立可解出 OH^- 大約之濃度（10）[47]。

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{(K_b \cdot K_w) C_{NH_3}}{K_a C_{H_2O_2}}} \quad (10)$$

OH⁻ 蝕刻磊晶Si可分二個路徑，如方程式 (11) 所示 [48]，路徑A：磊晶Si氧化為二氧化矽，二氧化矽再反應為可溶解之氫氧化矽，或是路徑B：矽晶圓直接被反應為氫氧化矽，在有雙氧水的情況下路徑B較少發生。



在非均性的蝕刻下會增加表面粗糙度，如圖 2-16 OH⁻基沿著磊晶Si長晶方向蝕刻，其蝕刻速度相當快，在雙氧水趨近零時 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O) 65°C 下蝕刻率會達到~20nm [48]。所以減低APM濃度，減少清洗時間都可以改進表面粗糙度。

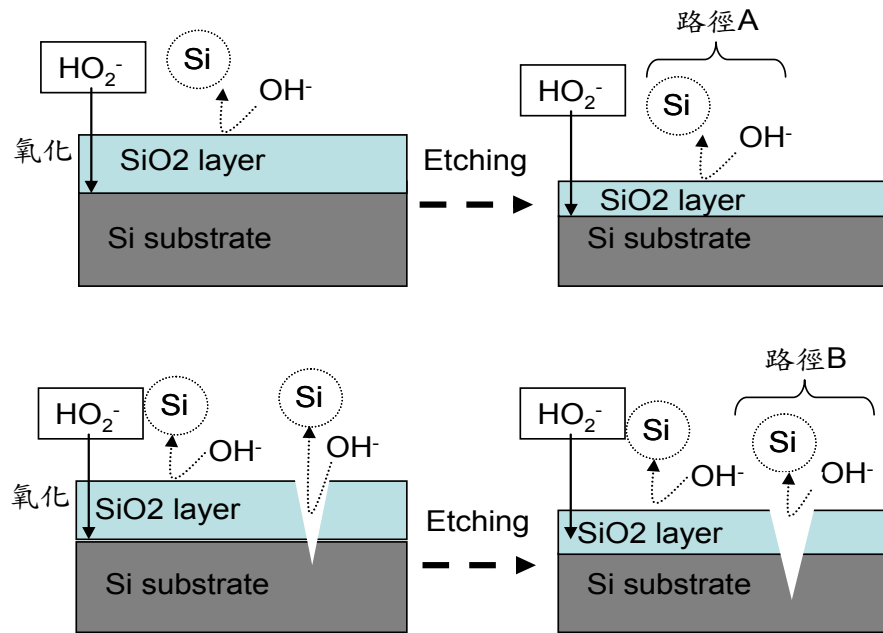


圖 2-16 OH⁻基蝕刻晶圓表面造成表面粗糙的二個路徑 [48]

2.5 微塵計數器

液體微塵計數器一般普遍的用在去離子水或是化學藥品，這些微塵計數器大多使用光學式偵測器（Optical Particle Counters）偵測微塵粒子。常見的光學偵測方式有 Light Blockage 和 Light scattering。（圖 2-17）

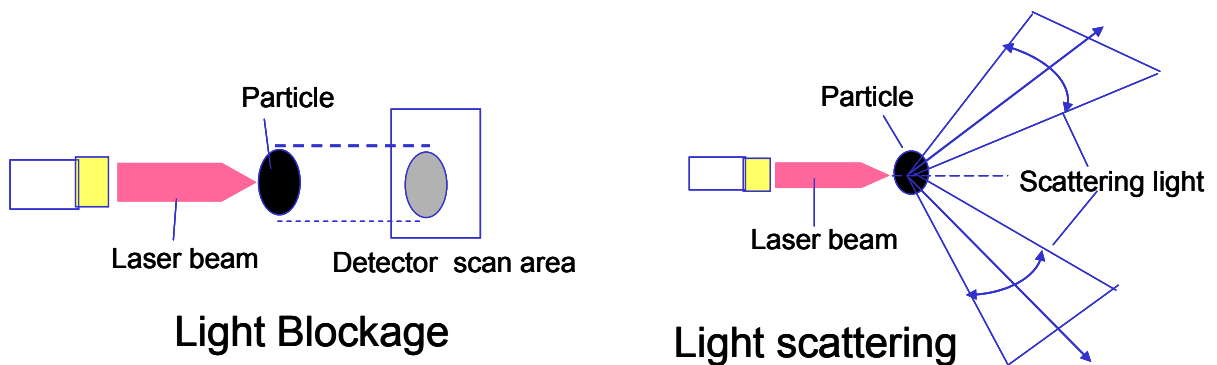


圖 2-17 二種 particle counter 的量測方式 [03]

其中又以 light scattering 較為準確，其偵測原理為：一個樣品液體流經一待測槽（cell），而這個待測槽被雷射光束所照射，微塵散射雷射光，而這些散射雷射光經透鏡折射收集于光接受器（圖 2-18），散射的雷射光強度正比於微塵大小，即小微塵散射光線小，大微塵散射光線大。偵測器的靈敏度通常使用小流速液體來提昇。

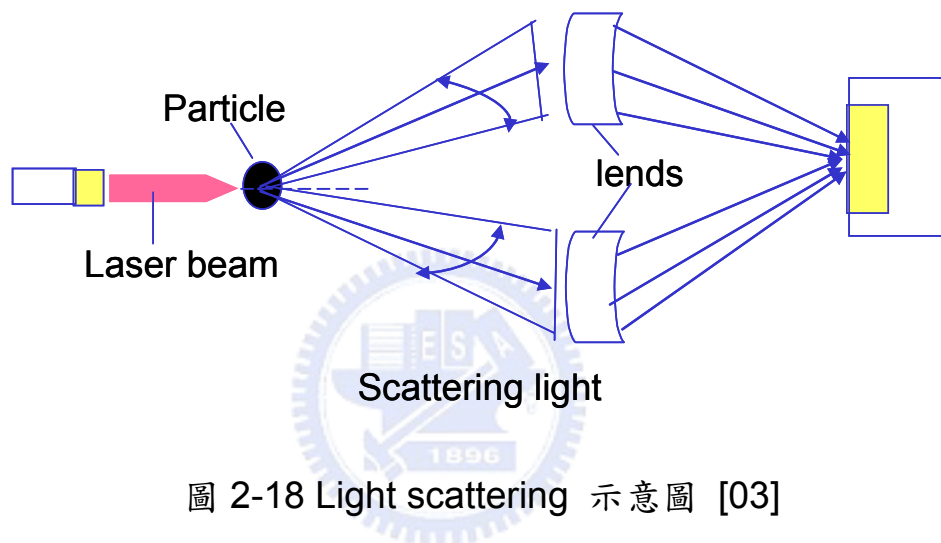
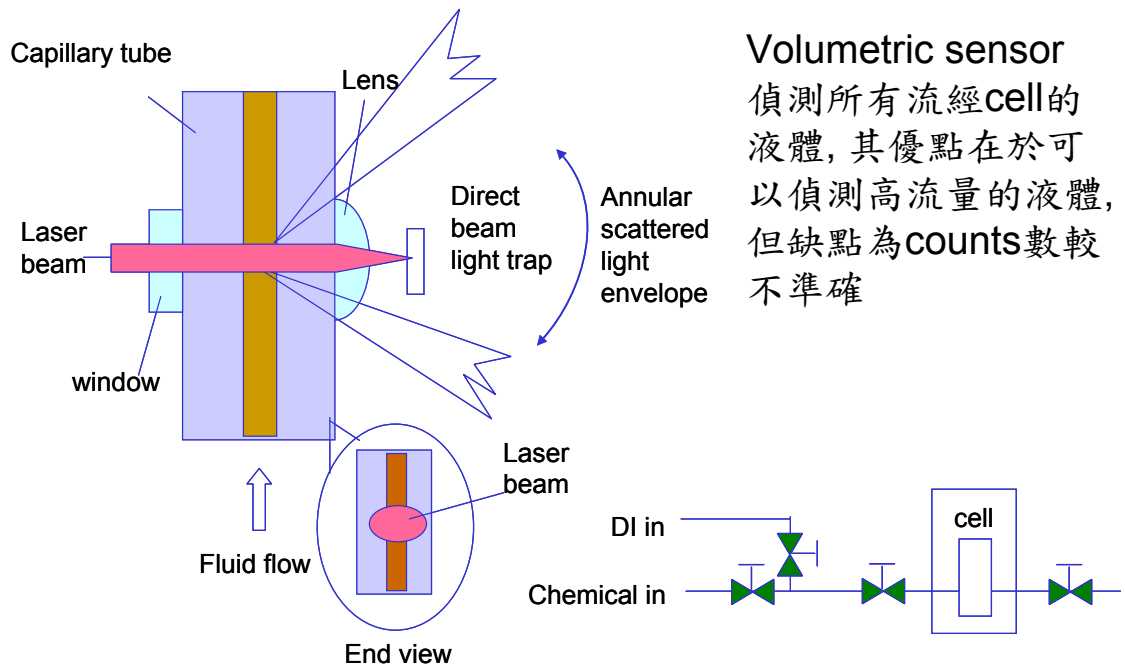


圖 2-18 Light scattering 示意圖 [03]

1990 年，Grant [49] 在各種微塵計數器作一個詳細的說明，在商業用途中有二種 light scattering 類型常使用，分 (A) “volumetric” type (B) “in situ” type。二種光學偵測器通常在液體中量測小於 0.5um 直徑的微塵，兩者都具備 laser 光源。

Volumetric sensor 偵測所有流經 cell 的液體如圖 2-19。



Volumetric sensor

偵測所有流經cell的液體，其優點在於可以偵測高流量的液體，但缺點為counts數較不準確

圖 2-19 volumetric type particle counter [03]

而 in situ sensor 利用 laser 光聚焦在中心所以 laser 只偵測流進 cell 中心的一小區間。如圖 2-20。In situ sensor 提供了二個優點，一為 sensor 聚焦在 cell 中心一個小的體積範圍，所以可以增加光強度，又因為大量的散射光線到達接受器比 volumetric 短，減少了背景雜訊，這二個優點使得 in situ sensor 的靈敏度增加。

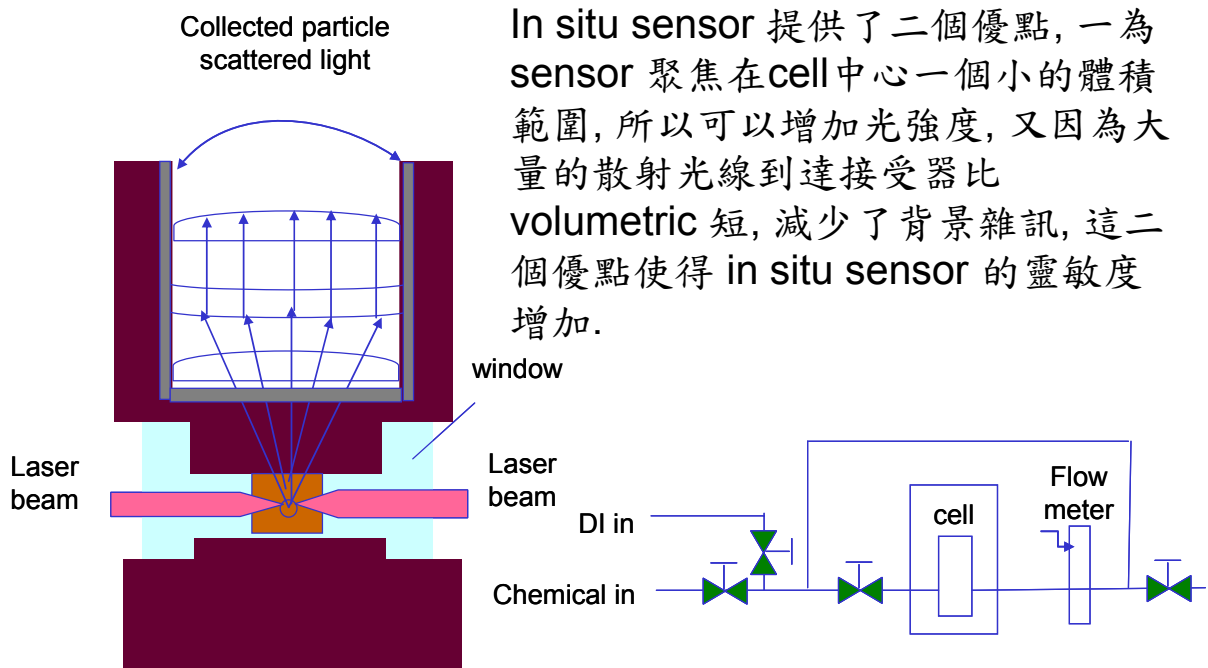


圖 2- 20 in situ type particle counter [03]



三、實驗流程設定

本章節中，實驗的整個流程與樣品及實驗參數的設置，將一一逐步說明。

在3.1節為實驗器材與架設方式，清洗機台為TEL生產之UW8000型，微塵偵測器為HORIBA生產之PLCA-800型，百萬赫茲超音波振盪器為KAIJO-600型。

在3.2節為實驗的試片，實驗試片分三種，其測試的項目如圖3-1所示：

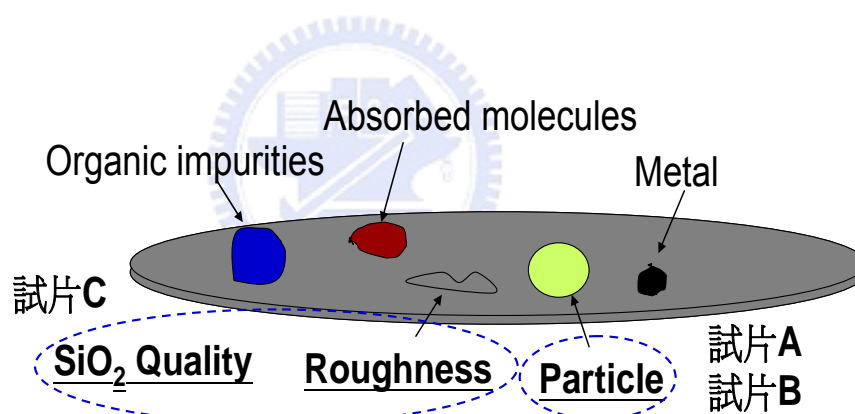


圖 3-1 三種試片的測試項目

(A) DT (Deep Trench) 製程實驗試片：溝渠式標準型DRAM在蝕刻完深溝渠(deep trench)作為電容製程之後欲進行清洗製程之產品晶圓，其微塵大多集中在晶圓邊緣，且多為針狀之矽。

(B) STI (shallow trench isolation) 製程實驗試片：溝渠式標準型DRAM在欲鍍上HDP (High Density Plasma SiO₂) 之前的清洗製程之產品

晶圓，其微塵分佈為平均分佈在晶圓表面，~30%為矽，~50為氮化矽。

(C) 磊晶裸片 (Bare wafer) 實驗試片：為全新未經處理之八吋p-type Si substrate。

3.1 實驗器材與架設方式

清洗機台為TEL生產之UW8000型，該機台清洗的方式為晶圓浸入清洗化學槽其結構分內、外二槽化學液由內槽溢流(overflow)至外槽，外槽化學液經過過濾器去除微塵粒子，重新流回內槽來清洗晶圓，在管路內部還有溫度控制器來維持溫度。APM化學槽底下有百萬赫茲超音波振盪子隔水發射超音波。一個機台有數個化學槽，每個化學槽都有配置其所屬之去離子清洗槽 (DI Rinse bath) 以清洗殘存之化學液，清洗晶圓的最後一步是乾燥，UW8000是使熱的異丙醇蒸氣 (Hot IPA Vapor) 乾燥晶圓 (圖3-2)。

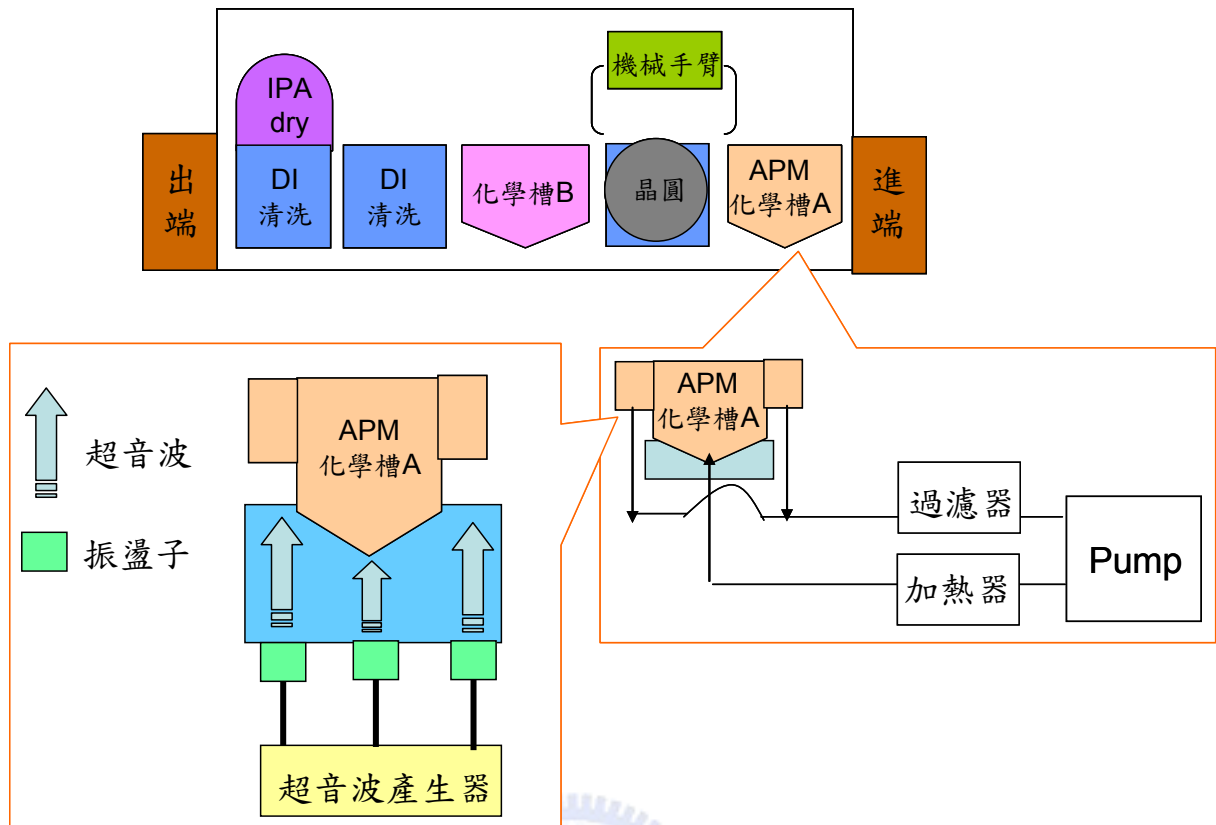


圖 3-2 UW8000 之外觀、化學循環系統及超音波系統簡圖

微塵偵測器 (Particle counter) 為HORIBA生產之PLCA-800 particle counter，其內部偵測光源為Laser Diode，利用Laser Scattering Method (偵測角度 90°) 來偵測微塵粒子。雷射光束($\sim 685\text{ nm}$) 從二極體雷射光源發射經collimator lens至condenser lens 聚焦，照射至cell 裡的微塵粒子，光線被微塵粒子散射到 light receiving lens收集後集中於photodiode，因微塵粒子的大小，而使散射的光線有強弱不同，進而判定particle 大小。(圖 3-3)

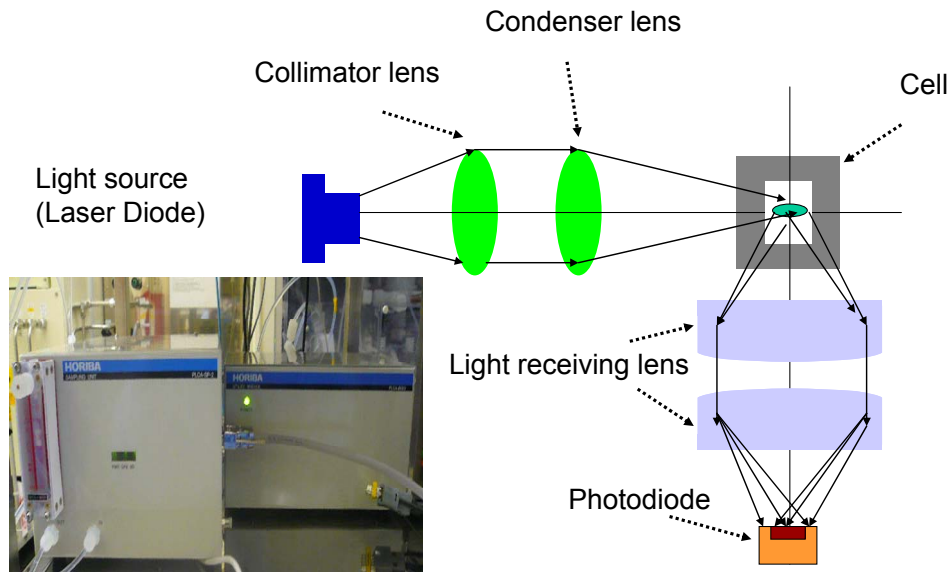


圖 3-3 PLCA-800 particle counter optical system

百萬赫茲超音波振盪器為KAIJO-600型，一共有12個振盪子平均附著於振盪水槽底部。超音波發射功率監測為一自製之電流感應裝置，其原理為偵測超音波產生器之消耗電流再經過4-20mA轉換器轉換成監測訊號，可以遠端監控。（圖3-4）

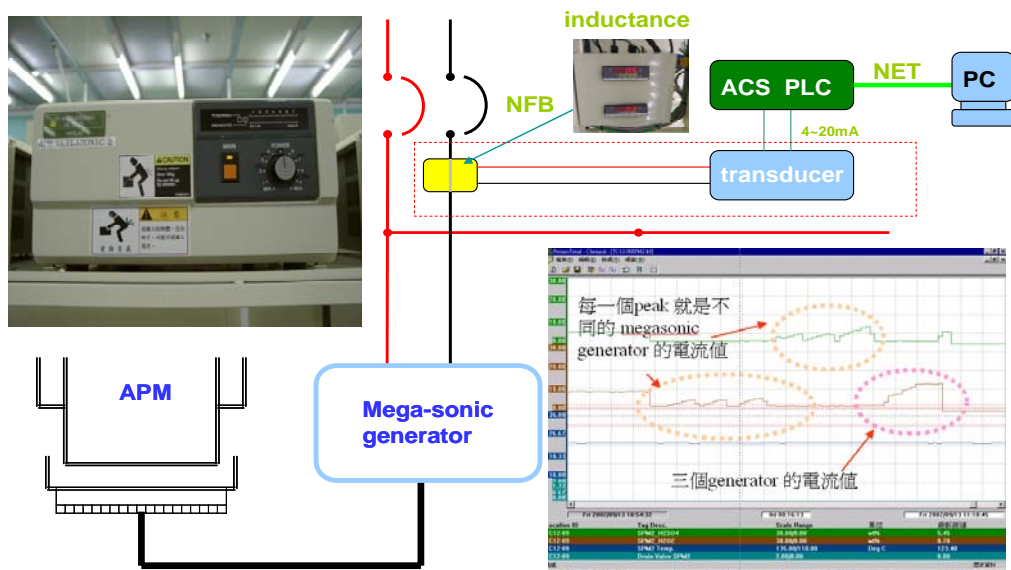


圖 3-4 百萬赫茲超音波電流偵測系統

整個實驗的設置如圖 3-5 所示，晶圓清洗液在內槽清洗晶圓後溢流至外槽，外槽有一管路將部份液體流至微塵計數器，剩下的清洗液經過濾器過濾微塵粒子，經加熱器控制溫度後清洗液流回內槽反覆循環。

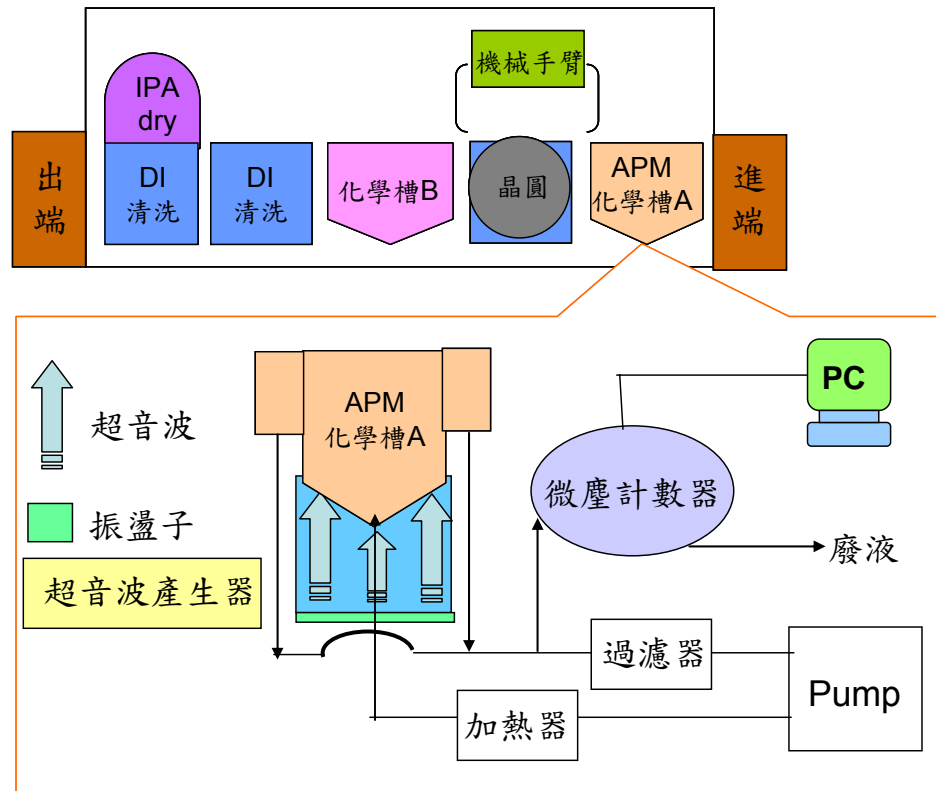


圖 3-5 整個實驗機台配置圖

3.2 試片的預備與成份

試片 A 與試片 B 為溝渠式標準型 DRAM 在其中的二道製程。

試片 A 為 DT 段（Deep Trench）溝渠式標準型 DRAM 製程實驗試片其製程為蝕刻完深溝渠（deep trench）作為電容製程之後欲進行清洗製程之產品晶圓。微塵粒子形成的原因為光阻在晶圓邊緣因離心力的緣故造成光阻

膜較薄，在乾蝕刻型成的其微塵大多集中在晶圓邊緣，且多為針狀之矽，如圖3-6所示。

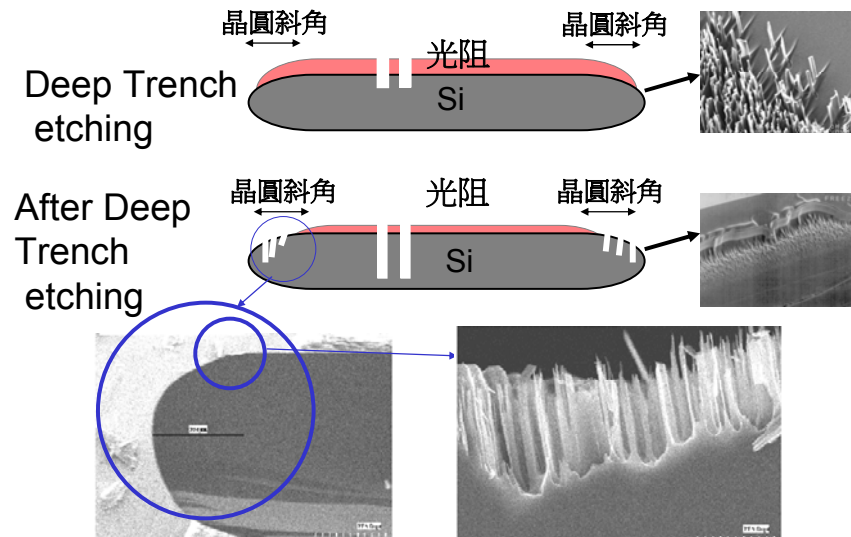


圖 3-6 試片 A 微塵形成的原因

這段製程如果微塵粒子附著在其上的話會造成 n^- 砷 (As, arsenic) 驅入失敗，如圖3-7所示。

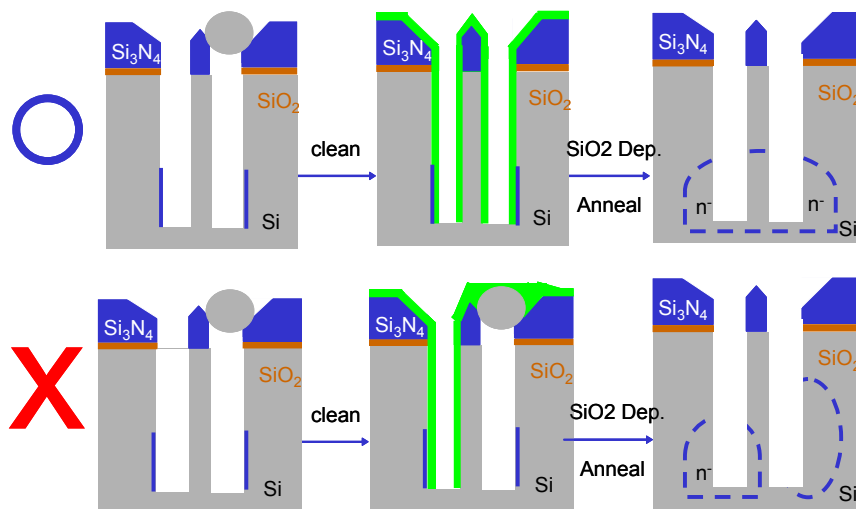


圖 3-7 arsenic drive in failure cause n^- phase range abnormal

試片B為STI (shallow trench isolation) 段溝渠式標準型DRAM製程在鍍上HDP (High Density Plasma SiO₂) 前的清洗製程，其微塵分佈為平均分佈在晶圓表面，微塵分析的結果多發現~30%為矽，~50為氮化矽，如圖3-8示。

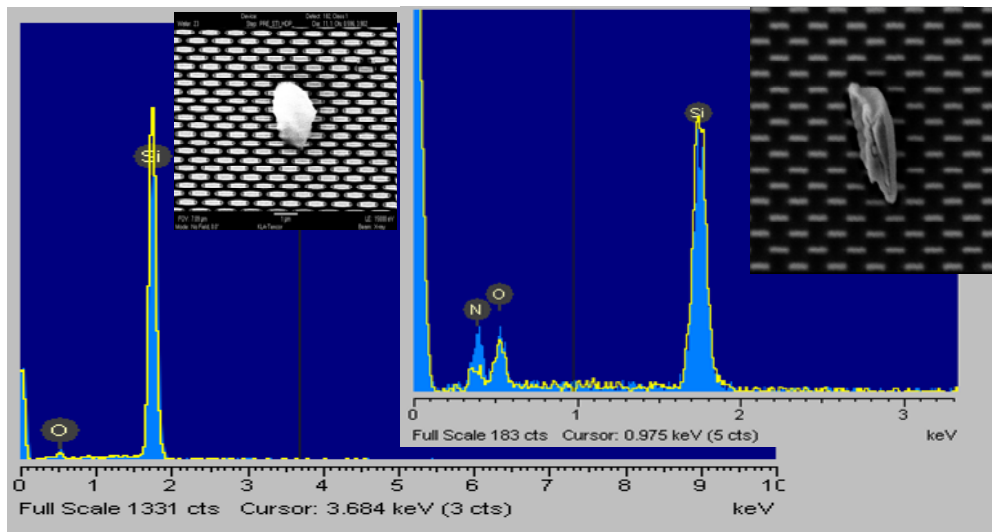


圖 3-8 EDX before HDP deposition particle source almost Si & SiN₄

此段的微塵粒若未清除乾淨為形成空洞造成漏電，如圖3-9所示。

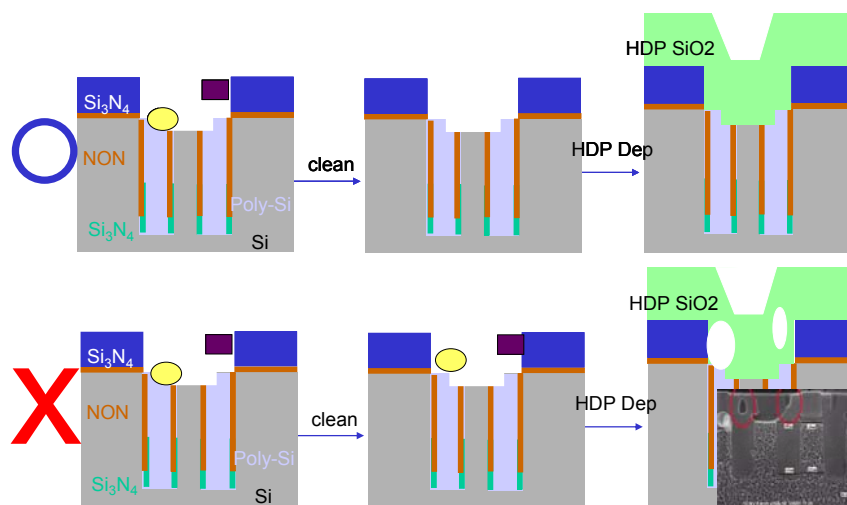


圖 3-9 Particle cause a void in HDP SiO₂ isolation

(C) 磊晶裸片 (Bare wafer) 實驗試片：為全新未經處理之八吋p-type Si substrate。經過濕式清洗30°C DHF 10分鐘 (去除表面氧化矽) / Dilute APM (實驗參數：濃度、溫度及超音波功率) 30分鐘 / 35°C HPM 5分鐘 (去除金屬離子) / IPA 烘乾。清洗完成之後晶圓 (1) 以AFM檢測晶圓之粗糙度。(2) 進行GOI (Gate Oxide Inspection) 測試流程，成長氧化矽，鍍上複晶 (Poly-Si) 以測試實驗條件之崩潰電壓 (V_{BD} : Breakdown voltage) 和崩潰電荷 (Q_{BD} : Charge to breakdown)。(圖3-10)

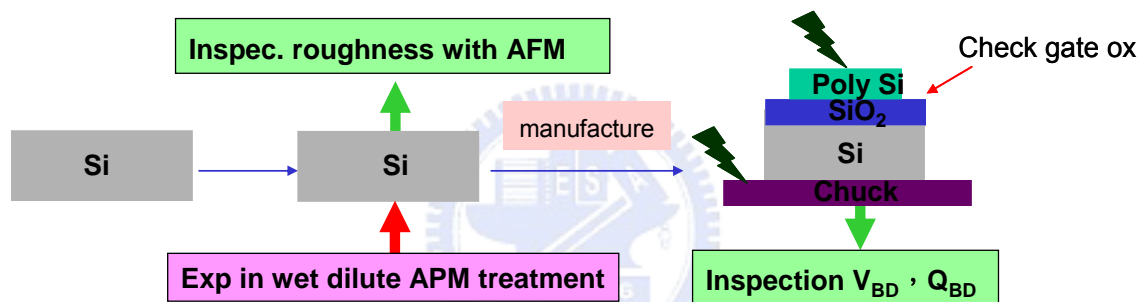


圖 3-10 試片 C 實驗流程與實驗項目

四、清洗實驗結果與討論

在4.1與4.2分別以APM清洗濃度、溫度、及超音波發射功率對試片A、試片B微塵移除顆數，進行討論。

在4.3就試片C在不同的APM濃度、APM溫度及超音波功率下對磊晶裸片表面的粗糙度及其電性參數的影響，進行討論。

4.1 不同 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 A 的微塵移除效果

試片A為DT (Deep Trench) 段溝渠式標準型DRAM製程實驗試片其製程為蝕刻完深溝渠 (deep trench) 作為電容製程之後欲進行清洗製程之產品晶圓，用其對 1:2:50 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 清洗四次發現其微塵數量約略相同，其最高峰為~4000 顆 (清洗條件為 35°C ，超音波功率為 0W)。如圖 4-1 所示，不止是微塵數量大約相同，且移除的速率也接近相同。

試片A in 1_2_50 APM 實驗四次之去微塵量

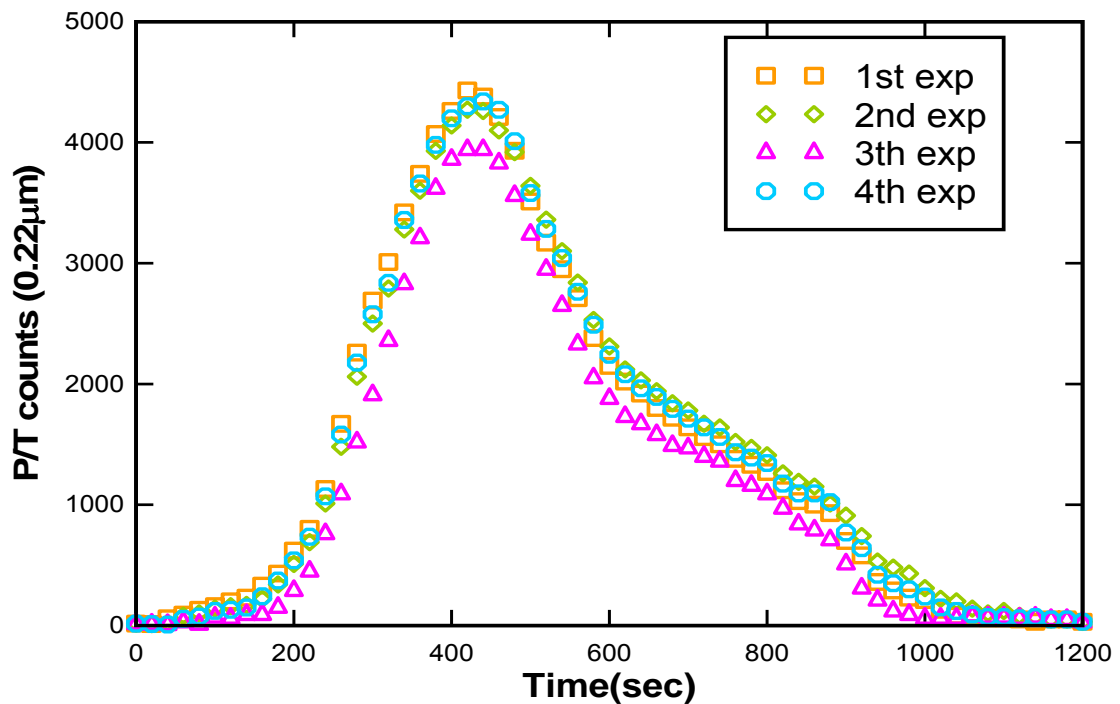


圖 4-1 試片 A 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件為：1:2:50 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 35°C ，超音波功率 0W)

4.1.1 不同 APM 濃度對試片 A 的影響

在試片A中試著改變濃度，實驗結果（如圖 4-2）顯示微塵去除效果形成二個族群，濃度（ $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ）1:2:50、1:2:100 與 1:2:200 去除效果約相同形成群組 I，1:2:400（ $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ）、1:2:600 與 1:2:1000 去除效果約相同形成群組 II。試片A微塵數量其最高峰約為~4000 顆。（溫度 35°C ，超音波功率 0W），清潔溶液濃度越低，清潔效果越低，在濃度 1:2:200 為一個明顯分界。

除了清潔效果之外，該圖移除微塵數量到達最高峰的時間，也有變化，濃度越高到達最高峰的時間也隨著縮短。依本實驗目標為降低清洗濃度、溫度而言，使用 1:2:200 是一個不錯的選擇，其不但清潔效果與高濃度 1:2:50 相當，清潔的時間也沒有明顯增長。

試片A in 1_2_EXP(NH₄OH/H₂O₂/H₂O)_APM 35C_50P_Meg_0W

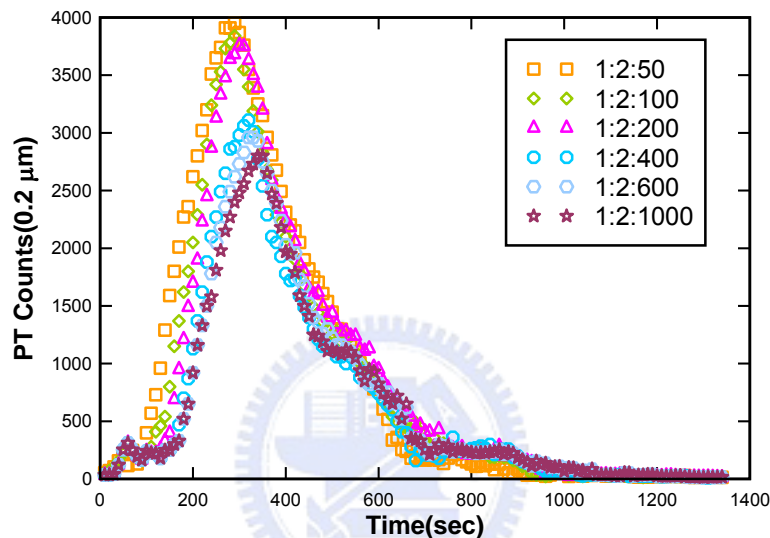


圖 4-2 試片 A 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件：1:2: EXP ratio NH₄OH/H₂O₂/H₂O，溫度 35⁰C，超音波 0W)

4.1.2 不同 APM 溫度對試片 A 的影響

由 4.1.1 實驗中選出 APM (NH₄OH/H₂O₂/H₂O) 濃度為 1:2:200，接著試著改變溫度，實驗結果 (如圖 4-3) 顯示去除效果形成二個族群，溫度 35⁰C 去除效果形成群組 I，45⁰C、55⁰C 與 65⁰C 去除效果約相同形成群組 II。試片 A 微塵數量其最高峰約為 ~4000 顆。(濃度 1:2:200，超音波功率 0W)，清潔溶液溫度越高，清潔效果越高，在溫度 45⁰C 為一個明顯分界。

除了清潔效果之外從圖上來看，該圖移除微塵數量到達最高峰的時間，略有變化，但不明顯，溫度越高到達最高峰的時間也隨著縮短。依本實驗目標為降低清洗濃度、溫度而言，使用 45⁰C 是一個不錯的選擇，其不但清潔效果與高溫 65⁰C 相當，清潔的時間也沒有明顯增長。

試片A in 1_2_200(NH₄OH/H₂O₂/H₂O)_APM XXC_50P_Meg_0W

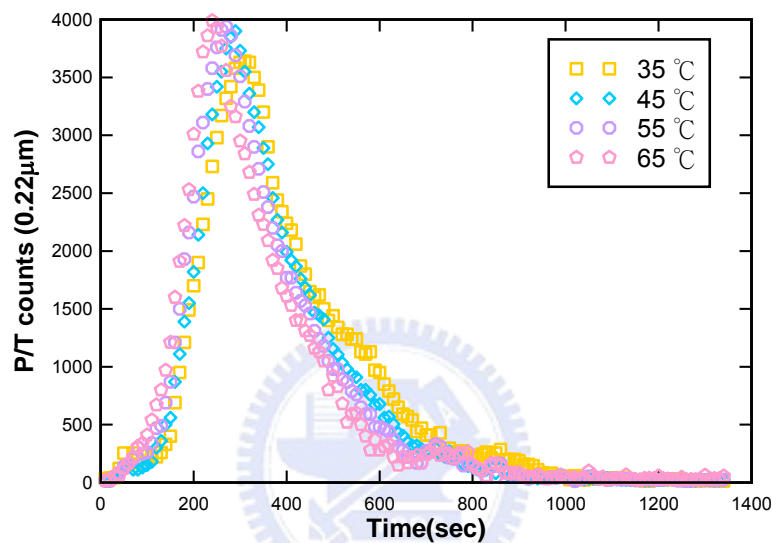


圖 4-3 試片 A 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件：1:2:200 NH₄OH/H₂O₂/H₂O，溫度EXP °C，超音波功率 0W)

4.1.3 不同 Mega-sonic 功率對試片 A 的影響

由 4.1.1 選出 APM 濃度 1:2:200，由 4.1.2 選出反應溫度 45⁰C。本節的改變的參數為百萬赫茲超音波功率。

隨著百萬赫茲功率的增大移除的效果也隨著上升，由圖 4-4 來看，0W 時微塵去除量約為~4000 顆，而百萬赫超音波在 300W 時去除微塵數量約

為~5000 顆，去除效率上升 25%，但在 300W 之後，隨著超音波的功率上升，去除效果只有些微的上升，將功率上升至 1200W 時圖形開始有些改變，依照 0~600W 的圖形特性，微塵數量在 600~800 秒後微塵數量應趨近於零，但 1200W 時微塵數量卻一直維持在 600~700 顆之間，實驗功率進行至 1800W 時發現微塵的數量大增，其原因為超音波破壞（damage）了試片 A 表面的圖案與結構，使得該晶圓釋放大量的微塵。

試片A in 1_2_200 APM various megasonic power vs. particle counts

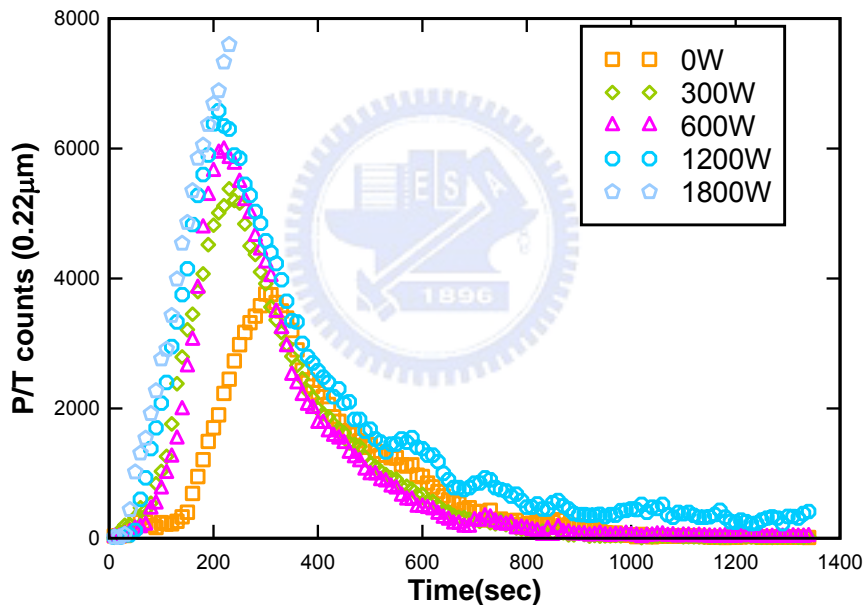


圖 4-4 試片 A 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件：1:2:200 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 45°C ，超音波功率 EXP W)

4.2 不同 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 B 的微塵移除效果

試片 B 為 STI (shallow trench isolation) 段溝渠式標準型 DRAM 製程在鍍上 HDP (High Density Plasma SiO_2) 前的清洗製程，STI 之 SiO_2 作用為

Isolation，避免電子穿透產生短路。用試片B對 1:2:50 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 清洗四次發現其微塵數量約略相同，其最高峰為~400 顆（清洗條件為 35°C ，超音波功率為 0W）。如圖 4-5 所示，不止是微塵數量大約相同，且移除的速率也接近相同。

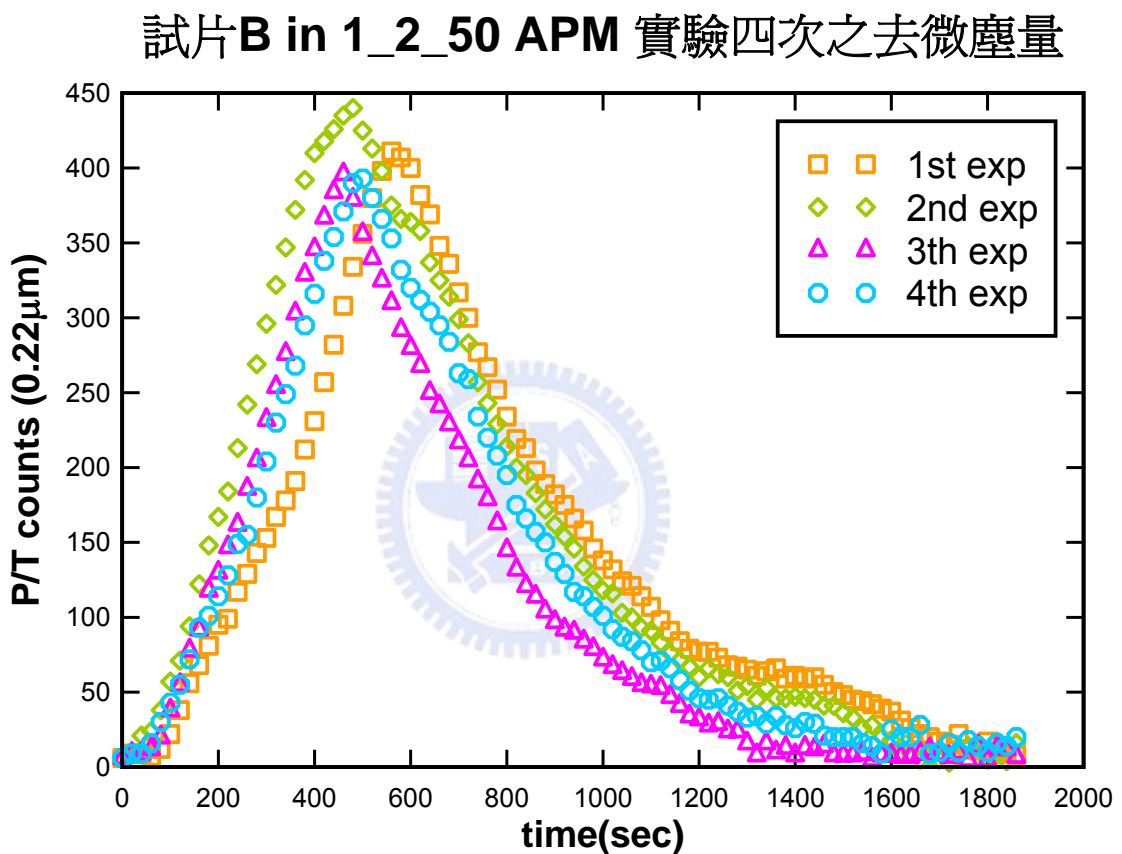


圖 4-5 試片 B 在清洗時所量測之微塵數量

（實驗條件為：1:2:50 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 35°C ，超音波功率 0W）

4.2.1 不同 APM 濃度對試片 B 的影響

改變濃度去除效果形成二個族群如圖 4-6，濃度 1:2:50 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O)、1:2:100 與 1:2:200 去除效果約相同形成群組 I，1:2:400 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O)、1:2:600 與 1:2:1000 去除效果約相同形成群組 II。微塵數量其最高峰約為~400 顆。(溫度 35°C，超音波功率 0W)，濃度越低，清潔的效果越低，在 1:2:200 為一個分界。

試片B in 1_2_EXP(NH₄OH/H₂O₂/H₂O)_APM 35C_50P_Meg_0W

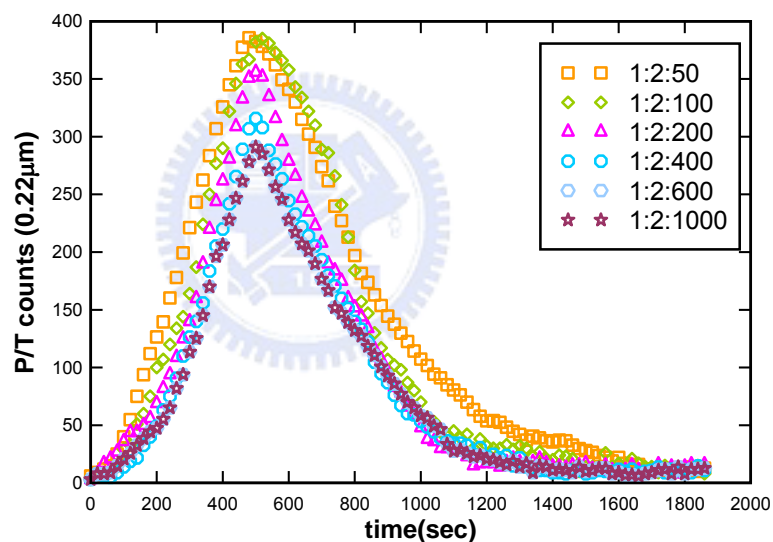


圖 4-6 試片 B 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件：1:2:實驗條件 NH₄OH/H₂O₂/H₂O，溫度 35°C，超音波功率 0W)

4.2.2 不同 APM 溫度對試片 B 的影響

由 4.2.1 實驗中選出 APM ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 濃度為 1:2:200，接著試著改變反應溫度，實驗結果（如圖 4-7）顯示微塵去除效果形成二個群組，溫度 35°C 去除效果形成群組 I， 45°C 、 55°C 與 65°C 去除效果約相同形成群組 II。試片 B 微塵數量其最高峰約為 ~ 400 顆。（濃度 1:2:200，超音波功率 0W），清潔溶液溫度越高，清潔效果越高，在溫度 45°C 為一個明顯分界。

依本實驗目標為降低清洗濃度、溫度而言，使用 45°C 是一個不錯的選擇，其不但清潔效果與高溫 65°C 相當。

試片 B in 1_2_200($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)_APM XXC_50P_Meg_0W

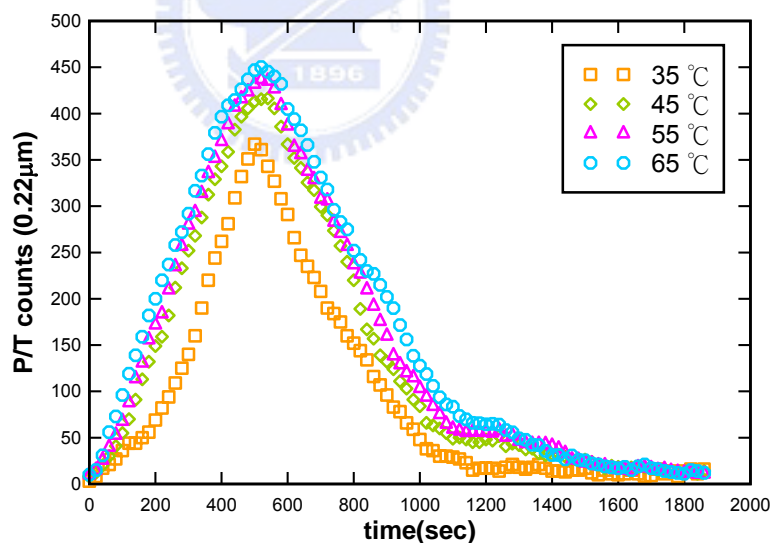


圖 4-7 試片 B 在清洗時所量測之微塵數量

（實驗條件為：1:2:200 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 EXP $^\circ\text{C}$ ，超音波功率 0W）

4.2.3 不同 Mega-sonic 功率對試片 B 的影響

當實驗參數為改變超音波功率時如圖 4-8，功率增加時去除效果增大，但功率增加至 1050W 時，晶圓圖案開始被破壞 (damage)，可由微塵下降的速度看出，表示在移除效果不變的情況下，表示有微塵產生，以致測量到的微塵數量下降的速率變慢，後面的實驗也告訴我們試片 B 在功率 1200W 時，晶圓圖案開始大量的損壞，微塵大量增加。

試片B in 1_2_200(NH₄OH/H₂O₂/H₂O)_APM 55C_50P_Meg_XXW

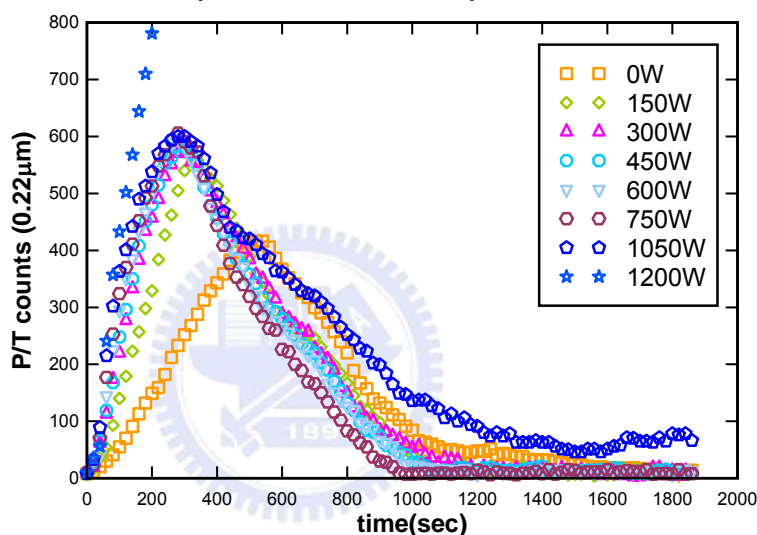


圖 4-8 試片 B 在清洗時所量測之微塵數量

(實驗條件為：1:2:200 NH₄OH/H₂O₂/H₂O，溫度 55°C，超音波功率 EXP W)

4.3 APM 濃度、溫度及超音波功率對試片 C 表面及電性的影響

磊晶裸片 (Bare wafer) 實驗試片 C：為八吋 p-type Si substrate。在經過 30°C DHF 10 分鐘 (去除表面氧化矽) / DI rinse / Dulite APM (實驗參數：濃度、溫度及超音波功率) 30 分鐘 / DI rinse / 35°C HPM 5 分鐘 (去

除金屬離子) / DI rinse/ IPA 烘乾晶圓。清洗完成之後晶圓 (1.) 進行AFM (原子力顯微鏡)量測其表面粗糙度。(2.)走GOI(Gate Oxide Inspection) 二氧化矽品質檢測流程，成長二氧化矽，鍍上複晶 (Poly-Si) 以測試實驗條件之崩潰電壓 (V_{BD} : Breakdown voltage) 和崩潰電荷 (Q_{BD} : Charge to breakdown)。(如圖 3-10 之流程圖)。表面粗糙度實驗APM的濃度實驗由W/O RUN (Without run any chemical)、1:2:1000~1:2:50 和W/O APM (Without run in APM, process only DHF/HPM/IPA dry)。GOI檢測實驗 APM的濃度實驗由 1:2:1000~1:2:50 和W/O APM。

4.3.1 不同 APM 濃度對試片 C 的影響

隨著濃度的降低其表面粗糙度也隨著下降，在 1:2:500 與 1:2:1000 的表面粗糙度已經非常接近了 W/O APM 實驗 (表 4-1 和圖 4-9)，也表示該濃度對表面粗糙效應已經很微小了。W/O RUN(Without run any chemical) 表示為裸晶未參與濃度實驗，該晶圓直接量測 AFM 以求其表面粗糙度，其磊晶裸晶表面有一層自生氧化層 $\sim 10\text{\AA}$ 。W/O APM (Without run in APM, process only DHF/HPM/IPA dry) 為該晶圓的實驗條件與其他濃度相同，只是在清洗 APM 時用去離子水代替，該晶圓上的自生氧化層已被去除。

量測濃度變化的 V_{BD} 和 Q_{BD} ，其值與粗糙度成反比，越粗糙的表面其 V_{BD}

(圖 4-10)和 Q_{BD} (圖 4-11)越低， V_{BD} 和 Q_{BD} 越低表其氧化層品質越差。

表 4-1 試片 C 在清洗時改變濃度所量測之表面粗糙度

Ratio 1:2:EXP (NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O)	W/O APM	1:2:1000	1:2:500	1:2:200	1:2:100	1:2:50	W/O RUN
#1 RMS [nm]	0.172	0.148	0.17	0.195	0.197	0.214	0.208
#2 RMS [nm]	0.160	0.154	0.151	0.175	0.205	0.211	0.206
Average RMS [nm]	0.166	0.151	0.161	0.185	0.201	0.213	0.207

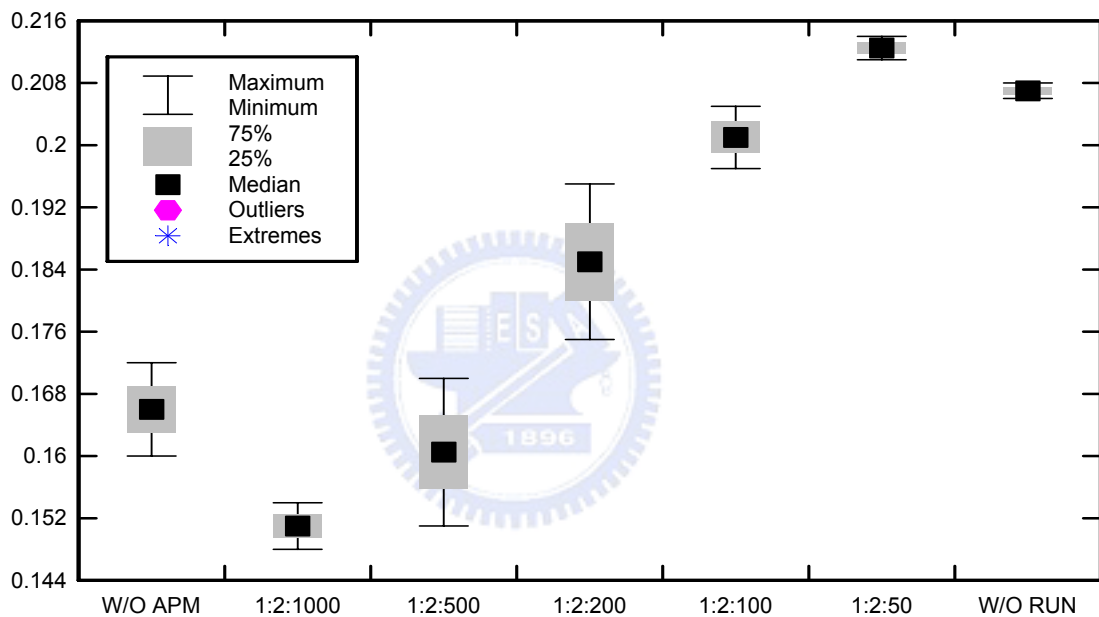


圖 4-9 試片 C 在清洗時改變濃度所量測之表面粗糙度 (RMS)

(實驗條件為：1:2:EXP NH₄OH/H₂O₂/H₂O，溫度 35°C，超音波功率 0 W)
(W/O RUN (Without run any chemical) 為裸晶未參與濃度實驗，裸晶表面有一層自生氧化層~10Å)。
(W/O APM (Without run in APM, process only DHF/HPM/IPA dry) 為該晶圓的實驗條件與其他濃度相同，只是在清洗 APM 時用去離子水代替，該晶圓上的自生氧化層已被去除。)

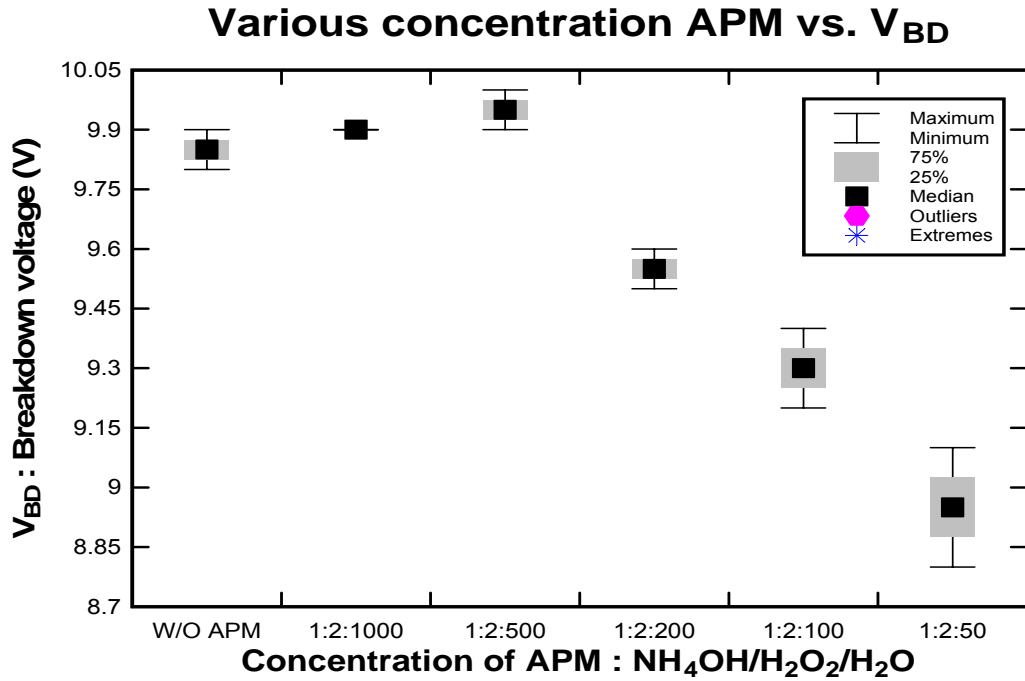


圖 4-10 試片C在清洗時改變濃度所量測之崩潰電壓 (V_{BD})

(實驗條件為：1:2:EXP $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 35°C ，超音波功率 0 W)
(W/O APM (Without run in APM, process only DHF/HPM/IPA dry) 為該晶圓的實驗條件與其他濃度相同，只是在清洗 APM 時用去離子水代替，該晶圓上的自生氧化層已被去除。)

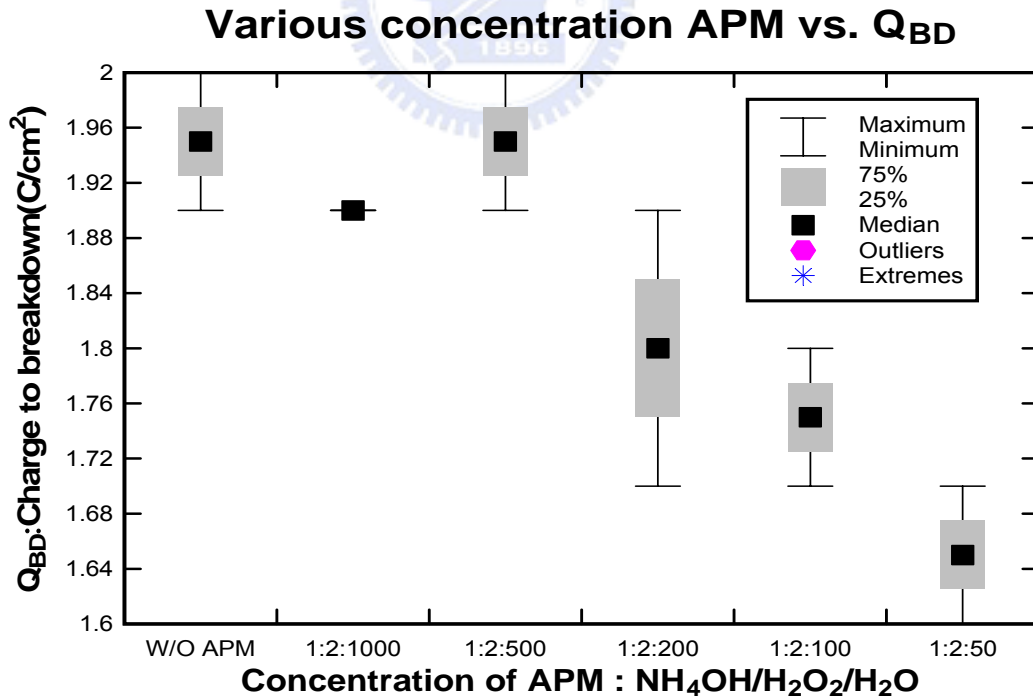


圖 4-11 試片C在清洗時改變濃度所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})

(實驗條件為：1:2:EXP $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度 35°C ，超音波功率 0 W)
(W/O APM (Without run APM, process only DHF/HPM/IPA dry) 為該晶圓的實驗條件與其他濃度相同，只是在清洗 APM 用去離子水代替，該晶圓上的自生氧化層已被去除。)

4.3.2 不同 APM 溫度對試片 C 的影響

選擇 APM (1:2:200) 來進行改變反應溫度之實驗，在 AFM 的結果顯示 (表 4-2, 圖 4-12)，隨著溫度的上升表面粗糙度也隨著上升，量測其 V_{DB} 和 Q_{BD} ，其值與粗糙度成反比，越粗糙的表面其 V_{BD} (圖 4-13) 和 Q_{BD} (圖 4-14) 越低， V_{BD} 和 Q_{BD} 越低表其氧化層品質越差。

表 4-2 試片 C 在清洗時改變溫度所量測之表面粗糙度

Ratio 1:2:200 (NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O)	35°C	50°C	65°C
#1 RMS [nm]	0.174	0.198	0.251
#2 RMS [nm]	0.191	0.206	0.212

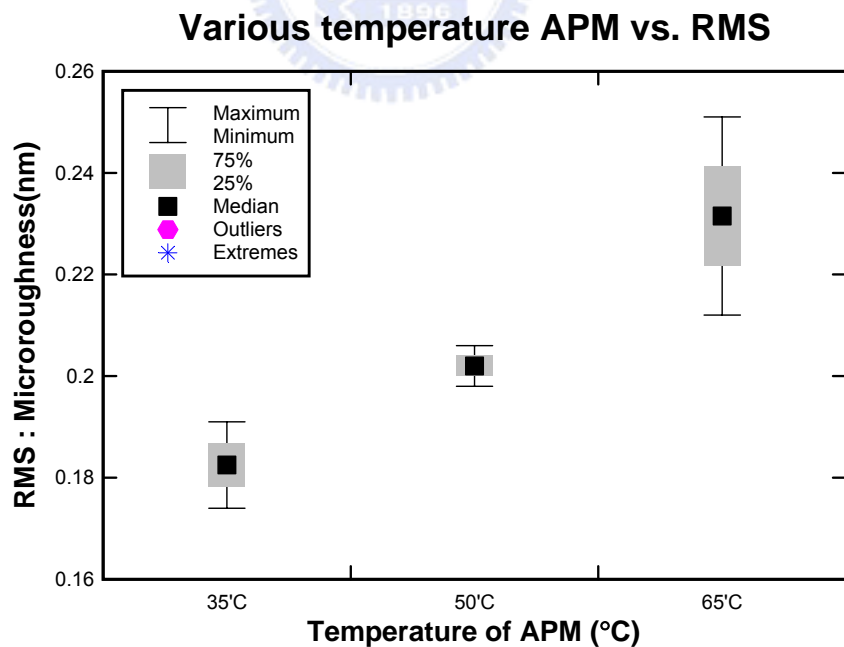


圖 4-12 試片 C 在清洗時改變溫度所量測之表面粗糙度 (RMS)
(實驗條件為: 1:2:200 NH₄OH/H₂O₂/H₂O, 溫度 EXP°C, 超音波功率 0 W)

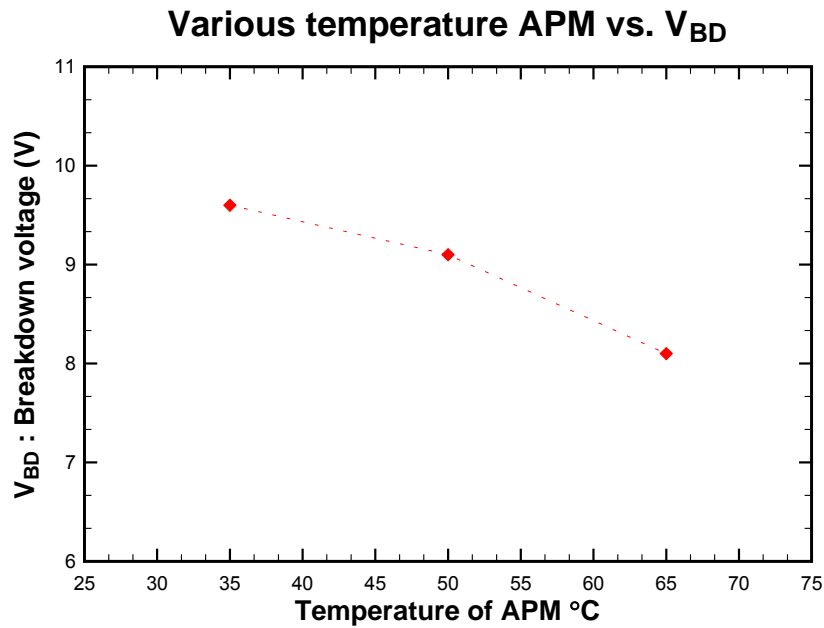


圖 4-13 試片C在清洗時改變溫度所量測之崩潰電壓 (V_{BD})
 (實驗條件為：1:2:200 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度EXP $^\circ\text{C}$ ，超音波功率 0 W)

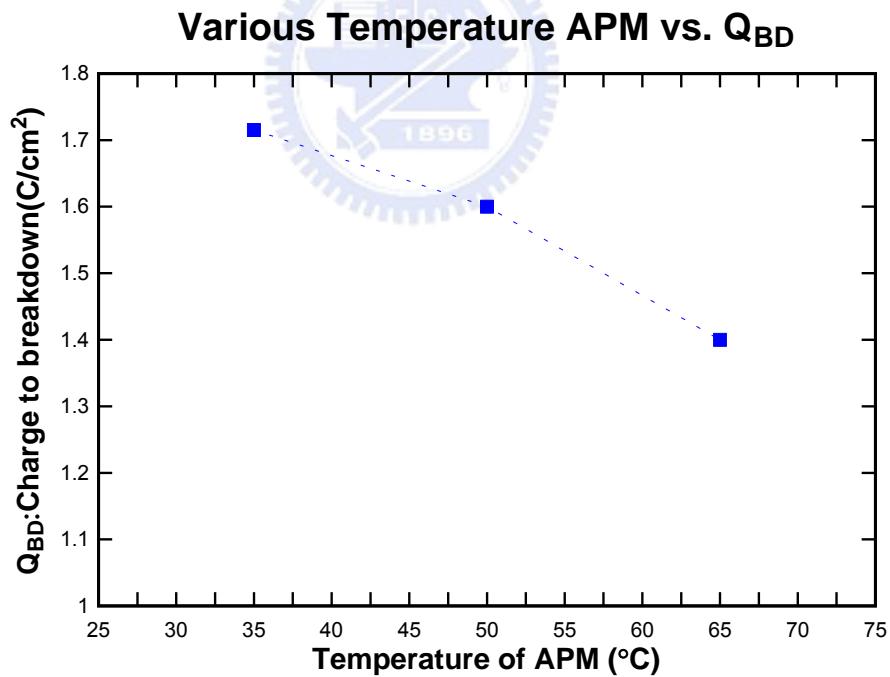


圖 4-14 試片C在清洗時改變溫度所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})
 (實驗條件為：1:2:200 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，溫度EXP $^\circ\text{C}$ ，超音波功率 0 W)

4.3.3 不同 Mega-sonic 功率對試片 C 的影響

選擇APM (1:2:200, 35°C) 來進行超音波功率之實驗，在AFM的結果顯示 (表 4-3, 圖 4-15)，隨著功率的上升表面粗糙度沒有明顯變化，在 V_{BD} (圖 4-16) 和 Q_{BD} (圖 4-17) 的數值沒有明顯變化和 Q_{BD} ，所以超音波並不影響表面粗糙度、 V_{BD} 和 Q_{BD} 。

表 4-3 試片 C 在清洗時改變超音波功率所量測之表面粗糙度

DI water only	0W	900W	1800W
#1 RMS [nm]	0.167	0.165	0.169

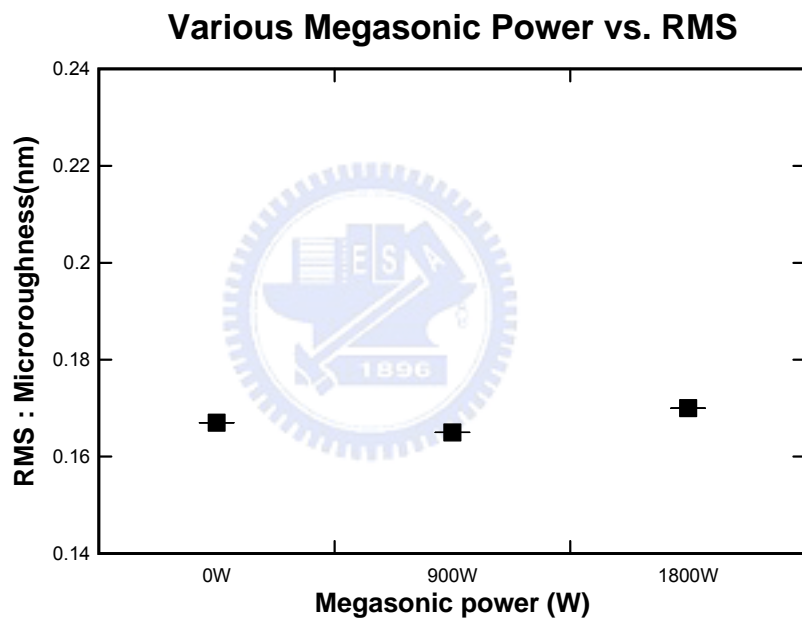


圖 4-15 試片 C 在清洗時改變超音波功率所量測之表面粗糙度 (RMS)
(實驗條件為：DI water，溫度 35°C，超音波功率 EXP W)

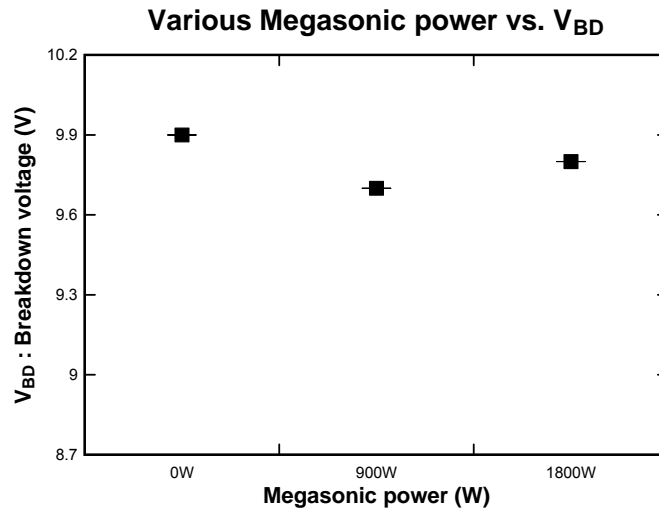


圖 4-16 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之崩潰電壓 (V_{BD})
 (實驗條件為：DI water，溫度 35°C ，超音波功率EXP W)

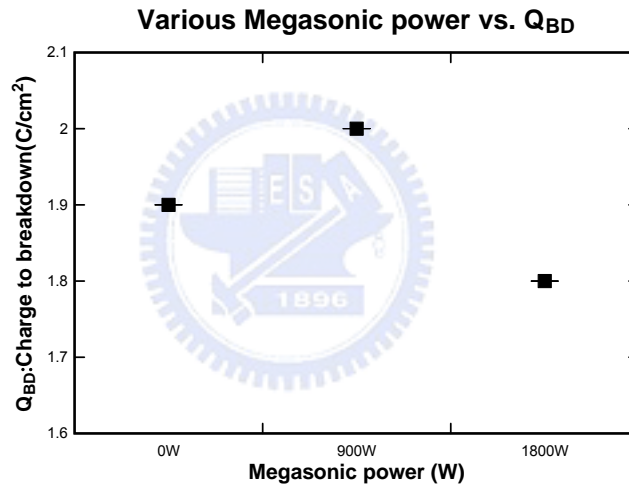


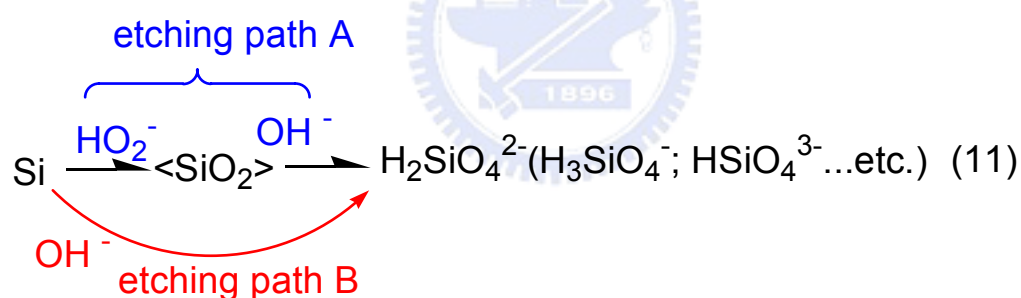
圖 4-17 試片C在清洗時改變超音波功率所量測之崩潰電荷 (Q_{BD})
 (實驗條件為：DI water，溫度 35°C ，超音波功率EXP W)

五、結果與討論及未來之工作

5.1 結果與討論

本文以調整APM濃度、溫度與超音波功率來進行晶圓清洗，分別對試片A，試片B，作微塵移除，與試片C作roughness， V_{BD} ， Q_{BD} 測試，可以得到以下結論：

1. 改變濃度之實驗，濃度增加，依勒沙特列原理，使得方程式中 HO_2^- 和 OH^- 與反應物碰撞頻率增加， $H_2SiO_4^{2-}$ 等離子態增加。



2. 改變溫度之實驗，溫度增加，依 Arrhenius equation (12)， k_r 也上升，即 HO_2^- 和 OH^- 有效碰撞增加， $H_2SiO_4^{2-}$ 等離子態增加。(圖5-1)

$$k_r = A_c e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (12)$$

k_r : 反應速率
 A_c : Arrhenius常數
 E_a : 活化能
 R : 氣體常數
 T : 絕對溫度

3. 在超音波實驗中，功率與水流衝擊晶圓的力量成正比，力量越強，微塵被搖動的機會越大，但力量太大時表面的結構也會被搖動，造成圖案損傷。

4. 在試片A改變濃度的實驗中，提高濃度可以增加微塵移除效率，且可以稍微的縮短時間。濃度 1:2:50 ~1:2: 200 移除效果相當、1:2:400、1:2:600 與 1:2:1000 移除效果相當。提高溫度可以增加微塵移除效率，溫度45⁰C、55⁰C與65⁰C去除效果相當。在超音波功率方面，300W~600W移除效果相當，功率超過1200W晶圓開始受損，功率超過1800W晶圓開始大量損壞。

5. 在試片B改變濃度的實驗中，發現提高濃度可以增加微塵移除效率。濃度 1:2:50 ~1:2: 200 移除效果相當，1:2:400、1:2:600 與 1:2:1000 移除效果相當。提高溫度可以增加微塵移除效率，溫度45⁰C、55⁰C與65⁰C去除效果相當。在超音波功率方面，150W~750W移除效果相當，功率超過1050W晶圓開始受損，功率超過1200W晶圓開始大量損壞。

6. 在對試片C的測試項目中，APM 濃度越低，其所造成的粗糙度越低，粗糙度越低， V_{BD} 和 Q_{BD} 越高。就溫度而言，溫度越高，粗糙度越高， V_{BD} 和 Q_{BD} 越低。就超音波功率而言，增加功率似乎與粗糙度沒有正比關係，自然也就與 V_{BD} 和 Q_{BD} 越高無關了。

7. 依表5-1，在去除微塵效果和晶圓表面損傷作選擇，最後選擇APM

1:2:200，溫度45⁰C，超音波功率300W來清洗晶圓，所得之結果與 1:2:50，溫度35⁰C，超音波功率500~900W相當。

表5-1有關濃度、溫度和功率實驗之結果

理想值	移除 (↑)	損傷 (↓)	V _{BD} (↑)	Q _{BD} (↑)
濃度↑	↑	↑	↓	↓
溫度↑	↑	↑	↓	↓
功率↑	“↑”	↑	---	---

5.2 未來工作



1. 當製程進入銅製程時，濕式的清洗方式再次被人所關注，所以濕式的清洗方式未來發展將會在金屬層後，也就是半導體製造後段部份。

2. 在封裝方面無鉛的焊料，也就是金銀錫合金，或是錫銅合金的導線，如何清除，如何增加其可靠度，也是未來濕式清洗的挑戰。

參 考 文 獻

- [01] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2008, <http://www.itrs.net/Links/2008ITRS/Home2008.htm>.
- [02] C.Y. Chang and S.W. Sze, ULSI Technology, McGraw-Hill, New York, pp. 35-37, 1996.
- [03] Kern, W., Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes, New Jersey, pp. 15-17, 1993.
- [04] 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，第八卷第二期，36-46 頁，民國 90 年 05 月。
- [05] Francois, Tardif., Adrien, Danel. and Olivier, Raccurt. “Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics : theoretical capabilities and limitations”, Journal of Telecommunications and information technology, vol. 1, pp. 11-19, 2005.
- [06] James P. Landers, Handbook of Capillary Electrophoresis, CRC Press, Boca Raton, pp. 12-15, 1997.
- [07] R.A.Bowling, A theoretical review of particle adhesion, Plenum Press, New York, pp. 21-23, 1998.
- [08] Hamaker H.C., “The London—van der Waals attraction between spherical particles”, Physica(Utrecht), vol. 4, issue 10, pp. 1058-1072, 1937.

- [09] D.Tabor, Gases,Liquids,and Solids and Other States of Matter, Cambridge, New York, pp. 42-46, 1991.
- [10] M. R. Bakanov, E. Kondob, R. A. Donaton, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex., "Limitation of HF-Based Chemistry for Deep-Submicron Contact Hole Cleaning on Silicides", J.Electrochem. Soc., vol. 145, issue. 9, pp. 3240-3246, 1998.
- [11] J. Israelachvili, Intermolecular & Surface Forces, Academic Press, New York, pp. 54-62, 1997.
- [12] F. Tardif, I. Constant, R. J.-M. Pellenq, and A. Delville, A new approach for particle removal based on a Monte Carlo simulation of electrostatic interactions, in 7th International symposium Part. Surface., New York, pp. 27-28, 2000.
- [13] Ranade, M.B., "Adhesion and removal of fine particles on surfaces", Aerosol Science & Technology, vol. 7 issue. 2, pp.161-176, 1987.
- [14] M. Itano, T. Kezuka, M. Ishii, T. Unemoto, and M. Kubo, "Minimization of particle contamination during wet processing of Si wafers", Journal of the Electrochemical Society, vol. 142 issue. 3, pp. 971-978, 1995.
- [15] R. W. Rosenberg, M. Itano, I. Kawanabe, F. W. Kern, Jr., M. Miyashita and T. Ohmi, "Particle deposition and removal in wet

- cleaning processes for ULSI manufacturing”, IEEE Trans. Semiconduct. Manufact., vol. 5, pp. 114–120 , 1992.
- [16] G. Vereecke, E. Rohr and M.M. Heyns, “Laser-assisted removal of particles on silicon wafers”, Journal of Applied Physics vol. 85, issue. 7, pp. 3837-3843, 1999.
- [17] Layden, L., and D. J. Wadlow, “High velocity carbon dioxide snow for cleaning vacuum system surfaces ”, Vacuum Science and technology, vol. 8, issue. 5, pp. 3881-3883 , 1990.
- [18] Itaru Kanno, Takaaki Fukumoto and Toshiaki Ohmori. “Cleaning device using fine frozen particles ”, U.S Patent number: 5074083, 1991.
- [19] W. T. McDermott, R. C. Ockovic, J. J. Wu and R. J. Miller, “Removing Submicron Surface Particles Using a Cryogenic Argon-Aerosol Technique.”, Microcontamination, vol. 33, issue 10, pp. 33-36 , 1991.
- [20] Y. Otani, N. Namiki and H. Emi. “Removal of Fine Particles from Smooth Flat Surfaces by Consecutive Pulse Air Jets.”, Aerosol Science & Technology, vol. 23, issue. 4, pp. 665-673, 1995.
- [21] K. Gotoh, K. Karube, H. Masudai and Y. Banba. “High-Efficiency Removal of Fine Particles Deposited on a Solid Surface.”, Advanced Powder Technology, Vol. 7, issue. 3, pp. 219-232, 1996.

- [22] Kordecki, M. C., and C. Orr., "Adhesion of Solid Particles to Solid Surfaces.", Archives of Environmental Health, vol. 1, pp. 1-9, 1960.
- [23] Ohmi, T., "Total Room Temperature Wet Cleaning of Silicon Surface.", Journal of the Electrochemical Society, vol. 143, issue. 9, pp. 2957-2964, 1996.
- [24] Hymes, D. J., and I. J. Malik., "Using Double-Sided Scrubbing Systems for Multiple General Fab Applications.", MICRO, vol. 14, issue. 9, pp. 55-66, 1996.
- [25] T. Yamamoto, R. Periasamy, R. P. Donovan and D. S. Ensor., "Flow Cell for Real Time Observation of Single Particle Adhesion and Detachment.", Journal of the Adhesion Science Technology., vol. 8, issue. 5, pp. 543-552, 1994.
- [26] W. Kern. S. Shwartzman and A. Mayer, "Megasonic Particle Removal from Solid State Wafers.", RCA Review. vol. 46, issue. 1, pp. 81-105, 1985.
- [27] W. L. Nyborg., "Acoustic Streaming Near a Boundary.", J. Acoust. Soc. Am., vol. 30, issue 4, pp. 329-339, 1958.
- [28] G. J. Brereton and B. A. Bruno., "Particle Removal by Focused Ultrasonic." Journal of Sound and Vibration, vol. 173, issue 5, pp. 683-698, 1994.
- [29] Ghabrial, A. M. and Richardson, E. G., "A Study of Acoustic

- Streaming in Liquids Over a Wide Frequency Range.”, Acoustica, vol. 5, pp. 28, 1995.
- [30] Quan, Qi. and Giles, J. Brereton., “Mechanisms of Removal of Micron-Sized Particles by High-Frequency Ultrasonic Waves.” IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 42. issue. 4, pp. 619-629, 1995.
- [31] G. W. Gale and A. A. Busnaina., “Removal of Particulate Contaminants Using Ultrasonics and Megasonics : A Review.” Particulate Science and Technology, vol. 13, pp. 197-211, 1995.
- [32] Ahmed, A. Busnaina and Hong, Lin. “Surface Cleaning Mechanisms and Future Cleaning Requirements.” IEEE/SEMI Advances Semiconductor Manufacturing Conference. pp. 328-333, 2000.
- [33] Ahmed, A. Busnaina. and Hong, Lin. “Physical Removal of Nano-scale Defects from Surfaces.”, IEEE/SEMI Advances Semiconductor Manufacturing Conference, pp. 272-277, 2002.
- [34] Karen. A. Reinhardt. and Werner Kern., Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, William Andrew Publications, Norwich, pp. 46-48, 2007.
- [35] Kern, W., Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes, New Jersey, pp.57-58, 1993.
- [36] R.C. Henderson., “Silicon Cleaning with Hydrogen Peroxide

- Solutions: A High Energy Electron Diffraction and Auger Electron Spectroscopy Study.”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 119, issue. 6, pp. 772-775, 1972.
- [37] Ishizaka, A., and Shiraki, Y.,” Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE “, Journal of The Electrochemical Society, vol. 113, issue. 4, pp. 666-671, 1986.
- [38] T. Ohmi, H. Mishima, T. Mizuniwa and M. Abe., “Developing Contamination-Free Cleaning and Drying Technologies”, Microcontamination, vol. 7, issue. 5, pp. 25-32, 1989.
- [39] J. E. A. M. van den Meerakker and M. H. M. van der Straaten, “A Mechanistic Study of Silicon Etching in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Cleaning Solutions ”, Journal of The Electrochemical Society, vol. 137, issue 4., pp. 1239-1243, 1990.
- [40] Jiro Ryuta, Etsuro Morita, Toshiro Tanaka and Yasushi Shimanuki, “Effect of crystal pulling rate on formation of crystal-originated particles on Si wafers.”, Journal of Applied Physics., vol. 31, pp. 293-295, 1992.
- [41] J. Takano, T. Ohmi, Kikuyama, M. Waki, I. Kawanabe, M. Miyashita, T. Yabune, and N. Miki, “Etching Rate and Mechanism of Doped Oxide in Buffered Hydrogen Fluoride Solution.” Journal of The Electrochemical Society., vol. 139, issue 8., pp. 2239-2243, 1992.

- [42] Hideo Akiya, Shuji Kuwano, and Tohru Matsumoto, "Thin-Oxide Dielectric Strength Improvement by Adding a Phosphonic Acid Chelating Agent into $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ Solution." Journal of The Electrochemical Society, vol. 141, issue 10., pp. 139-142, 1994.
- [43] T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawanabe , "Dependence of thin-oxide films quality on surface microroughness", IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 39, issue 3., pp. 537-545, 1992.
- [44] Judge, J. S., "A Study of the Dissolution of SiO_2 in Acidic Fluoride Solutions" , Journal of The Electrochemical Society, vol. 118, issue 11., pp. 1772-1775, 1971.
- [45] Saga, K., and Hattori, T., "Identification and Remove of Trace Organic Contamination on Silicon Wafers Stored in Plastic Boxes", Journal of The Electrochemical Society, vol. 143, issue 10., pp. 3279-3284, 1996.
- [46] Burkman, D. C., "Optimizing the Cleaning Procedure for Silicon Wafers Prior to High Temperature Operations." Semiconductor international, vol. 4, issue 7., pp. 103-107, 1981.
- [47] S. Verhaverbeke, J.W. Parker, C.F. McConnell, "Quantitative model for the SC-1 cleaning." Proc. Electrochem. Society, vol. 95, Issue. 20 pp. 39-48, 1996.
- [48] K. Yamamoto, A. Nakamura and U. Hase. " Control of Cleaning

Performance of an Ammonia and Hydrogen Peroxide Mixture (APM) on the Basis of a Kinetic Reaction Model.” IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing vol. 12, issue 3., pp. 288-294, 1999.

[49] Grant, D. C., “Measurement of Particle Concentrations in Central Chemical Delivery Systems.” Journal of Institute Environmental Sciences, Vol. 33, Issue 4., pp.P32-37, 1990.

[50] Grant, D. C., “Measurement of Particle Concentrations in Central Chemical Delivery Systems.” Journal of Institute Environmental Sciences, Vol. 33, Issue. 4, pp.32-37, 1990.



附錄 A：試片 C 之 AFM 圖形

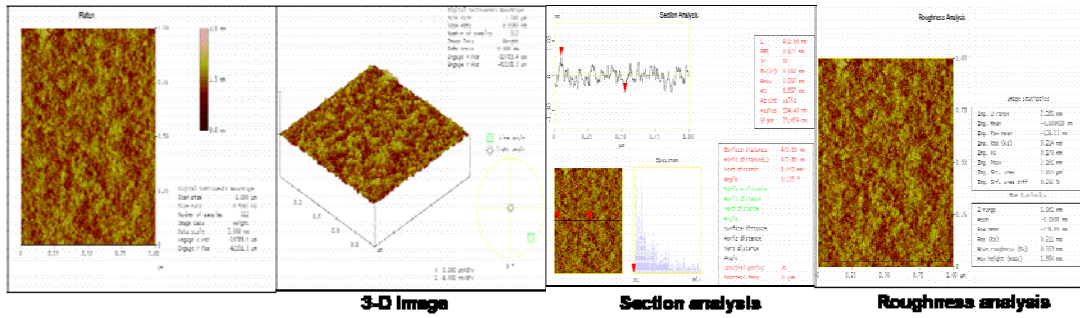


圖 A-01：APM AFM analysis, #A, 1:2:50 vs. 晶圓表面粗糙度

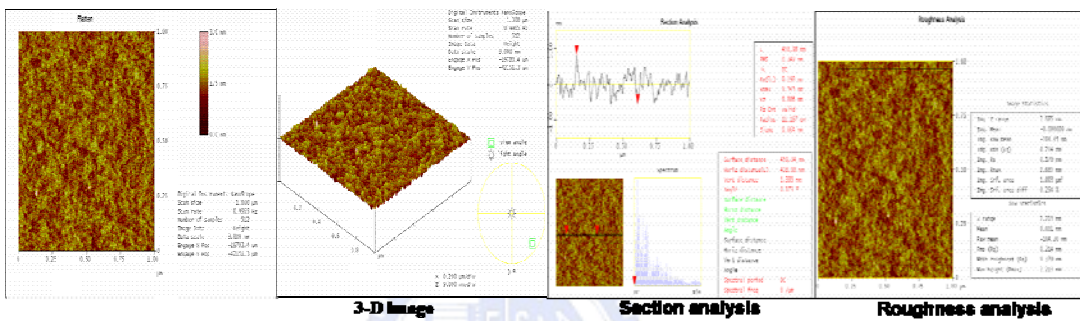


圖 A-02：APM AFM analysis, #B, 1:2:50 vs. 晶圓表面粗糙度

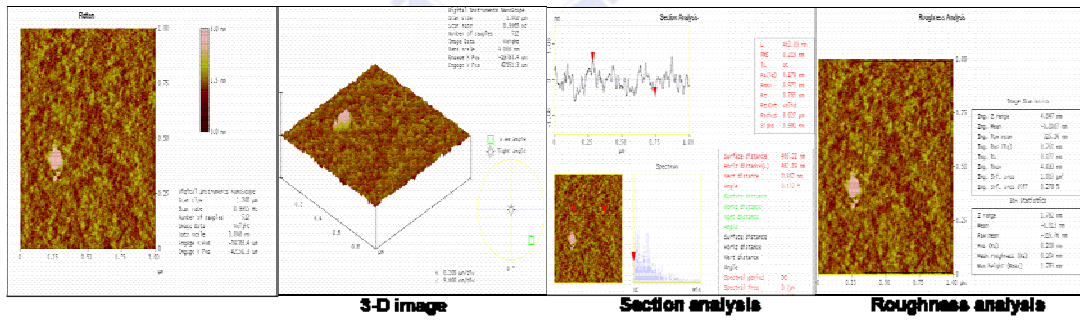


圖 A-03：APM AFM analysis, #A, 1:2:100 vs. 晶圓表面粗糙度

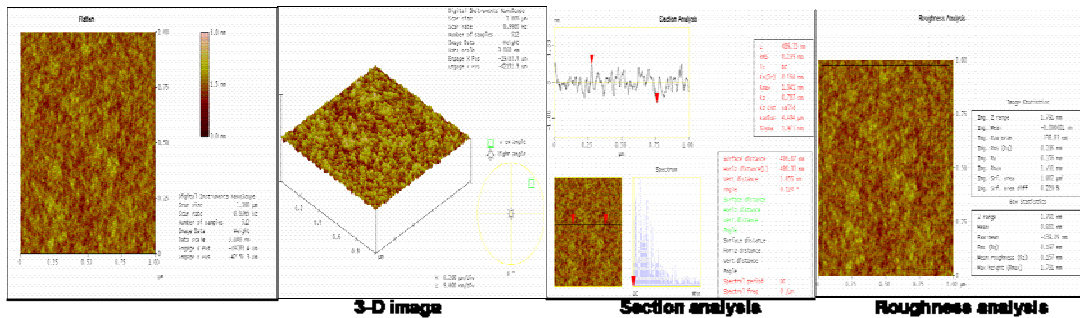


圖 A-04：APM AFM analysis, #B, 1:2:100 vs. 晶圓表面粗糙度

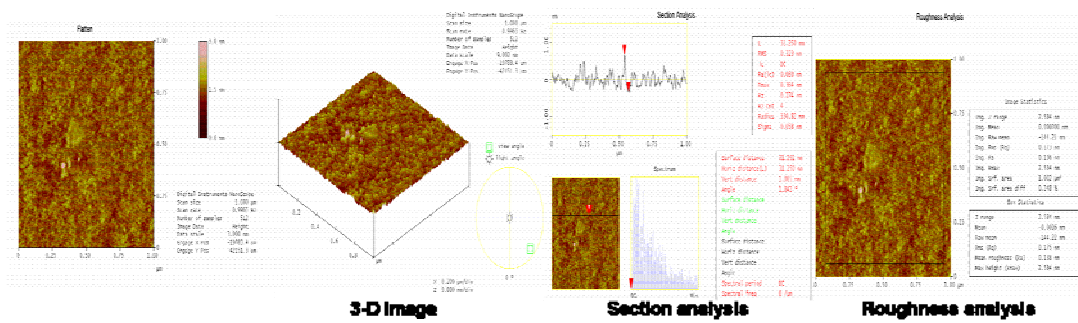


圖 A-05 : APM AFM analysis, #A, 1:2:200 vs. 晶圓表面粗糙度

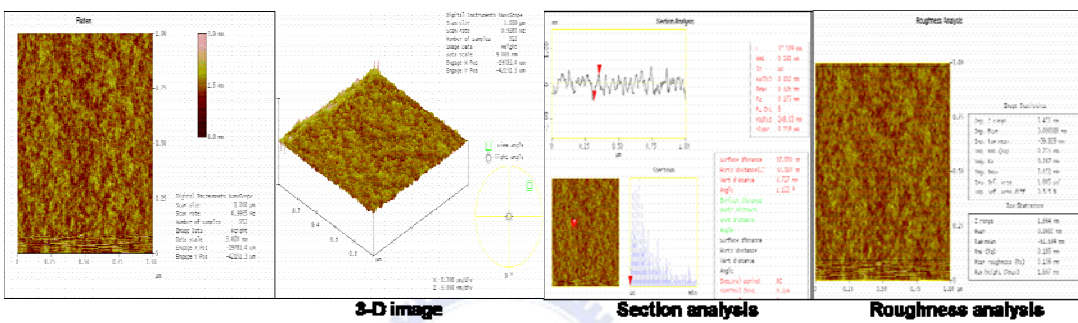


圖 A-06 : APM AFM analysis, #B, 1:2:200 vs. 晶圓表面粗糙度

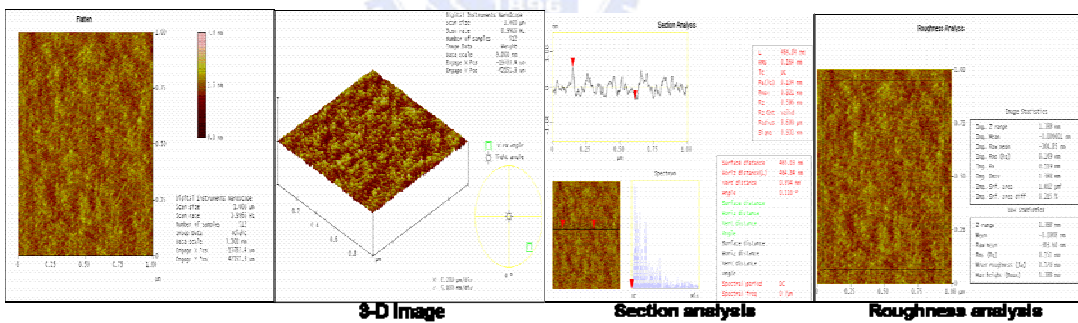


圖 A-07 : APM AFM analysis, #A, 1:2:500 vs. 晶圓表面粗糙度

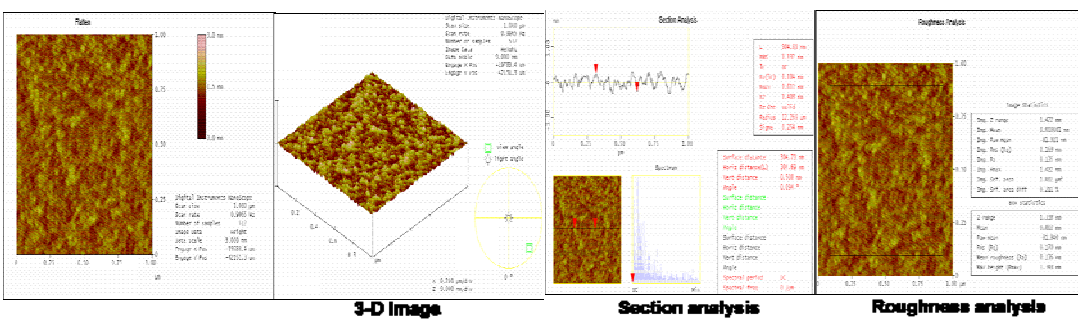


圖 A-08 : APM AFM analysis, #B, 1:2:500 vs. 晶圓表面粗糙度

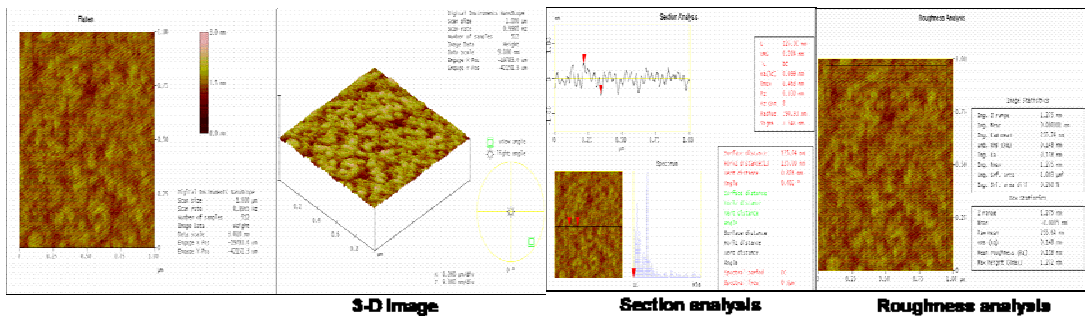


圖 A-09 : APM AFM analysis, #A, 1:2:1000 vs. 晶圓表面粗糙度

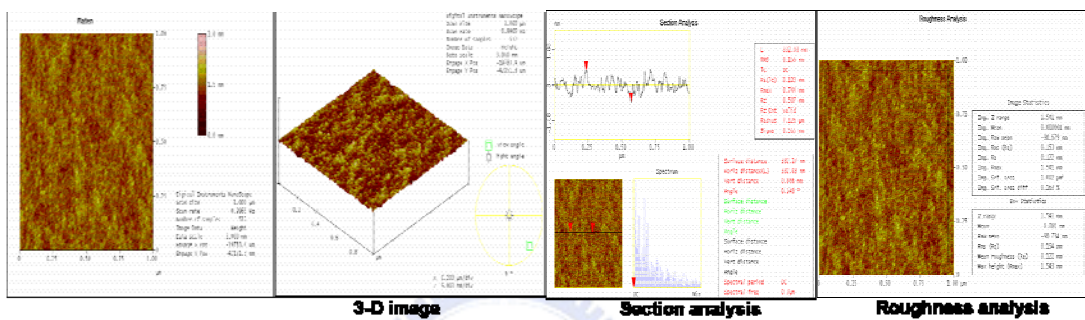
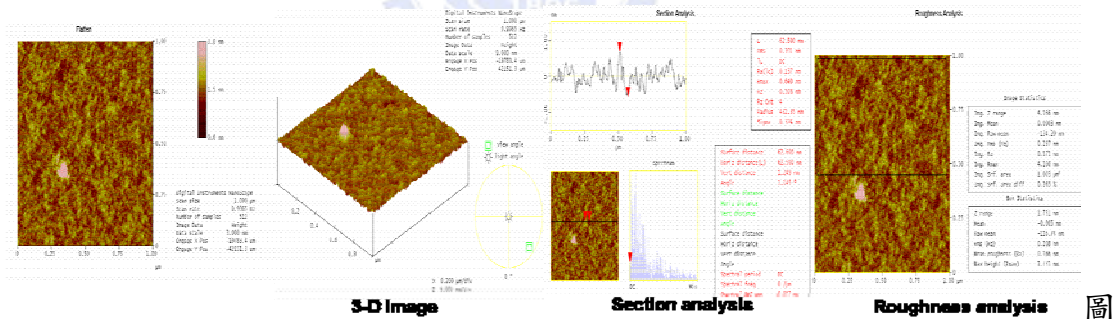


圖 A-10 : APM AFM analysis, #B, 1:2:1000 vs. 晶圓表面粗糙度



A-11 : APM AFM analysis, #A, W/O run vs. 晶圓表面粗糙度

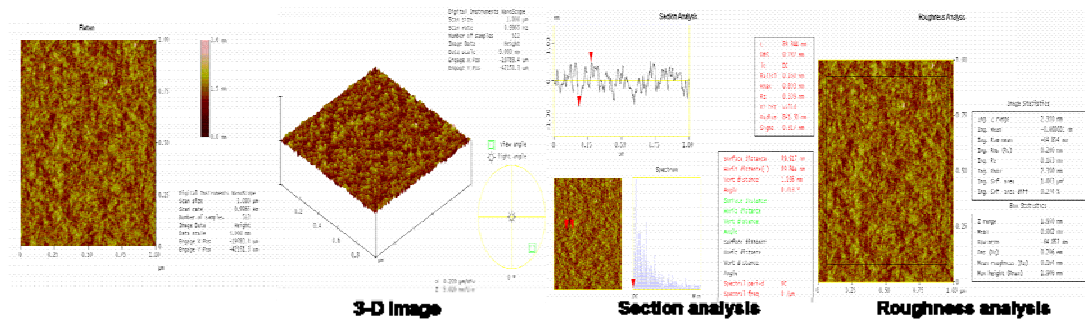


圖 A-12 : APM AFM analysis, #B, W/O run vs. 晶圓表面粗糙度

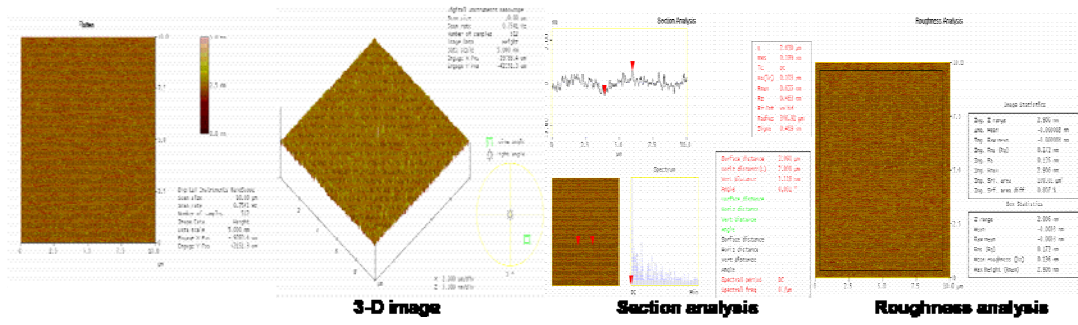


圖 A- 13 : APM AFM analysis, #A, W/O APM vs. 晶圓表面粗糙度

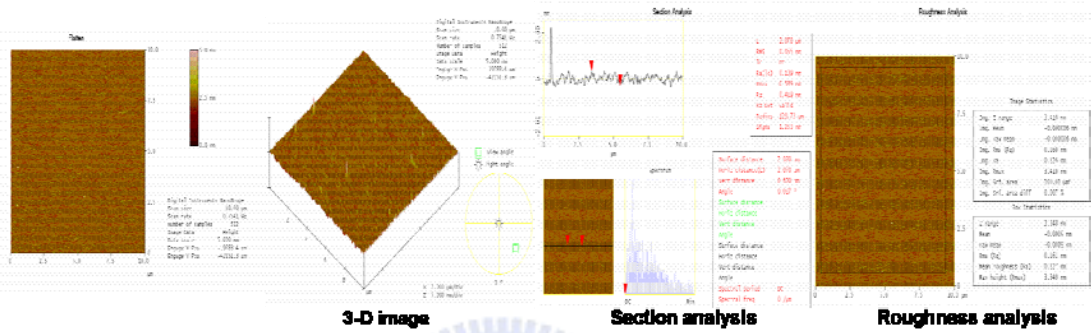
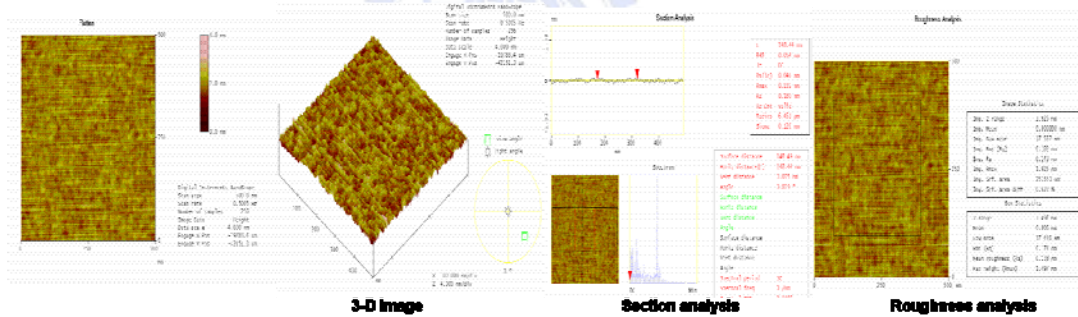
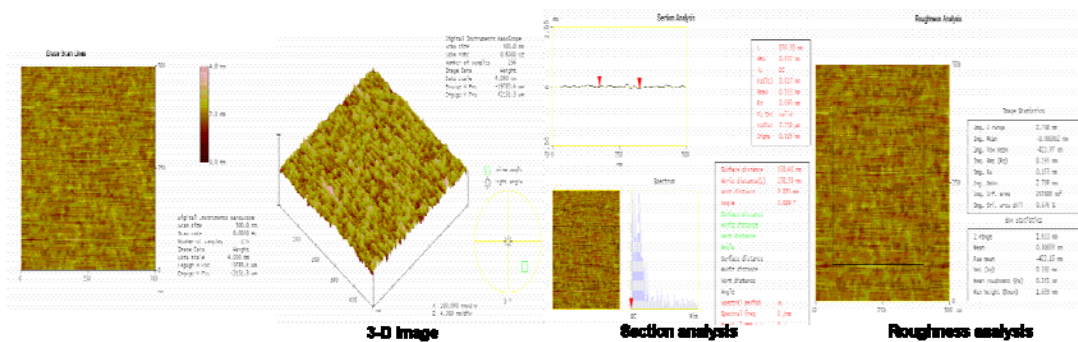


圖 A-14 : APM AFM analysis, #B, W/O APM vs. 晶圓表面粗糙度



圖A-15 : APM AFM analysis, #A, 35°C vs. 晶圓表面粗糙度



圖A-16 : APM AFM analysis, #B, 35°C vs. 晶圓表面粗糙度

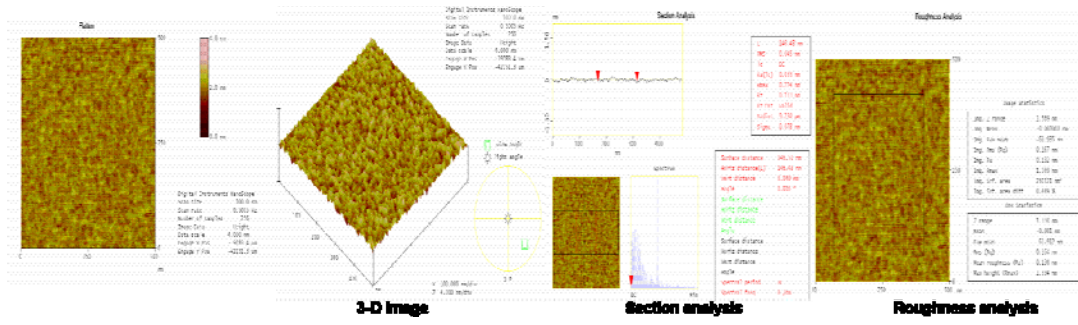


圖 A-21 : APM AFM analysis, 0W vs. 晶圓表面粗糙度

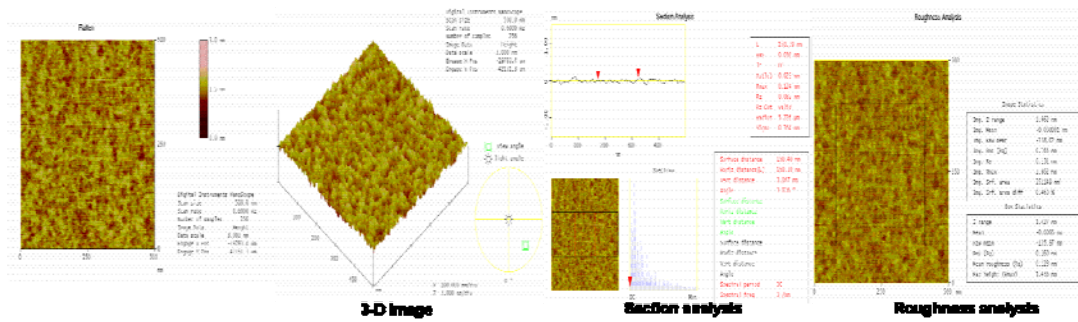


圖 A-22 : APM AFM analysis, 900W vs. 晶圓表面粗糙度

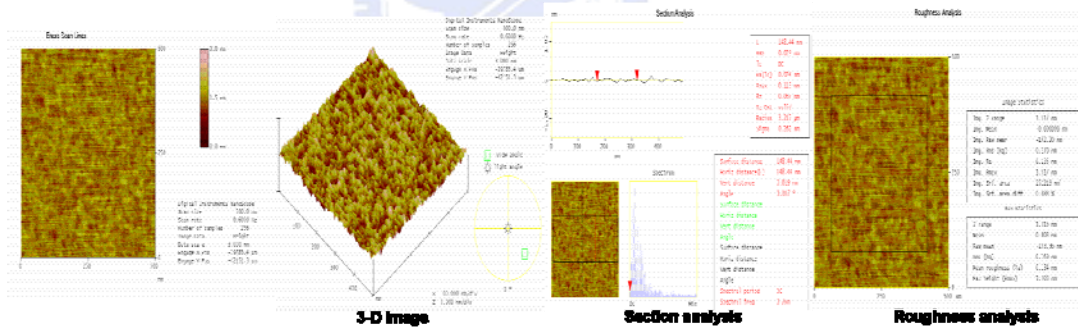
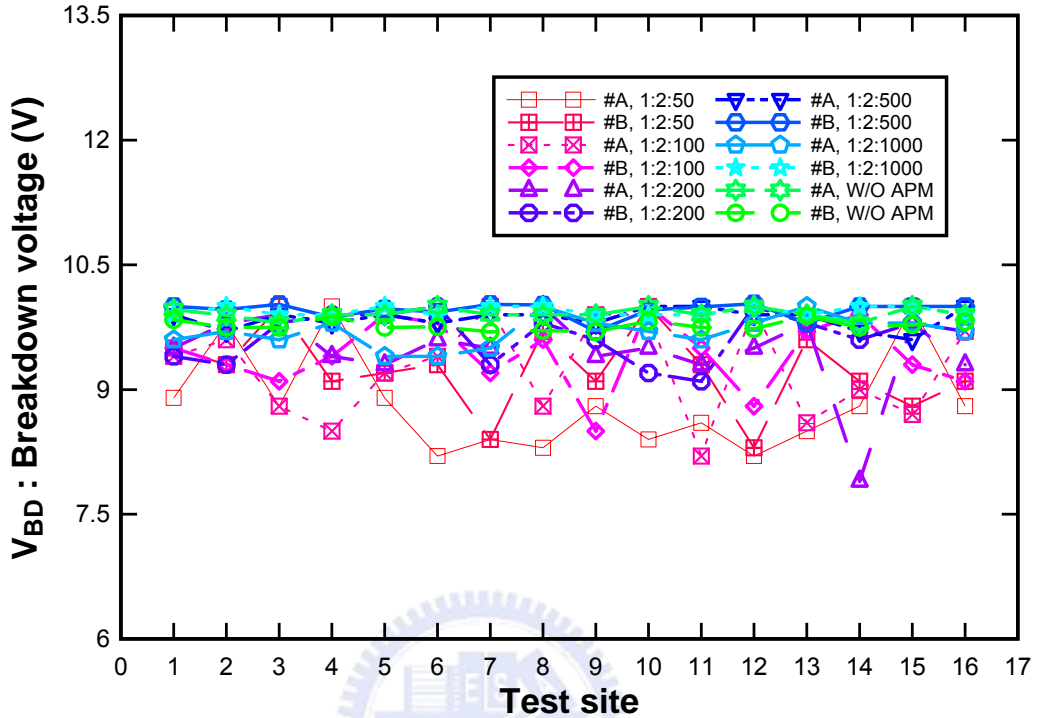


圖 A-23 : APM AFM analysis, 1800W vs. 晶圓表面粗糙度

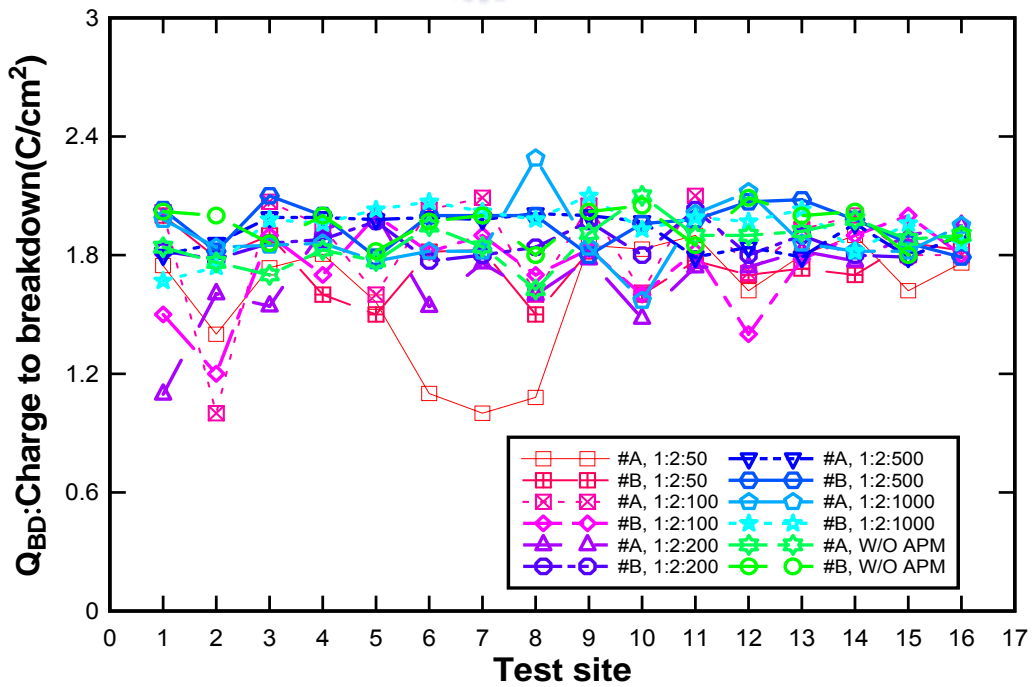
附錄B：試片C之電性 V_{BD} 與 Q_{BD} 圖形

Various Concentration APM vs. V_{BD}



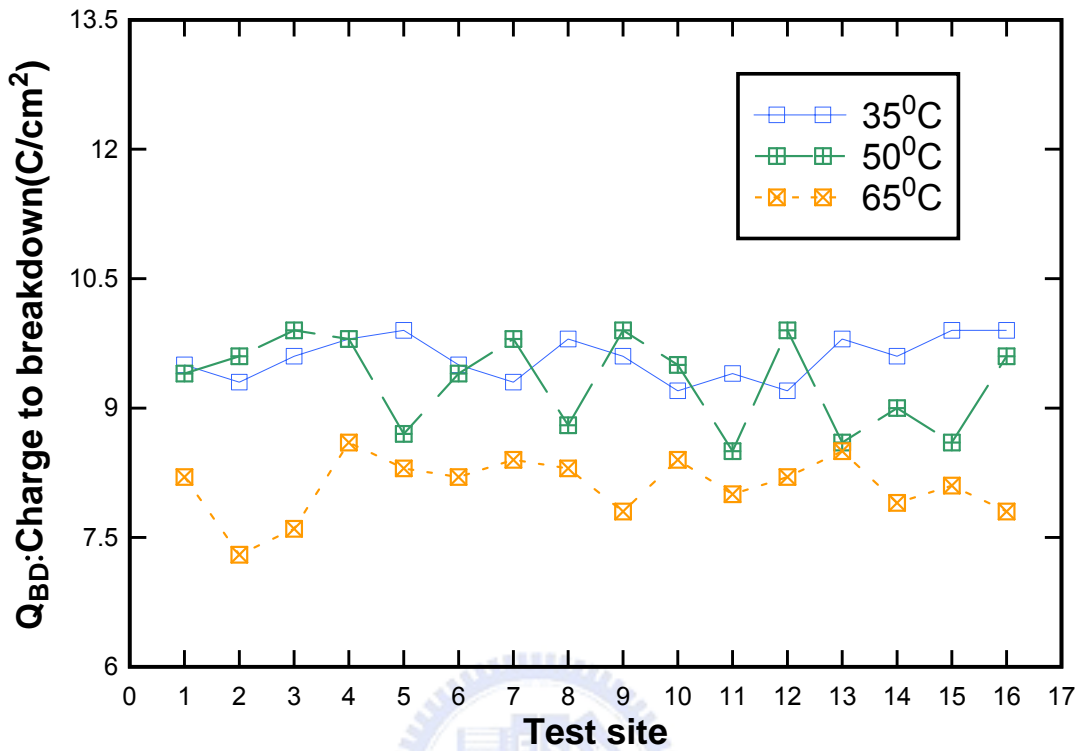
圖B-1：電性參數分析, APM concentration vs. V_{BD}

Various Concentration APM vs. Q_{BD}



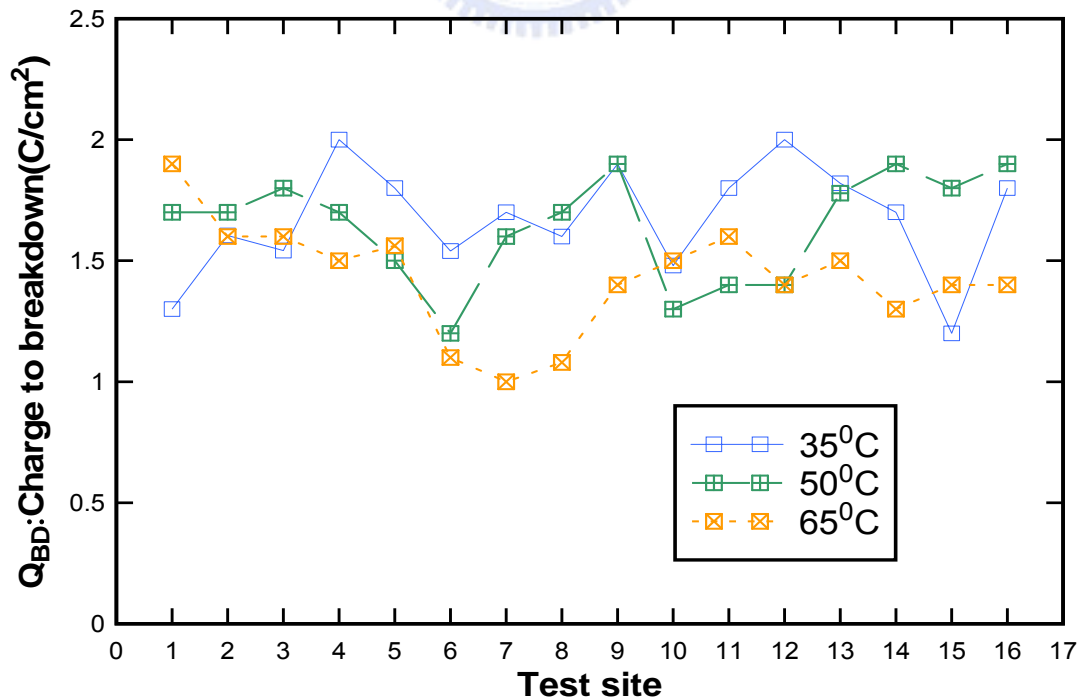
圖B-2：電性參數分析, APM concentration vs. Q_{BD}

Various Process Temperature of APM vs. V_{BD}



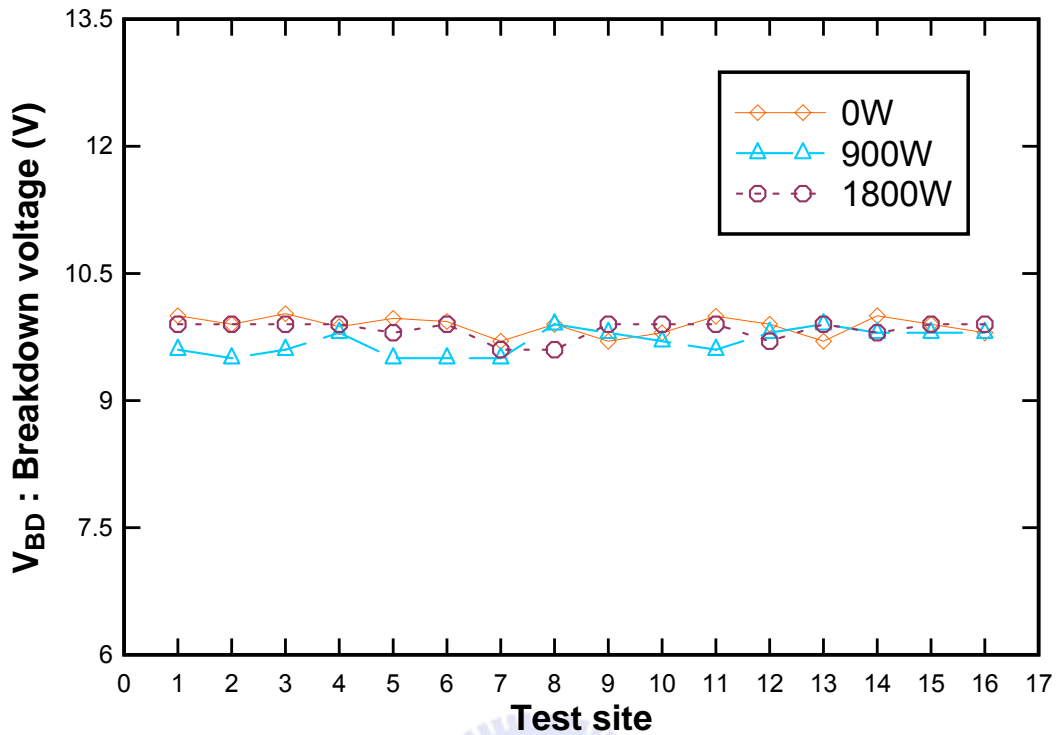
圖B-3：電性參數分析, APM temperature vs. V_{BD}

Various Process Temperature of APM vs. Q_{BD}



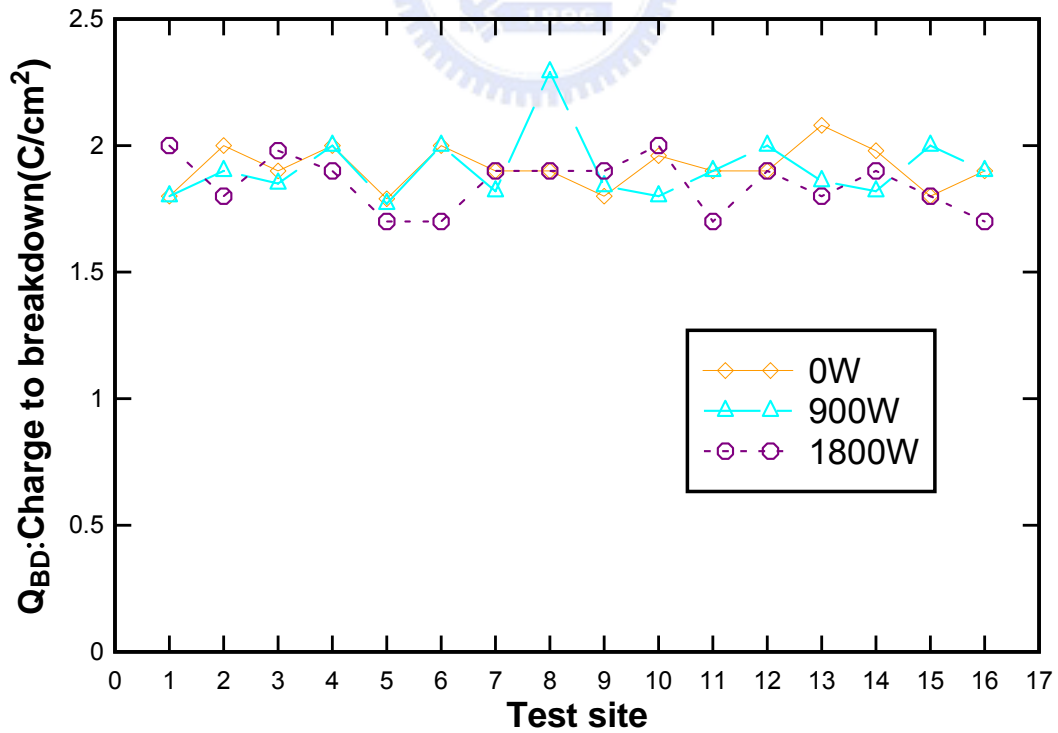
圖B-4：電性參數分析, APM temperature vs. Q_{BD}

Various Process Megasonic power of APM vs. V_{BD}



圖B-5：電性參數分析, Mega-sonic power vs. V_{BD}

Various Process Megasonic power of APM vs. Q_{BD}



圖B-6：電性參數分析, Mega-sonic power vs. Q_{BD}