

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



濕式清洗製程改善快閃記憶體金屬佈線與通道連接電阻降低研究

Contact resistance improvement by wet cleaning for Al/Cu metal
interconnects of flash memories

研究生：李明修

指導教授：潘扶民 教授

中華民國九十九年七月

濕式清洗製程改善快閃記憶體金屬佈線與通道連接電阻
降低研究

Contact resistance improvement by wet cleaning for Al/Cu
metal interconnects of flash memories

研 究 生：李明修

Student：Ming-Hsiu Lee

指 導 教 授：潘扶民

Advisor：Fu-Ming Pan



Submitted to Degree Program 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 Semiconductor Material and Process Equipment

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十九 年 七 月

濕式清洗製程改善快閃記憶體金屬佈線與通道連接電阻降低研究

學生：李明修

指導教授：潘扶民博士

國立交通大學工學院半導體材料與製程設備學程

摘要

在高密度快閃記憶體元件上，為了從有邊界通道金屬線製程上，獲得更小的晶格尺寸，所以使用無邊界通道製程，但是 IMD 內金屬介電層物質，將會因為蝕刻和蝕刻後清洗，而被侵蝕後退。這將會導致 R_v 電阻值升高，和 EM 電子遷移信賴度產生的問題 [1]。

關於這個狀況，在 58nm 快閃記憶體元件上，利用氮化物和氟化物的化學品來進行研究，我們發現鋁銅金屬側蝕狀況會因為氮化合物與鋁金屬反應形成氧化鋁/鋁金屬/氮化合物的膠狀物質，附著於鋁銅金屬表面上方式來減輕其狀況。

縮短氮化合物清洗時間以及足夠的異丙醇浸潤，產生類似膠狀物質在去離子水清洗時，將可減少鋁銅金屬側蝕狀況在四甲基氫氧化銨與雙氧水混合物方式，金屬蝕刻後的聚合物物質將可因為氫氧基與鋁反應產生氫氧化鋁物質而去除；而雙氧水將會與鋁銅金屬表面產生氧化物層使來避免金屬腐蝕。

另外，利用稀釋的硫酸/雙氧水加微量氫氟酸化合物(DSP^+) 清洗鋁及氧化鋁表面聚合物物質， DSP^+ 本身氟離子 $[F^-]$ 會與鋁金屬反應形成鋁氟化合物(AlF_x)然後在去離子水清洗這一步被帶走，而硫酸與雙氧水會讓鋁銅金屬表面形成氧化物物質，讓氫氟酸在去離子水清洗後不致於因殘留而繼續侵蝕鋁銅金屬，鋁銅金屬側蝕現象在 DSP^+ 清洗後依然還是存在的。

Contact resistance improvement by wet cleaning for Al/Cu metal
interconnects of flash memories

Student : Ming-Hsiu Lee

Advisor : Dr. Fu-Ming Pan

Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment
National Chiao Tung University

Abstract

Borderless (BDL) vias landing on metal lines were demanded in high-density flash memory devices due to the reduced die size, internal dielectric (IMD) material recess in un-landed via dry etching and the Al-Cu metal line undercut caused by post-etch cleaning may lead to a high via resistance (R_v) and the EM reliability issue [1]. In this work, the Al-Cu loss mechanism in BDL-via cleaning by using amine- and fluoride-based chemicals was studied for 58 nm flash devices. We found that the Al-Cu undercut can be alleviated in heptadecylamine containing solvent by minimizing the formation of $Al_2O_3/Al/HDA$ gel-like material; the shorter heptadecylamine processing time with sufficient IPA rinses generated a thinner gel-like layer, leading to a small Al-Cu undercut in the deionizer water rinse step. For Tetra Methyl Ammonium Hydroxide/ H_2O_2 -containing semi-aqueous solution, metal contained etched-residues can be removed by reaction of OH^- with Al to form dissolved $Al(OH)_4^-$; addition of H_2O_2 will form an oxidized passivation layer on the metal surface to prevent from metal corrosion. On the other hand, the Al/ Al_2O_3 contained polymer was removed by fluoride-based solvent or Dilution Sulfuric acid with Hydrogen peroxide and 100ppm of Hydrofluoric acid through the reaction with F^- to form deionizer water dissolved AlF_x byproducts; while H_2SO_4 and H_2O_2 in DSP^+ will oxidize Al to form Al_2O_3 , that will be further etched by HF, resulting in a severe Al-Cu undercut.

誌謝

能到交通大學重回校園進修，我特別感恩與珍惜。感恩的是能夠從許多教授的課堂上學習到寶貴知識，尤其是我的指導教授 潘扶民教授不厭其煩的在論文上的指導，付出的心力難以言喻。

同時要感謝 吳耀銓教授及 許鈺宗教授擔任學生的論文口試委員，給予學生很多的指導才能讓學生完成論文寫作。

而要珍惜的是半導體學分班上的每一個學長、同學與學弟，這種學生相處的氣氛是企業文化裡不容易有的，而且有同學們與學生一起進修互相砥礪讓學生在交通大學進修期間不致怠惰也能更努力完成課業。

同時也要感謝我的部門經理 吳志寧博士對我在課業進修上給予充分的空間還有在報考交通大學在職專班前讓我能到德州進行研討會論文報告，讓學生更增加信心與實力。

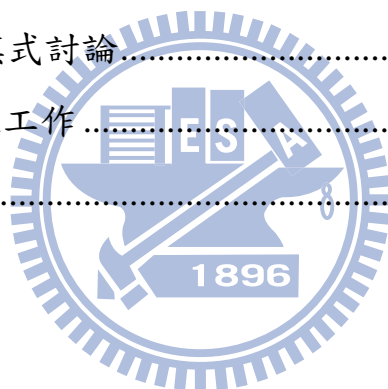
最後還要把這幾年的成果獻給我最親愛的家人，支持我的公司主管與同事，沒有他們在時間與精神上的支持，我不會有時間上的彈性。

目錄

中文摘要	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	VIII
第一章 導論	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文架構.....	6
第二章 原理與文獻回顧.....	7
2.1 鋁銅金屬導線製程步驟介紹.....	7
2.1.1 微影製程：.....	7
2.1.2 乾式蝕刻(Dry Etching)製程：.....	9
2.1.3 去光阻製程：.....	13
2.1.4 殘留去光阻製程：.....	14
2.2 Ti/TiN金屬作用介紹.....	16
2.2.1 鈦元素基本資料：.....	16
2.2.2 鈦元素物理性質：.....	16
2.2.3 鈦元素化學性質：.....	17
2.2.5 鈦元素元素應用：.....	18
2.3 鋁金屬導線金屬簡介.....	20
2.3.1 鋁元素基本資料：.....	20
2.3.2 鋁的應用.....	21

2.3.3	金屬化的要求包括：	21
2.3.4	金屬化的技術要求：	21
2.3.5	鋁金屬在乾式蝕刻環境腐蝕的機制	22
2.3.6	鋁金屬在濕式清洗製程的腐蝕機制原理	23
2.3.7	鋁金屬與氨水化合物，四甲基氫氧化銨，含氟離子的不同化學品反應原理說明	23
第三章	實驗材料 設計與方法	26
3.1	實驗設計與方法	26
3.2	實驗設備	29
3.2.1	清洗工具TEL PR-300Z	29
3.2.2	單晶圓清洗工具SEZ SP4300	30
3.2.3	橫切面量測工具SEM: Hitachi 5000	31
3.2.4	電性量測工具Agilent 4073 & Cascade's S300	32
3.3	實驗材料	32
3.3.1	化學品	32
第四章	實驗結果與討論	33
4.1	單層材料晶圓在EKC265 浸泡下蝕刻率收集結果	33
4.1.1	化學品實驗條件: EKC265 65°C 26min (水槽式清洗)	33
4.1.2	曝光未偏移的狀況：	33
4.1.3	曝光偏移的狀況：	34
4.1.4	電性結果分析(不同蝕刻及清洗條件比較)	35
4.1.5	電性結果結論(不同蝕刻及清洗條件比較)	36
4.1.6	電性結果整理如表	36
4.2	不同清洗條件的SEM圖結果與討論	38
4.2.1	SEM結果	38

4.2.1.1 未清洗情況SEM	38
4.2.1.2 去光阻洗淨時間條件SEM測量	39
4.2.1.3 去離子水時間增加條件SEM測量	42
4.2.1.4 乾燥時間條件SEM測量	44
4.2.1.5 潔淨時間條件SEM測量	46
4.2.1.6 化學品TMAH/H ₂ O ₂ 條件SEM測量	48
4.2.1.7 化學品DSP ⁺ 條件SEM測量	52
4.2.1.8 橫切面結果結論.....	52
4.2.2 藉由SEM結果分析不同清洗條件其反應發生模式.....	53
4.2.3 EKC265 對於鋁銅金屬側向蝕刻模式分析	53
4.2.3.1 反應模式討論.....	55
第五章 結論與未來工作	56
參考文獻.....	58
自傳 62	



表目錄

表 3.1 濕式清洗實驗條件。	27
表 3.2 其他化學品清洗實驗條件。	28
表 4.1 EKC265 蝕刻率收集結果	33
表 4.2 電性結果整理(不同曝光偏移、蝕刻及清洗條件比較)。	37



圖目錄

圖 1.1 通道與鋁銅金屬連線蝕刻後切面鋁銅流失示意圖。.....	2
圖 1.2 通道與鋁銅金屬連線偏移切面示意圖。.....	3
圖 1.3 通道與鋁銅金屬連線偏移切面鋁銅金屬流失示意圖。.....	4
圖 1.4 無邊界(BDL)金屬連線電性結果。.....	5
圖 2.1 微影製程示意圖。.....	8
圖 2.2 乾式蝕刻製程示意圖。.....	13
圖 2.3 去光阻製程示意圖。.....	14
圖 2.4 殘留光阻去除示意圖。.....	15
圖 2.5 異丙醇及去離子水潔淨示意圖。.....	15
圖 2.6 在純水、高氯酸或氫氧化鈉中的鈦電位pH圖。〔17〕.....	18
圖 2.7 Ti/TiN在金屬連線製程應用。.....	20
圖 2.8 鋁金屬連線腐蝕機制。〔27〕.....	23
圖 2.9 鋁金屬與HDA反應機制。〔46〕.....	24
圖 2.10 鋁金屬與TMAH反應機制。〔46〕.....	24
圖 2.11 鋁金屬與DSP ⁺ 反應機制。〔46〕.....	25
圖 3.1 金屬連線清洗工具TEL PR-300Z反應室透視圖。.....	30
圖 3.2 SEZ Single Process 4300。.....	31
圖 4.1 未偏移蝕刻示意圖。.....	34
圖 4.2 偏移蝕刻示意圖。.....	34
圖 4.3 電性結果分析-不同蝕刻及清洗條件比較圖。.....	35
圖 4.4 不同蝕刻條件電性結果分析圖。.....	36
圖 4.5 不同清洗條件電性結果分析圖。.....	36

圖 4.6 未清洗條件SEM圖。	38
圖 4.7 EKC265 清洗時間 26 分鐘SEM圖。	39
圖 4.8 EKC265 清洗時間 12 分鐘SEM圖。	40
圖 4.9 EKC265 清洗時間 15 分鐘SEM圖。	41
圖 4.10 EKC265 26 分鐘(去離子水潔淨分兩次)SEM圖。	42
圖 4.11 EKC 分 2 次洗淨(EKC 13 分鐘)*2 SEM圖。	43
圖 4.12 異丙醇乾燥次數增加(6 步驟 →12 步驟)SEM圖。	44
圖 4.13 異丙醇乾燥及氮氣乾燥時間增加(IPA→2 秒,N ₂ →8 秒) SEM圖。	45
圖 4.14 異丙醇浸潤次數減少(20 步驟→9 步驟)SEM圖。	46
圖 4.15 異丙醇浸潤次數增加(20 步驟→30 步驟)SEM圖。	47
圖 4.16 TMAH化學品 10:1 40°C清洗 90 秒後SEM圖。	48
圖 4.17 TMAH化學品 10:1 40°C清洗 150 秒後SEM圖。	49
圖 4.18 TMAH/H ₂ O ₂ 化學品 15:1 清洗 90 秒後SEM圖。	50
圖 4.19 TMAH/H ₂ O ₂ 化學品 15:1 清洗 120 秒後SEM圖。	51
圖 4.20 DSP ⁺ 化學品清洗 60 秒後SEM圖。	52
圖 4.21 通道連接金屬清洗時鋁銅側蝕示意圖。	53
圖 4.22 通道連接金屬較長時間的EKC265 清洗鋁銅側蝕示意圖。	54
圖 4.23 通道連接金屬較短時間的EKC265 清洗鋁銅側蝕示意圖。	54
圖 4.24 通道連接金屬IPA清洗時間縮短鋁銅側蝕示意圖。	55
圖 4.25 通道連接金屬一般IPA清洗時間鋁銅側蝕示意圖。	55
圖 4.26 通道連接金屬IPA清洗時間增加鋁銅側蝕示意圖。	55

第一章 導論

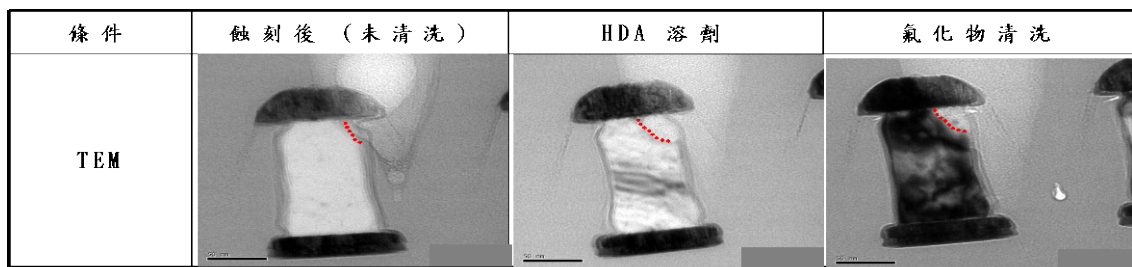
1.1 前言

本論文內容主要是以蝕刻及濕式清洗方式改進避免金屬線側向蝕刻導致線寬縮減。

半導體製程中在前段製程需將電容(electric capacity)及閘極(Gate)做好佈局，最後將電容及閘極連通並封裝，其金屬連線(Metal Wiring)及通道(Via)設計扮演相當重要的角色，一般會將字元線(World Line)及位元線(Bit Line)以金屬線做導通，再以蝕刻方式做出通道連接金屬線。在邏輯設計(Logic)上一般會使用多層次的金屬及通道設計來增加傳輸，而在動態隨機存取記憶體(Dynamic Random Access Memory)則採取單或雙層金屬及通道佈線來減低電阻增加。在快閃記憶體(Flash Memory)方面，則因為為了顧及傳輸及儲存，又欲將電阻降低，所以採取二到四層的金屬及通道佈局。而傳統記憶體的金屬及通道設計上為了讓電流能通過，會將金屬線線寬設計大於通道寬度，以利通道連接到金屬線上，一方面可減低曝光時的精準度負擔，另一方面對於蝕刻製程參數的選擇上，也比較能控制。然而當電晶體密度增加，要求線寬越小，相對地，金屬佈局的尺寸也需要降低，以利更小尺寸的區域可容納更多的元件，所以在金屬及通道設計上，降低其尺寸，並讓金屬線長度縮短，以增加電流導通速度。在快閃記憶體要求存取速度及儲存能力上，就必須先將金屬線寬縮小，並減少長度，為此，在曝光及蝕刻製程就遇到相當的挑戰，如何在曝光能力未能達到相當精準情況下，完整地蝕刻出通道，並且不讓金屬線損耗，以維持電流及電阻能力，將是製程良率的關鍵。

在目前的製程中發現，若金屬線與通道偏移大於 15% 以上，蝕刻氣體將會蝕穿旁邊氧化層，露出鋁銅合金金屬線如圖 1.1，第一張為蝕刻

後的 TEM 結果，蝕刻後可以發現被側蝕的狀況不太嚴重，但是在 HDA (heptadecylamine, $C_{17}H_{37}N$) [33][34] 溼式清洗過程後會產生鋁銅合金側蝕現象如第二張 TEM 圖，導致金屬線寬縮減，而使用氟化物化學品的濕式清洗並未能避免鋁銅金屬側蝕狀況如第三張 TEM 圖所示，為此，我們研究蝕刻及濕式清洗製程在通道-金屬線連接結構製作之改善方法。



形貌確認結果顯示：
當曝光偏移後到蝕刻時無法適當停在 Ti/TiN
上，在濕式清洗時會導致 AlCu 流失。

圖 1.1 通道與鋁銅金屬連線蝕刻後切面鋁銅流失示意圖。

1.2 研究動機

半導體業界致力於縮小開極寬度以及金屬連線寬度以求得到最少的使用面積獲得最大的經濟效率。在金屬連線中對於電阻值要求相當嚴格，主要是為了避免電阻值太大會使的導電率太差，進而讓元件驅動太慢，目前業界使用鋁銅材料作為導電層的導線，尤其在記憶體製程還是以鋁銅為導線，雖然有些公司試著研究以銅為導線材料的製程，不過需要更多的經費及銅汙染的問題需要防範，造成以低價為主的記憶體公司卻步不前。為此如何在目前堆疊式的鋁銅金屬製程中降低鋁銅連線的電阻值成為記憶體公司必要的工作了。因此半導體製程中因為空間設計關係，需將金屬線路與連通通道的寬度設計為同樣寬度如圖 1.2，首先在前面製程後的氧化層 TEOS 上填上鈦與氮化鈦層讓鋁銅金屬附著於上面然後再佈上一層氮化鈦層作為曝光時的抗反射層，然後黃光塗布光阻

並曝光來得到所需要的金屬層線寬再利用蝕刻將曝光後的金屬層蝕刻出所要的形狀，接著蓋上高密度電漿氧化層的阻障層再加上一層氧化層 TEOS，再來黃光製程將欲打開的金屬通道位置曝光開然後蝕刻將黃光所曝光的位置蝕刻開，此時最重要的是曝光的位置是否能與前製程的鋁銅金屬對準位置。若能完全對準，則蝕刻時會停留在氮化鈦層上。若是未能對準而偏移則會使的鋁銅金屬露出而讓蝕刻氣體接觸到然後後面通入氧氣的灰化製程將會與鋁銅金屬形成氧化鋁成分。

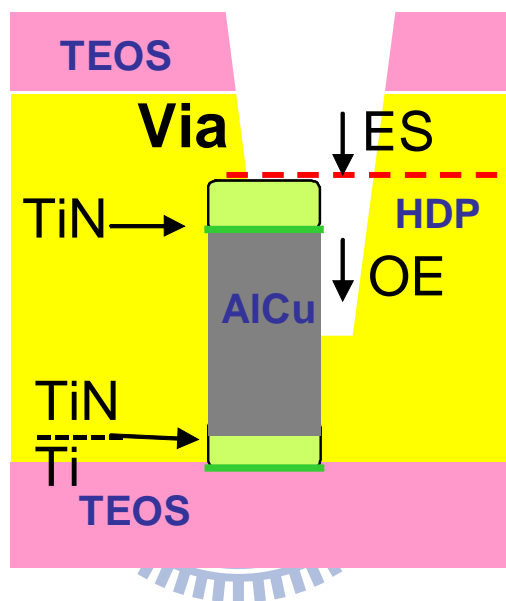


圖 1.2 通道與鋁銅金屬連線偏移切面示意圖。

在產品的電性驗證時因為發現有導通不良的狀況，所以進行橫切面確認其連接狀況發現：通道與金屬線線寬相同下會造成曝光偏移。然後蝕刻時因為需要“超出蝕刻”（Over Etch）所以會造成鋁銅金屬線旁邊的阻擋層超出蝕刻而使鋁銅金屬線裸露出。經過“灰化”（Ash）形成氧化鋁然後經過濕式清洗、氮氣乾燥後形成空洞，因此導致鋁銅掏空使的電阻值上升。

此論文主要研究目的就是針對鋁銅金屬因為過度蝕刻後形成氧化鋁造成導線空洞化，利用濕式清洗製程改善空洞化現象如圖 1.3，在乾蝕刻後的橫切面圖形式意如圖 A 所示，而在濕式清洗後因為會將鋁銅

金屬側蝕而在填入鎢金屬後會形成空洞現象如橫切面示意圖如圖 B 所示。

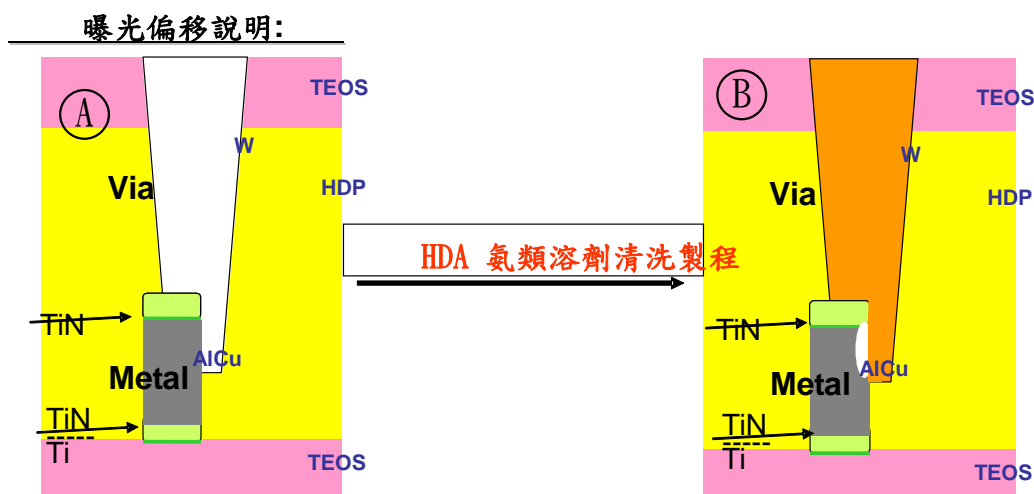


圖 1.3 通道與鋁銅金屬連線偏移切面鋁銅金屬流失示意圖。

由產品的電性測試結果得知：當黃光曝光偏移寬度達 50nm 時，電阻的數值有點大於偏移 30nm，因為當曝光偏移超過 30nm 後鋁銅金屬裸露的面積將比較多，此時接觸到化學品面積就比較大，接觸面積大鋁銅金屬與化學品反應就多，將會使得鋁銅合金流失越多，尤其到後面異丙醇清洗乾燥加上去離子水清洗就會將反應出的氧化鋁帶走形成比 30nm 更大的空洞，此空洞在後面鎢填入製程無法完全接觸到，就會讓電阻值升高，甚至短路，所以電性結果表現就相當不好。而電阻的數值表現上偏移 50nm 大於偏移 30nm 和未偏移的條件，前面對於 30nm 以上的偏移做了相關說明，針對 30nm 以及未偏移狀況做一說明。因為 30nm 偏移其面積較小所以電性表現上較 50nm 為佳，然而因為還是有部分面積會接觸到化學藥品所以還是會有氧化鋁被帶走，但是因為鋁銅金屬面積小鈦化合物面積大所以被反應部分較少因此電阻值跟未偏移部分接近，差異性較少。而未偏移因為鋁銅金屬未被裸露出，化學品指接觸到鈦化合物所以未能與鋁銅金屬反應所以沒有氧化鋁流失的狀況，而在後面鎢金屬填入製程可以完全的接觸到鈦化合物層，導電性就比較有

偏移的部分較好，電阻值就較低。

當通道與金屬線對準偏移寬度越大，電阻結果越大如圖 1.4 所表示，首先圖 A 主要是量測晶圓其中兩組 100nm 範圍的選樣電性比對結果，曲線表現為往上越直代表導電持久能力越佳，也就是鋁銅金屬使用壽命越長，未偏移條件為中間較直的線條，而偏移 30~50nm 較未偏移條件的電性結果往右偏移，也就是偏移條件的鋁銅金屬在測量開始就已經較難導通的現象了代表電阻值偏高。而圖 B 為對單一個晶片每個接觸點詳細的電阻值量測，同樣是線性越直越好，越往上表示可通過電流越多越直表示電流值越穩定，而偏右邊表示電流通過越來越少，也就是電阻值偏大，圖 B 當中以未偏移條件的線型較直而偏移 30nm 距離的稍微靠右，偏移 50nm 距離比較靠右邊，所以可得知味偏移的條件其電阻值較低，而偏移 30nm 的條件稍微較差，而偏移 50nm 條件比較電阻值最高，甚至有未導通的現象了，表示可能鋁銅金屬已經流失了。所以需要利用橫切面的方式來檢查鋁銅金屬的狀況。

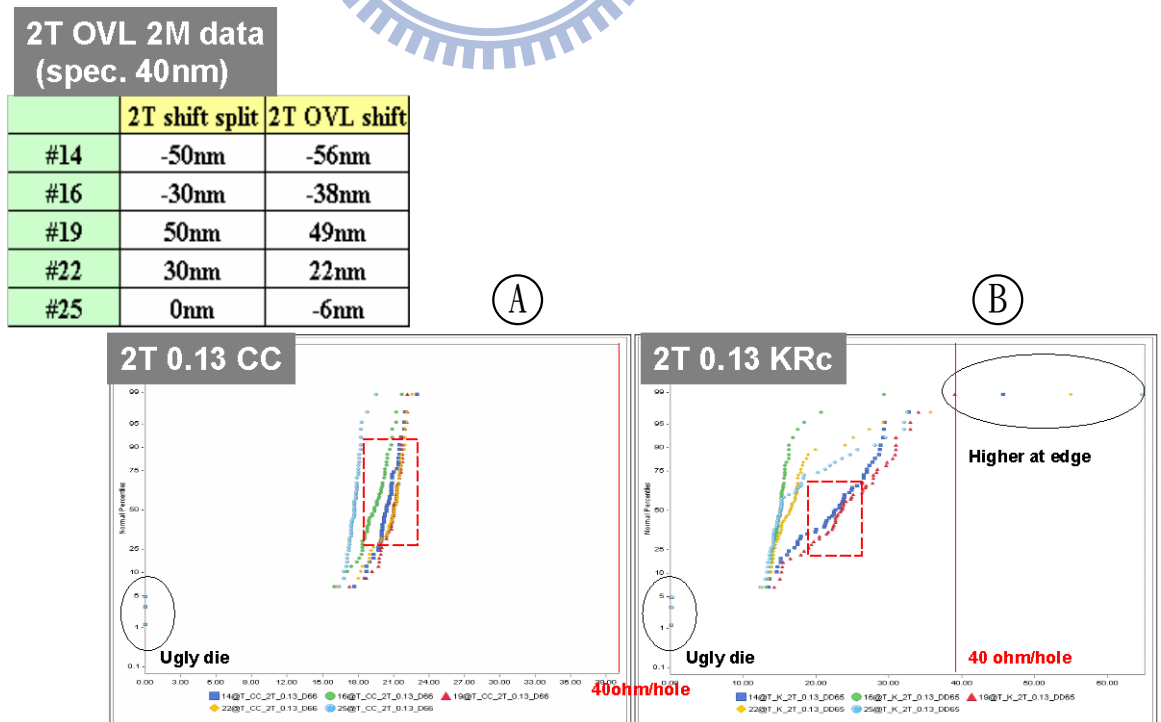


圖 1.4 無邊界(BDL)金屬連線電性結果。

1.3 論文架構

本論文首先將鋁銅金屬通道做一說明，然後將鋁銅金屬側蝕狀況及發生原因敘述，再來把未發生曝光偏移，以及曝光偏移發生其電性結果做一說明並稍加分析。

在第二章裡一開始先將鋁通金屬通道製程程序做一說明，然後針對鋁銅金屬通道製程中做為阻障層、附著層及抗反射層的鈦元素的基本資料、特性及應用藉由參考文獻內容詳加敘述說明。接著再將鋁金屬元素的內容也同樣做一說明，並針對為何在此製程中鋁銅金屬會發生腐蝕側蝕現象原理解釋。

第三章將此一實驗所使用之晶圓清洗機器包含水槽式 PR300Z, 及單晶圓清洗 SP4300 做一介紹。在量測儀器中橫切面分析使用 SEM Hitachi 5000 來獲得橫切面的圖形而電性分析使用了 Agilent 4073 & Cascade' s S300 儀器來獲得，不同黃光、蝕刻及濕式清洗條件下的電性分析結果。而材料使用上除了一般產業常用的 Stripper EKC265 的說明並將嘗試評估的不同化學品也做一說明。

第四章開始將所有獲得的電性結果做一分析將個別條件作一評論，接著把鋁銅金屬製程後的晶圓，做橫切面觀察來得知不同濕式清洗條件下，其鋁銅金屬側蝕狀況，做比較及分析其發生原因及說明其發生模式。

最後開始將所得到的結果進行結論及探討，除針對濕式清洗條件外並將黃光、蝕刻可能可以進行改進及挑戰的方式進行探討。在未來工作中將接下來會遇到的挑戰及可以參考的部分做一討論。

第二章 原理與文獻回顧

2.1 鋁銅金屬導線製程步驟介紹

在記憶體的鋁銅金屬連線製程上目前還是採用堆疊方式來得到所要佈線的區域，首先會先在前製程後的阻障氧化層上噴濺方式塗上一層氮化鈦及鈦金屬層，主要讓鋁銅金屬可以附著於表面上，再來將鋁銅金屬一樣噴濺塗佈於氮化鈦與鈦的表面上，然後再塗佈上一層氮化鈦抗反射層，讓後續黃光曝光製程避免發生曝光光源發生繞射現象導致鋁銅金屬變成鋸齒形狀，經過微影製程將通道位置曝光如圖 2.1。曝光後藉由蝕刻將曝光轉移圖案蝕刻開，乾蝕刻氣體蝕刻開通道連接到金屬線如圖 2.2，通道蝕刻開後利用氧氣將光阻“灰化(Ash)”去除如圖 2.3。光阻去除後會有殘留光阻在表面，利用濕式清洗以去光阻劑將殘留光阻清除乾淨如圖 2.4，然後以 IPA 異丙醇跟去離子水潔淨如圖 2.5。

2.1.1 微影製程：

微影製程的流程如圖 2.1，大致可以分為：表面清洗、去水烘烤、塗底、軟烤、曝光、顯影、硬烤等以上程序。其目的如下：表面清洗：由於晶圓表面通常都含有氧化物、雜質、油脂和水分子，因此在進行光阻覆蓋之前，必須將它先利用化學溶劑（甲醇或丙酮）去除雜質和油脂，再以氫氟酸蝕刻晶圓表面的氧化物，經過去離子純水沖洗後，置於加溫的環境下數分鐘，以便將這些水分子從晶圓表面蒸發，而此步驟則稱為去水烘烤，一般去水烘烤的溫度是設定在攝氏 100~200 度之間進行。塗底：用來增加光阻與晶圓表面的附著力，它是在經表面清洗後的晶圓表面上塗上一層化合物，英文全名為 "Hexamethyldisilazane" (HMDS)。HMDS 塗布的方式主要有兩種，一是以旋轉塗蓋，一是以氣

相塗蓋。前者是將 HMDS 以液態的型式，滴灑在高速旋轉的晶圓表面，利用旋轉時的離心力，促使 HMDS 均勻塗滿整個晶圓表面；至於後者則是將 HMDS 以氣態的型式，輸入放有晶圓的容器中，然後噴灑在晶圓表面完成 HMDS 的塗布。光阻覆蓋：光阻塗布也是以旋轉塗蓋或氣相塗蓋兩種的方式來進行，亦即將光阻滴灑在高速旋轉的晶圓表面，利用旋轉時的離心力作用，促使光阻往晶圓外圍移動，最後形成一層厚度均勻的光阻層；或者是以氣相的型式均勻地噴灑在晶圓的表面。軟烤：軟烤也稱為曝光前預烤，在曝光之前晶圓上的光阻必須先經過烘烤，以便將光阻層中的溶劑去除，使光阻由原先的液態轉變成固態的薄膜，並使光阻層對晶圓表面的附著力增強。曝光：利用光源透過光罩圖案照射在光阻上，以執行圖案的轉移。顯影：將曝光後的光阻層以顯影劑將光阻層所轉移的圖案顯示出來。硬烤：將顯影製程後光阻內所殘餘的溶劑加熱蒸發而減到最低，其目的也是為了加強光阻的附著力，以便利後續的製程 [2]。

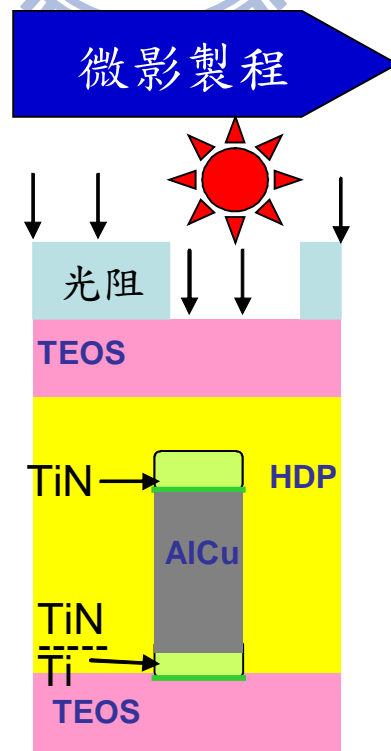


圖 2.1 微影製程示意圖。

2.1.2 乾式蝕刻(Dry Etching)製程：

乾蝕刻是一種非等向性蝕刻(Anisotropic Etching)，具有很好的方向性(Directional Properties)但比濕蝕刻較差的選擇性(Selectivity)。乾蝕刻通常是一種電漿蝕刻(Plasma Etching)，由於蝕刻作用的不同，電漿中離子的物理性轟擊(Physical Bombardment)，活性自由基(Active Radical)與元件(晶片)表面原子內的化學反應(Chemical Reaction)，或是兩者的複合作用，可分為三大類：物理性蝕刻：濺擊蝕刻(Sputter Etching)，離子束蝕刻(Ion Beam Etching)。濺擊蝕刻(Sputter Etching)將惰性的氣體分子如氬氣施以電壓，利用衍生的二次電子將氣體分子解離或激發成各種不同的粒子，包括分子、原子團(Radical)，電子、正離子等，；正離子被電極板間的電場加速，即濺擊被蝕刻物，具有非常好的方向性(垂直方向)，較差的選擇性，因光阻亦被蝕刻，被擊出之物質為非揮發性，又沈積在表面，因此在 VLSI 中很少被使用。化學性蝕刻：電漿蝕刻(Plasma Etching)利用電漿將蝕刻氣體解離產生帶電離子、分子、電子以及反應性很強(即高活性)的原子團(中性基 Radical)，此原子團與薄膜表面反應形成揮發性產物，被真空幫浦抽走。電漿蝕刻類似濕蝕刻，利用化學反應，具有等向性和覆蓋層下薄膜的底切(Under Cut)現象，由於電漿離子和晶片表面的有效接觸面積比濕蝕刻溶液分子還大，因此蝕刻效率較佳。電漿離子的濃度和能量是決定蝕刻速率的兩大要素，為了增加離子的濃度，在乾式蝕刻系統設計了兩種輔助設備：(1)電子迴轉加速器(Electron Cyclotron)，(2)磁圈(Magnet Coil)。前者是利用 2.54GHz 的微波來增加電子與氣體分子的碰撞機率；而後者則是在真空腔旁加入一個與二次電子運動方向垂直的磁場，使得電子以螺旋狀的行徑來增加與氣體分子的碰撞機率。

物理、化學複合蝕刻：反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching 簡稱

RIE)最為各種反應器廣泛使用的方法，便是結合物理性的離子轟擊與化學反應的蝕刻。此種方式兼具非等向性與高蝕刻選擇比等雙重優點，蝕刻的進行主要靠化學反應來達成，以獲得高選擇比。加入離子轟擊的作用有二：一是將被蝕刻材質表面的原子鍵結破壞，以加速反應速率。二是將再沈積於被蝕刻表面的產物或聚合物(Polymer)打掉，以使被蝕刻表面能再與蝕刻氣體接觸。而非等向性蝕刻的達成，則是靠再沈積的產物或聚合物，沈積在蝕刻圖形上，在表面的沈積物可為離子打掉，故蝕刻可繼續進行，而在側壁上的沈積物，因未受離子轟擊而保留下來，阻隔了蝕刻表面與反應氣體的接觸，使得側壁不受蝕刻，而獲得非等向性蝕刻。

應用乾式蝕刻主要須注意蝕刻速率，均勻度、選擇比、及蝕刻輪廓等。蝕刻速率越快，則設備產能越快，有助於降低成本及提升競爭力。蝕刻速率通常可藉由氣體種類、流量、電漿源及偏壓功率所控制，在其他因素尚可接受的條件下，越快越好。均勻度是晶片上不同位置的蝕刻率差異的一個指標，較佳的均勻度意謂著晶圓將有較佳的良率(Yield)，尤其當晶圓從 3 吋、4 吋、一直到 12 吋，面積越大，均勻度的控制就顯的更加重要。選擇比是蝕刻材料的蝕刻速率對遮罩或底層蝕刻速率的比值，控制選擇比通常與氣體種類與比例、電漿或偏壓功率、甚至反應溫度均有關係。至於蝕刻輪廓一般而言愈接近九十度越佳，除了少數特例，如接觸窗或介層洞(Contact Window and Via Hole)，為了使後續金屬濺鍍能有較佳的階梯覆蓋能力(Step Coverage)，而故意使其蝕刻輪廓小於九十度。通常控制蝕刻輪廓可從氣體種類、比例、及偏壓功率來進行。

鋁是半導體製程中最主要的導線材料。它具有低電阻、易於沉積及蝕刻等優點而廣為大家所採用。在先進積體電路中，由於元件的密度受限於導線所佔據之面積，加上金屬層的非等向性蝕刻，可使得金屬導線

間的間距縮小，藉以增加導線之接線能力，因此鋁及鋁合金的乾蝕刻在積體電路製程中是一個非常重要的步驟。

氟化物氣體所產生的電漿並不適用於鋁的蝕刻，此乃因為反應產物 AlF_3 的蒸氣壓很低不易揮發，很難脫離被蝕刻物表面而被真空設備所抽離。相反的，鋁的氯化物(如 AlCl_3)則具有足夠高的蒸氣壓，因此能夠容易地脫離被蝕刻物表面而被真空設備所抽離，所以氯化物氣體所產生的電漿常被利用作為鋁合金的乾蝕刻源。一般鋁的蝕刻溫度較室溫稍高，如此 AlCl_3 的揮發性更佳，可減少殘留物的發生。

在鋁的蝕刻中，化學反應主導著蝕刻的進行如圖 2.2，增加氯化物的含量可增加蝕刻速率，但蝕刻速率卻與離子轟擊程度無關，而鋁的蝕刻屬放熱反應，對於殘留物及保持光阻的完整性而言，表面溫度的控制就顯得很重要了。

由於鋁在常溫下表面極易氧化成氧化鋁(Al_2O_3)，而氧化鋁氯分子或原子發生反應，因此在鋁的蝕刻製程中常會添加 BCl_3 等氣體來去除這層寄生氧化層。再者 BCl_3 極易與水氣及氧氣反應，故可吸收腔體內的水氣及氧氣，以減低氧化鋁的再形成。

由於水氣及氧氣嚴重影響鋁的蝕刻速率，因此降低腔體內水氣及氧氣的含量便顯得十分重要。由於反應產物 AlCl_3 吸水性極強，因此必須避免 AlCl_3 沉積於腔體表面上，一般做法為提高蝕刻溫度，使得 AlCl_3 的揮發性更佳，讓其更容易藉由真空設備抽出腔體之外。避免水氣的侵入另一作法為真空隔絕室(Load Lock Chamber)的設計。

在鋁的乾式蝕刻中，增進非等向性蝕刻的方法為添加某些氣體，如 SiCl_4 , CCl_4 , CHF_3 , CHCl_3 等。這些氣體的氯或氟原子與光阻中的碳或矽原子反應形成聚合物，沉積於金屬側壁上，以避免遭受離子的轟擊。因此在鋁的乾式蝕刻中，光阻的存在是不可或缺的。另外，為了增強光

阻的抗蝕性，製程中也會加入些使光阻強化的步驟。

加入少量的矽、銅於鋁中，為半導體製程中常見的鋁合金材料，因此矽、銅的去除也成為鋁蝕刻時所須考慮的因素。如果兩者未能去除，所遺留下來的矽或銅顆粒將會阻礙下方鋁材料蝕刻的進行，而形成一柱狀的殘留物，即所謂微遮罩現象(Micromasking)。對於矽的蝕刻，可直接於氯化物氣體電漿中完成，而 SiCl_4 的揮發性很好，因此鋁合金中矽的去除應沒有什麼問題。然而銅的去除就比較困難了，因為 CuCl_2 的蒸氣壓很低揮發性不佳，所以銅的去除無法以化學反應方式達成，必須以高能量的離子撞擊來將銅原子去除；另外，提高溫度亦可以幫助 CuCl_2 揮發。

在蝕刻鋁及鋁合金時所遭遇到的另一問題為蝕刻後鋁的腐蝕，原因為鋁合金在氯氣電漿蝕刻後，含氯的殘留物仍遺留在合金表面、側壁及光阻上。一旦晶圓離開真空腔體後，這些成份將會和空氣中的水氣反應形成氯化氫(HCl)，進一步侵蝕鋁合金並產生 AlCl_3 ，若提供的水氣足夠，反應將持續進行，鋁合金將不斷地被腐蝕，如下面反應式[2-1~2-3]中所示。在含銅的鋁合金中，這種現象將更為嚴重 [2]。



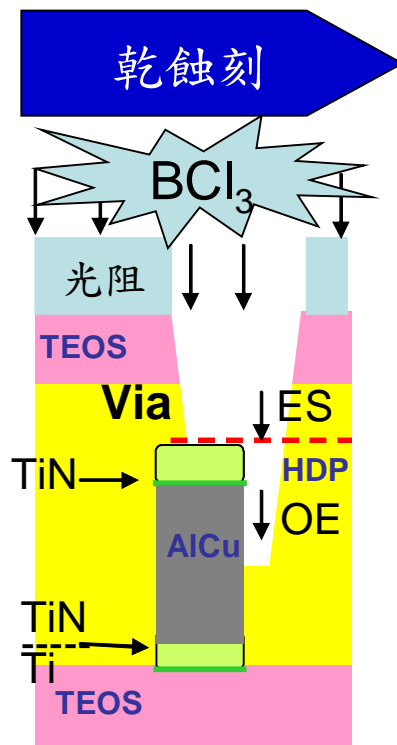


圖 2.2 乾式蝕刻製程示意圖。

2.1.3 去光阻製程：

乾蝕刻後會將晶圓送入腔體內通入大量氧氣 (O_2) 以及高溫與光阻的碳鏈反應產生二氧化碳氣體 (CO_2) 揮發掉，藉以去除大量的光阻聚合物質如圖 2.3 殘留的光阻主要成分為有機物質，所以在一般去除光阻製程中會在反應腔中加熱並通入氧氣使光阻中的碳與氧反應生成二氧化碳揮發掉，藉此方法將大量的光阻物質去除掉，不過因為此時只能先將大量的光阻去除無法將蝕刻後殘留的聚合物物質一併去除，還是會殘留在通道的結構表面以及通道內，而其殘留聚合物會使的後續製程填入的金屬物質無法很好的填入通道中間接使的電阻率容易偏高，所以接下來還是需要利用濕式清洗的方式將聚合物完全去除掉。

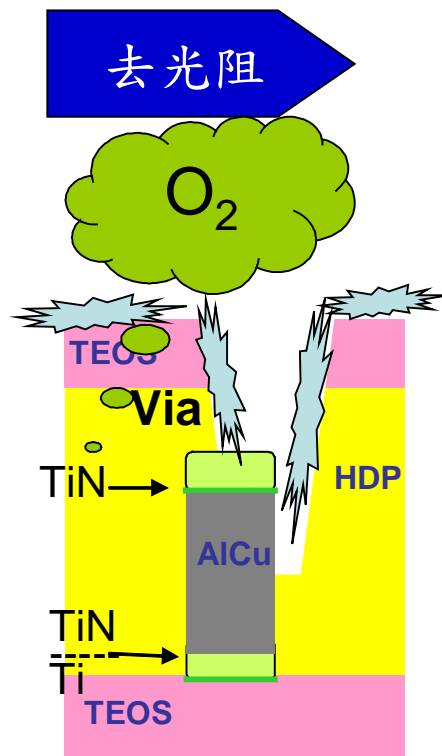


圖 2.3 去光阻製程示意圖。

2.1.4 殘留去光阻製程：

一般在乾式蝕刻和灰化去光阻製程後因為在鋁銅通道及表面上還會有殘留的聚合物物質需要清除，所以一般會使用含氮類的化學品進行清洗，因為些微的聚合物會讓後面鎢金屬導通製程受到影響，最後導電性會變差，所以清洗的時間及化學品選用是這道製程的關鍵如圖 2.4。

在使用化學品清洗後因為殘留的氮類化合物會繼續反應，所以在清洗製程後會再使用異丙醇浸潤減低氮類化合物反應然後使用去離子水將剩餘化合物帶離並清洗乾淨，最後利用異丙醇及氮氣乾燥晶圓如圖 2.5，首先使用產業中常用化學品 EKC265 將殘留聚合物去除，接下來使用異丙醇將在通道內的殘留化學物物質洗出以免化學物在通道內繼續反應導致金屬物質受損，再來使用去離子水將微塵粒、殘留物質清洗出，最後使用蒸氣的異丙醇及氮氣將晶圓乾燥，避免水分殘留在元件中使的元件氧化及形成汙染。

殘留光阻去除

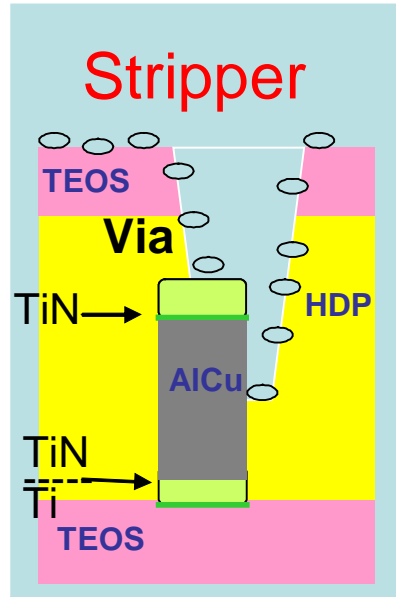


圖 2.4 殘留光阻去除示意圖。

IPA異丙醇潔淨
→去離子水潔淨

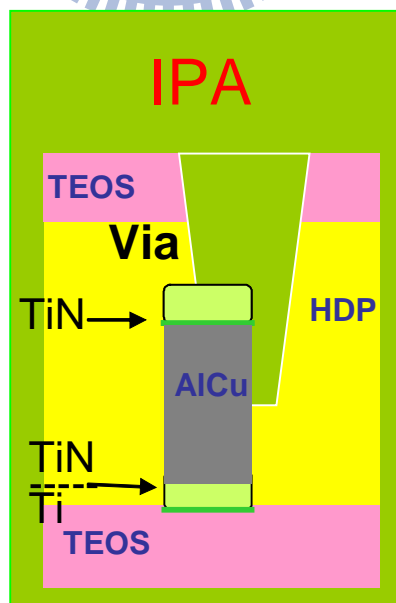


圖 2.5 異丙醇及去離子水潔淨示意圖。

2.2 Ti/TiN 金屬作用介紹

2.2.1 鈦元素基本資料：

鈦是一種化學元素，化學符號 Ti，原子序數 22，是一種銀白色的過渡金屬，其特徵為重量輕、強度高、具金屬光澤，亦有良好的抗腐蝕能力。由於其良好的耐高溫，耐低溫，抗強酸，抗強鹼，以及高強度，低密度，穩定的化學性質，被美譽為「太空金屬」。鈦能與鐵、鋁、鈮或鉬等其他元素熔成合金，造出高強度的輕合金，在各方面有著廣泛的應用，包括太空（噴氣發動機、導彈及太空飛行器）、軍事、工業程序（化工與石油製品、海水淡化及造紙）、汽車、農產食品、醫學（義肢、骨科移植及牙科器械與填充物）、運動用品、珠寶及手機等等。〔4〕鈦於 1791 年由英國的威廉·格里戈爾（William Gregor）所發現，並由克拉普羅特（Martin Heinrich Klaproth）用希臘神話的泰坦為其命名。

鈦的礦石主要有鈦鐵礦及金紅石，廣佈於地殼及岩石圈之中。鈦亦同時存在於幾乎所有生物、岩石、水體及土壤中。〔4〕從主要礦石中萃取出鈦需要用到克羅爾法〔5〕或亨特法。鈦最常見的化合物，二氧化鈦可用於製造白色顏料。〔6〕其他化合物還包括四氯化鈦（ $TiCl_4$ ）（作催化劑及用於製造煙幕或空中文字）及三氯化鈦（ $TiCl_3$ ）（用於催化聚丙烯的生產）。〔4〕

鈦最有用的兩個特性是，抗腐蝕性，及金屬中最高的強度—重量比。〔7〕在非合金的狀態下，鈦的強度跟某些鋼相若，但卻還要輕 45%。〔8〕有兩種同素異形體〔9〕和五種天然的同位素，由 $46Ti$ 到 $50Ti$ ，其中豐度最高的是 $48Ti$ （73.8%）。〔10〕鈦的化學性質及物理性質和鋁相似。

2.2.2 鈦元素物理性質：

在金屬元素中，鈦的強度—重量比之高是公認的。〔9〕它是一種高強度但低質量的金屬，而且具有相當好的延展性（尤其是在無氧的環境下）。〔11〕。表面呈銀白色金屬光澤。〔12〕它的熔點相對地高（超過攝氏 1,649 度），所以是良好的耐火金屬材料。商業等級的鈦（純度為 99.2%）具有約為 434 兆帕斯卡的極限抗拉強度，與低等級的鋼合金相若，但比鋼合金要輕 45%。〔8〕鈦的密度比鋁高 60%，但強度是鋁的雙倍。〔8〕鈦可被用於各種用途。某些鈦合金（例如 β C）的抗拉強度達 1,400 帕斯卡。〔13〕然而，當鈦被加熱至攝氏 430 度以上時，強度會減弱。〔14〕它具有相當的硬度，儘管比不上高等級的熱處理鋼。它不具磁性，同時是不良的導熱及導電體。用機械處理時需要注意，因為如不採用鋒利的器具及適當的冷卻手法，鈦會軟化，並留有壓痕。像鋼結構體一樣，鈦結構體也有疲勞極限，因此在某些應用上可保證持久耐用。〔12〕鈦是一種雙型的同素異形體，在攝氏 882 度時，就會從六邊形的 α 型轉變成體心立方（晶格）的 β 型。〔14〕在到達臨界溫度前， α 型的比熱會隨著升溫而暴增，但到達後會下降，然後在 β 型下不論溫度地保持基本恆定。〔14〕跟鋇和鉛類似，鈦還存在一種 ω 態，在高壓時熱力學穩定，但也可在常壓下以介穩態存在。此態一般是六邊形（理想）或三角形（扭曲），在軟性縱波聲頻光子導致 β 型（111）原子平面倒塌時能被觀測到。〔15〕

2.2.3 鈦元素化學性質：

鈦的特性中，最為人稱道的就是它優良的抗腐蝕能力，它的抗蝕性幾乎跟鉑一樣好，可以抵抗酸及水中的潮濕氯氣，但仍可被濃酸溶解。〔16〕

雖然圖 2.6 的電位—pH 圖指出鈦在熱力學上是一種活性很高的金

屬，但是它與水及空氣的反應是非常緩慢的。

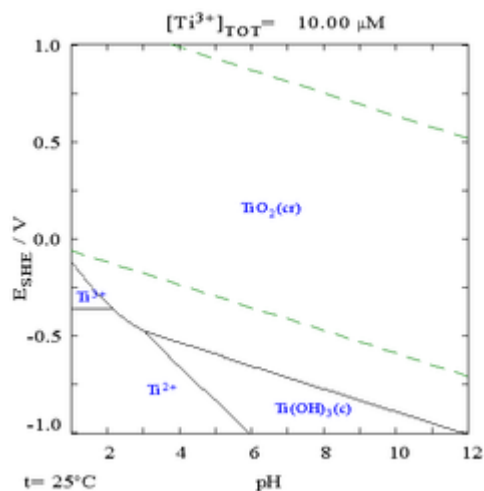


圖 2.6 在純水、高氯酸或氫氧化鈉中的鈦電位 pH 圖。〔17〕

鈦曝露在高溫空氣中時，會生成一層鈍氧化物保護膜（因此抗腐蝕能力會增強），但在空溫時仍不會失去光澤。〔11〕在最初形成時，保護層只有一至二奈米厚，但會緩慢地持續增厚；四年間可達 25 奈米厚。〔18〕

當鈦在空氣中被加熱至攝氏 1200 度時會燃燒起來，而在純氧中最低只需攝氏 610 度，燃燒過程中會生成二氧化鈦。〔9〕因此不能在空氣中熔掉鈦，因為在到達熔點前鈦會先燃燒起來，所以只能在惰性氣體或真空中熔化鈦。鈦也是少數會在純氮氣中燃燒的元素（於攝氏 800 度時燃燒起來，生成氮化鈦，並導致脆化）。〔19〕鈦不受稀硫酸、稀鹽酸、氯氣、氯溶液及大部份有機酸的腐蝕。〔5〕它具有順磁性（會微弱地被磁鐵吸引），及相當低的導電性和導熱性。〔11〕

2.2.5 鈦元素元素應用：

氮化鈦形成是氮自由基與濺射出的鈦原子產生氮化鈦層，氮化鈦層用在鎢或鋁的應用有三種如圖 2.7〔3-4〕：一、阻擋層：作用於防止鋁

銅金屬擴散至阻障絕緣層內導致電流散失。一般而言，擴散阻障層的金屬材料多選用耐火金屬，原因在於其較高的熔點，相對於金屬導線材料有較好的熱穩定性，在這些耐火金屬中又以鈿、鈦及鎢為研究較多的阻障層材料，就目前而言氮化鈿是較為理想的擴散阻障層，擁有較佳的阻障效果。二、附著層：讓鋁銅金屬線可以附著於所欲連接通道上。所謂附著性註〔24〕指的是兩種連續且相接的表面之間的作用力。根據 ASTM 定義附著力：附著力乃是兩種表面藉著鍵結力或機械黏固力或兩者之間同時作用來維持此兩表面結合的情形。三、抗反射層：在黃光曝光時可以避免導致反射光和入射光發生干涉現象，並造成光阻曝光強度的不均勻，以致線寬控制發生誤差。

鈦在高溫下容易與氧、氮、氫、水汽、氨、CO、CO₂ 等氣體反應，所以是良好的吸氣劑。吸收量小時，呈固溶體存在；吸收量大時，生成相應的化合物如 TiH、TiO 等。鈦的表面能生成緻密的氧化膜，有保護作用。因此鈦在海水、鹼性溶液、硝酸、含水氯氣中有很強的抗腐蝕能力；在濃度小於 5% 的稀鹽酸和稀硫酸中，也有一定的抗腐蝕能力。因為鈦有以上良好的附著性及低電阻率等特性所以應用在半導體製程中。

鎢 CVD 以及鋁合金 PVD 製程之前，通常會沉積一個鈦的薄層以降低接觸電阻，因為鈦能夠捕捉氧，並且防止氧與鎢或是鋁產生鍵結而形成高電阻率的氧化鎢或氧化鋁〔24〕如圖 2.7。

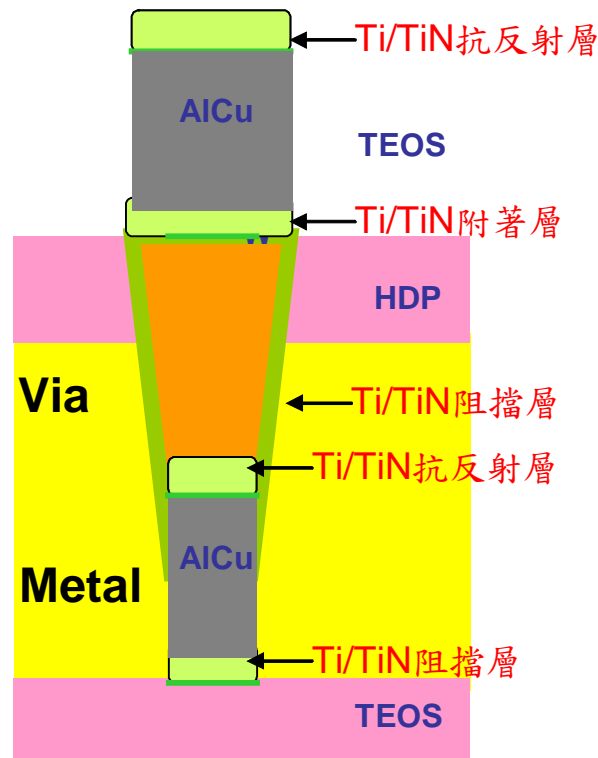


圖 2.7 Ti/TiN 在金屬連線製程應用。

2.3 鋁金屬導線金屬簡介

2.3.1 鋁元素基本資料：

鋁是一種化學元素，化學符號是 Al，原子序數是 13。鋁是一種輕金屬，密度僅是鐵的三分之一左右。純淨的鋁是銀白色的，因在空氣中易與氧氣化合，在表面生成一種緻密的氧化物薄膜（氧化鋁 Al_2O_3 ），所以通常略顯銀灰色。而其薄膜又使鋁不易被腐蝕。鋁能夠與稀的強酸（如稀鹽酸，稀硫酸等）進行反應，生成氫氣和相應的鋁鹽。與一般的金屬不同的是，它也可以和強鹼進行反應，形成偏鋁酸鹽和氫氣。因此認為鋁是兩性金屬，鋁的氧化物被稱為兩性氧化物，而氫氧化鋁則被稱為兩性氫氧化物。在常溫下，鋁在濃硝酸和濃硫酸中被鈍化，不與它們反應，所以濃硝酸是用鋁罐（可維持約 180 小時）運輸的。純鋁較軟，在 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右失去抗張強度。經處理過的鋁合金，質輕而較堅韌。

2.3.2 鋁的應用

鋁的合金質量較輕而強度較高，因而在製造飛機、汽車、火箭中被廣泛應用。由於鋁有良好的導電性和導熱性，可用作超高電壓的電纜材料。高純鋁具有更優良的導電性能。鋁在高溫時的還原性極強，可以用於冶煉高熔點的金屬。(這種冶煉金屬的方法稱為「鋁熱法」)。鋁富展性，可製成鋁箔，用於包裝。在半導體製程中鋁金屬為導電材料，用於製作導電層的導線金屬，但是若使用純鋁金屬會因為電遷移問題會形成鋁流失的狀況，電遷移是移動的電子在鋁引線中與靜止鋁原子碰撞，造成原子隨著電子流的方向移動。當鋁流失後會形成空洞導致導電能力失效進而元件運作失效，所以在業界中會讓鋁與微量銅金屬混合，銅的原子比較重並且結合比較緊密，所以它們對電遷移的抵抗力比鋁優越。

2.3.3 金屬化的要求包括：

電力耗損低的低電阻率和高速度的 IC。在圖案化製程中具有高解析度的平滑表面、高抗電遷移(Electro migration)能力以達到晶片的高可靠度。低的薄膜應力以便能夠良好的附著在基片之上。其他要求包括在後續製程期間有穩定的機械和電氣特性、優越的抗腐蝕能力以及對沉積與蝕刻的相對接受性。減少連線電阻是因為 IC 元件的速度與 RC 時間非常有關，它與形成金屬線之導體的電阻是成比例的。電阻率越低則 RC 的時間就越短元件速度也越快。雖然銅的電阻率比鋁低，但是技術性的瓶頸如附著、擴散問題以及乾蝕刻的困難等等，還有價錢因素，所以目前記憶體廠還是採用鋁為金屬導線 [24]。

2.3.4 金屬化的技術要求：

元件線寬因半導體技術而朝向尺寸縮小方向發展，因為這樣金屬導

線也將面臨線寬漸小的情況。根據電阻公式 $R=\rho l/wh$ (1)

(R：電阻，l：長度，w：寬度，高度：h，電阻常數： ρ (鋁常數為0.028))

例：鋁長度 30nm 寬度 10nm 高度 5nm 其電阻值為 $(0.028 \times 30 \times 10^{-9} \text{m} / 10 \times 10^{-9} \text{m} \times 5 \times 10^{-9} \text{m} = 1.68 \times 10^{-10} \text{m})$ 。

由上述例子可知例一的電阻值會較例二電阻值為大表示出當金屬線線寬越小(↓)其電阻率將會增加(↑)，會導致元件速度及性能減慢(↓)，所以要如何縮小線寬尺寸又要能將電阻降低成為金屬導線製程的挑戰。

2.3.5 鋁金屬在乾式蝕刻環境腐蝕的機制

在酸性 (pH 值 “4”) 或鹼性 (pH 值 “9”) 環境下，氧化鋁並不穩定如圖 2.8，由反應式[2-4~2-7]表示鋁金屬在酸性或鹼性環境下會與水溶液反應產生氫氧化鋁的成分，而氫離子與氧原子會繼續反應產生氫氧基，此時氫氧化鋁會開始產生腐蝕現象。侵略性離子 (氯化物，氟化物) 可能腐蝕氧化鋁。乾蝕刻過程中，機台內含氯的雜質元素 (鎂，鈉，中，錫，鉛) 可能反應使鋁金屬表面形成氯化鋁 [29]。

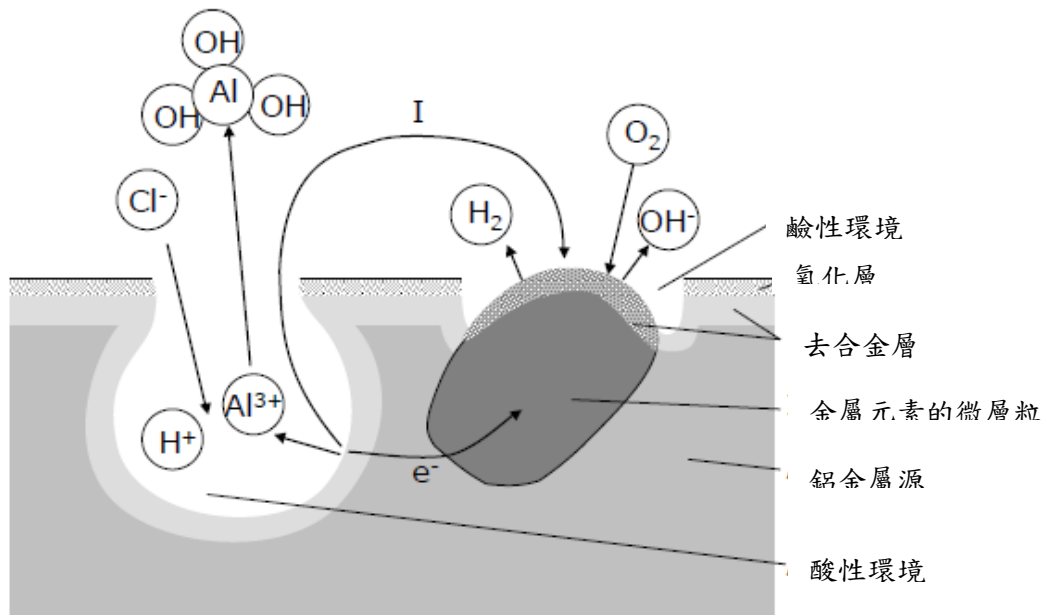


圖 2.8 鋁金屬連線腐蝕機制。〔27〕

在水溶液下鋁金屬腐蝕的反應式如下：



2.3.6 鋁金屬在濕式清洗製程的腐蝕機制原理

一般光阻去除劑(Stripper)含有鹼基，鹼類化合物易造成鋁金屬腐蝕，鹼類化合物的濃度及反應時間相關濃度越高反應速率越大，反應時間增長會使的鋁金屬與鹼類化合物反應產生量越多，直到鹼類反應物反應完全。鋁金屬表面反應到飽和時所形成的氫氧化鋁膠狀物質則會保護底下的鋁金屬，避免再跟鋁金屬腐蝕繼續進行反應，與水反應所產生的氫氧基會繼續與鋁金屬反應，避免鋁金屬反應產生氫氧化鋁，一方面要減少反應時間，一方面水清洗時的鹼化物質濃度要盡速移除〔28〕。

2.3.7 鋁金屬與鹼水化合物，四甲基氫氧化銨，含氟離子的不同化學品反應原理說明

HDA (EKC265 鹼水化合物)：鋁銅金屬側蝕現象會因為 HDA 化學品與鋁銅金屬反應形成鋁銅氧化物/鋁/HDA 膠狀物質附著與鋁銅金屬表面而使得鋁銅金屬避免被侵蝕，短時間的 HDA 製程時間有助於減少鋁銅金屬被腐蝕的機會並且在後面 IPA 異丙醇清洗及去離子水清洗將會帶走膠狀物質使其避免再腐蝕鋁銅金屬如圖 2.9，首先如圖 A 進入 HDA 化學品清洗來去除殘留的聚合物物質，此時會產生 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{HDA}$ 組成的膠狀物，接著如圖 B 讓異丙醇將 HDA 化學物帶走並清洗殘餘物

質，最後如圖 C 藉由去離子水將晶圓清洗以去除微塵粒及殘留物質，此時膠狀物質將會完全被去除掉，然而鋁金屬層所反應出的物質也會被帶走形成空洞。

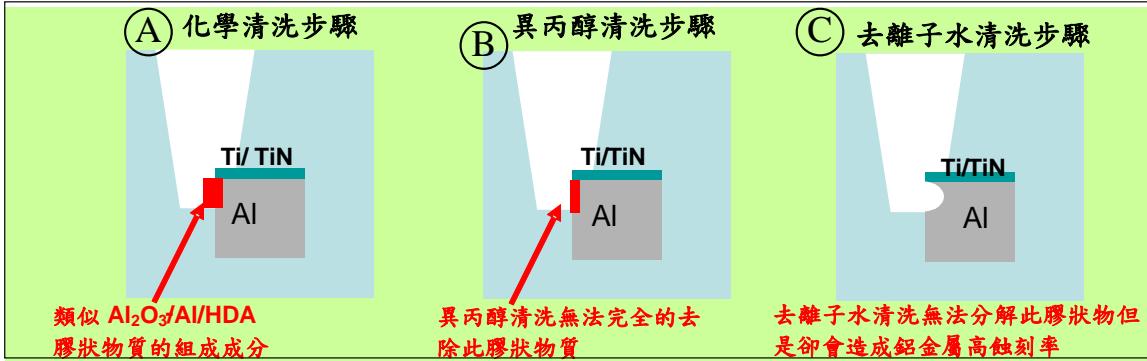


圖 2.9 鋁金屬與 HDA 反應機制。[46]

TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) 四甲基氫氧化銨 /H₂O₂ 雙氧水：藉由 TMAH/H₂O₂ 清洗方式，金屬物質在被蝕刻後所殘留的聚合物物質會因為 TMAH 所產生的 OH⁻ 基而與鋁金屬產生 Al(OH)₄⁻ 而將聚合物物質帶離金屬表面；加入 H₂O₂ 會產生氧化保護層於金屬物質表面來避免鋁銅金屬被腐蝕如圖 2.6，圖 A 為蝕刻後清洗前示意圖，此時因為曝光偏移在蝕刻後鋁銅金屬會露出，進入化學清洗步驟如圖 B 此時鋁金屬會與氫氧基反應生成氫氧化鋁膠狀物質，再來去離子水清洗如圖 C 此時會將膠狀物質開始帶走並且進行清洗，最後會如圖 D 的橫切面圖所示鋁銅金屬層產生空洞現象。

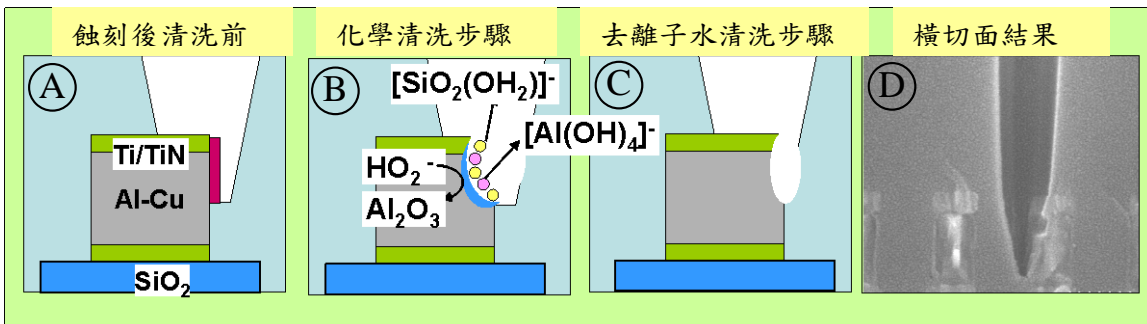


圖 2.10 鋁金屬與 TMAH 反應機制。[46]

F 氟離子化學品清洗：鋁及氧化鋁金屬在蝕刻後所產生的聚合物物質會與 DSP^+ 中的 F^- 形成 AlF_x 生成物，然後再去離子水階段會被帶離，而 H_2SO_4 與 H_2O_2 會在鋁銅金屬表面形成氧化物層來避免再被侵蝕如圖 2.7，圖 A 為蝕刻後清洗前示意圖，此時因為曝光偏移在蝕刻後鋁銅金屬會露出，進入化學清洗步驟如圖 B 此時鋁金屬會與氟離子反應生成氟化鋁物質，再來去離子水清洗如圖 C 此時會將氟化鋁物質開始帶走並且進行清洗，最後會如圖 D 的橫切面圖所示鋁銅金屬層產生空洞現象。

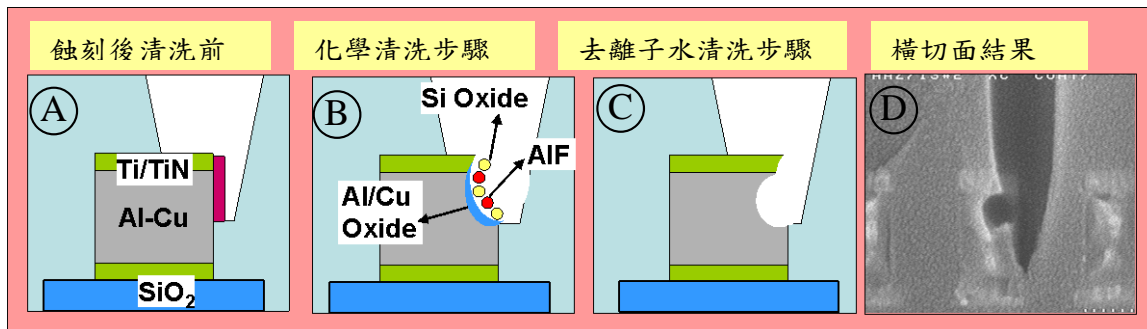


圖 2.11 鋁金屬與 DSP^+ 反應機制。〔46〕

第三章 實驗材料 設計與方法

3.1 實驗設計與方法

首先收集相關材料在 EKC265 (HDA)的浸潤下的蝕刻率。再來設計不同的濕式清洗條件，藉由橫切面驗證：減少 HDA (EKC265) 清洗時間、減少或增加異丙醇清洗時間、增加去離子水清洗時間、增加異丙醇乾燥時間以及分成兩次時間減半的製程如表 3.1 方式是否可以改善鋁銅金屬空洞化現象：實驗條件一、為原始的清洗條件：EKC265 26 分鐘→異丙醇清洗時間 20 分鐘→去離子水清洗時間 1 分鐘→異丙醇乾燥時間 30 秒。實驗條件二與三、HDA 清洗時間減至 12 及 15 分鐘清洗條件：主要驗證減少 HDA 清洗時間是否跟鋁銅金屬側蝕有相關影響。實驗條件四、增加兩倍的異丙醇清洗時間清洗條件：驗證保持 HDA 清洗時間條件增加異丙醇潤浸時間來驗證改變異丙醇潤浸時間是否可以改善鋁銅金屬側蝕狀況。實驗條件五跟六、兩倍的異丙醇乾燥時間及兩倍的異丙醇乾燥次數：驗證保持 HDA 清洗時間條件增加乾燥時間來驗證改變乾燥時間是否可以改善鋁銅金屬側蝕狀況。實驗條件七跟八、一半和兩倍的去離子水清洗時間：驗證保持 HDA 清洗時間條件改變乾燥時間是否可以改善鋁銅金屬側蝕狀況。實驗條件九、(一半的 HDA 清洗時間+一半的異丙醇清洗時間+一半的去離子水清洗時間+一半的異丙醇乾燥時間)重複兩次：驗證一半的製程時間重覆兩次是否可以改善鋁銅金屬側蝕狀況。

提供給電性測試設計條件一、EKC265 (增加清洗時間)→異丙醇清洗時間 20 分鐘→去離子水清洗時間 1 分鐘→異丙醇乾燥時間 30 秒。條件二、EKC265 (減少清洗時間)→異丙醇清洗時間 20 分鐘→去離子水清洗時間 1 分鐘→異丙醇乾燥時間 30 秒。目的：減少與增加

HDA 清洗時間條件保持其他條件來驗證 HDA 清洗時間跟鋁銅金屬側蝕狀況是否會影響電性關係。

表 3.1 濕式清洗實驗條件。

實驗條件	HDA 清洗時間	異丙醇清洗時間	去離子水清洗時間	異丙醇乾燥時間	備註
1	26 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	原始條件
2	12 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	HDA 清洗時間減至 12 分鐘
3	15 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	HDA 清洗時間減至 15 分鐘
4	26 分鐘	20 分鐘	2 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	兩倍的去離子水清洗時間
5	26 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*12	兩倍的異丙醇加氮氣乾燥次數
6	26 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	(IPA 2 秒 + N ₂ 4 秒)*6	兩倍的異丙醇及氮氣乾燥時間
7	26 分鐘	10 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	一半的異丙醇清洗時間
8	26 分鐘	40 分鐘	1 分鐘	(IPA 1 秒 + N ₂ 2 秒)*6	兩倍的異丙醇清洗時間
9	{(HDA 13 分鐘)+(異丙醇清洗時間 10 分鐘)+(去離子水清洗時間 30 秒)+(異丙醇乾燥時間 15 秒)}重複 2 次				(一半的 HDA 清洗時間+一半的異丙醇清洗時間+一半的去離子水清洗時間+一半的異丙醇乾燥時間)重複兩次
10	18 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	30 秒	減少 HDA 清洗時間 電性測試條件一
11	30 分鐘	20 分鐘	1 分鐘	30 秒	增加 HDA 清洗時間 電性測試條件二

乾蝕刻提供條件：一、針對蝕刻阻擋層停在 TiN/Al (Etch Stop) 上或二、穿越(Over Etch)來做電性分析。目的：蝕刻氣體控制剛好的蝕刻量以及一般時候使用的過量蝕刻條件驗證蝕刻時間跟鋁銅金屬側蝕狀況是否會影響電性關係。

其他化學品進行清洗實驗設計條件如表 3.2: 條件一、TMAH/H₂O₂ 10:1 40°C 90 秒→去離子水清洗→氮氣乾燥。條件二、TMAH/H₂O₂ 10:1

40°C 150 秒 →去離子水清洗→氮氣乾燥。條件三、TMAH/H₂O₂ 15:1 40°C 90 秒 →去離子水清洗→氮氣乾燥。條件四、TMAH/H₂O₂ 15:1 40°C 120 秒→去離子水清洗→氮氣乾燥。此一組實驗目的：主要檢驗 TMAH/H₂O₂ 不同混合比例在燒杯內 40°C 不同清洗時間下對於鋁銅金屬側蝕和聚合物去除能力的驗證，利用電子顯微鏡觀測其清洗後的型態是否有改善再進一步利用機器清洗做驗證。條件五、DSP⁺ (H₂SO₄+H₂O₂+H₂O+HF 100ppm) 1:1:40 25°C 60 秒→去離子水清洗→氮氣乾燥。目的：檢驗 DSP⁺ (H₂SO₄+H₂O₂+H₂O+HF 100ppm) 1:1:40 在單晶圓清洗機器以條件 25°C 60 秒清洗下對於鋁銅金屬側蝕和聚合物去除能力驗證，利用電子顯微鏡觀測其清洗後的型態是否有改善。

表 3.2 其他化學品清洗實驗條件。

實驗條件	化學品	清洗工具	清洗時間	環境條件	備註
1	TMAH/H ₂ O ₂ 10:1	燒杯	90 秒	40°C	TMAH/10 份+水 1 份
2	TMAH/H ₂ O ₂ 10:1	燒杯	150 秒	40°C	
3	TMAH/H ₂ O ₂ 15:1	燒杯	90 秒	40°C	TMAH/15 份+1 份
4	TMAH/H ₂ O ₂ 15:1	燒杯	120 秒	40°C	
5	DSP ⁺	單晶圓清洗工具	60 秒	25°C	(H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ +H ₂ O+HF 100ppm) 1:1:40

3.2 實驗設備

3.2.1 清洗工具 TEL PR-300Z

本次主要實驗化學品使用 PR 300Z [29] 作為清洗工具，此工具主要是業界用於蝕刻後的光阻及聚合物去除清洗，由圖 3.1 的 A 部分可以看到晶圓會藉由晶圓載入區送入晶圓，然後由傳送系統將晶圓傳送入清洗腔體，圖 B 部分為清洗腔放大圖，清洗腔運轉方式在晶圓傳送進去後會開始旋轉然後注入化學品，此腔體會根據程式設定時間、轉速來運轉，當化學品運轉時間完畢會將腔體內化學品洩出再注入異丙醇清洗，當清洗時間結束一樣洩出再注入去離子水清洗然後洩出再通入異丙醇蒸氣以及氮氣乾燥晶圓及腔體。

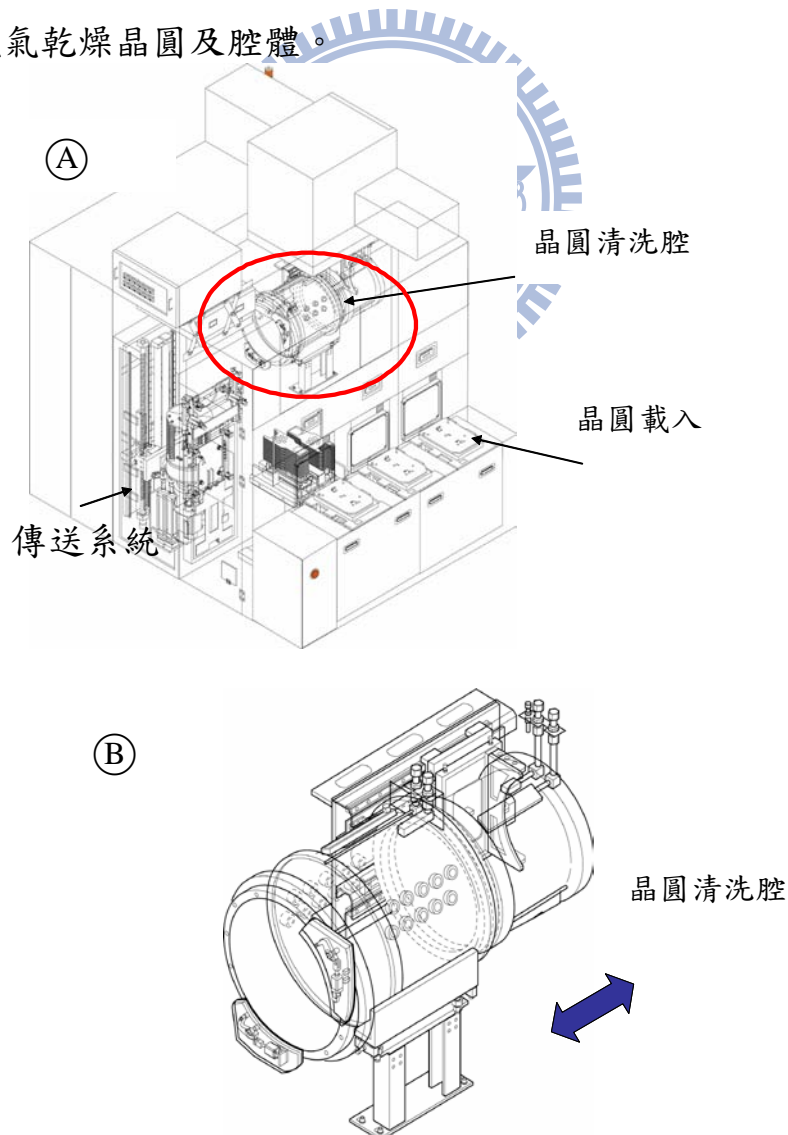


圖 3.1 金屬連線清洗工具 TEL PR-300Z 反應室透視圖。

3.2.2 單晶圓清洗工具 SEZ SP4300

在其他實驗化學品使用了 SEZ SP4300 作為清洗工具，此工具一樣是業界用於清洗蝕刻後晶圓聚合物的工具之一，其原理主要如圖 3.2 所示，首先晶圓放置於晶圓傳送區如圖 A 再來機械手臂如圖 B 左邊會將晶圓傳送至化學清洗區如圖 B 右邊，然後晶圓將在清洗腔內往下移動至化學品噴出層如圖 C 所示，此時會根據程式設計的轉速及時間進行清洗，清洗完畢後清洗腔會將晶圓升至去離子水清洗以及氮氣乾燥層進行晶圓清洗及乾燥，結束後機械手臂會再將晶圓傳送回原傳送區的位置再將一片欲進行清洗的晶圓傳送進清洗腔中，以此反覆動作將傳送區內的晶圓單一片的傳送進清洗腔清洗然後再傳送會原位置。

而清洗腔主要是利用噴嘴將化學品噴灑於晶圓表面，而晶圓在升降載具上會利用旋轉將化學品旋開至清洗腔化學品回收層。



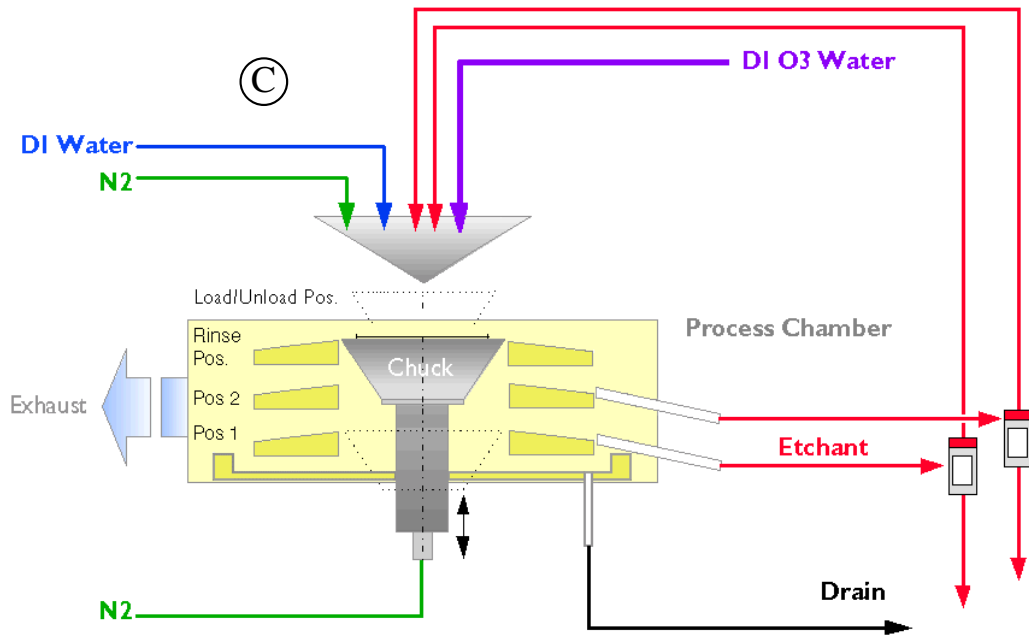


圖 3.2 SEZ Single Process 4300。

3.2.3 橫切面量測工具 SEM: Hitachi 5000

掃描電子顯微鏡 (scanning electron microscope)，簡稱掃描電鏡 (SEM)。是一種利用電子束掃描樣品表面從而獲得樣品信息的電子顯微鏡。它能產生樣品表面的高解析度圖像，且圖像呈三維，掃描電子顯微鏡能被用來鑒定樣品的表面結構。掃描電子顯微鏡由三大部分組成：真空系統，電子束系統以及成像系統。真空系統：主要包括真空泵和真空柱兩部分。真空柱是一個密封的柱形容器。成象系統和電子束系統均內置在真空柱中。真空柱底端即為右圖所示的密封室，用於放置樣品。之所以要用真空，主要基於以下兩點原因：一、電子束系統中的燈絲在普通大氣中會迅速氧化而失效，所以除了在使用 SEM 時需要用真空以外，平時還需要以純氮氣或惰性氣體充滿整個真空柱。二、為了增大電子的平均自由程，從而使得用於成象的電子更多。電子束系統：由電子槍和電磁透鏡兩部分組成，主要用於產生一束能量分布極窄的、電子能量確定的電子束用以掃描成象。成像系統：電子經過一系列電磁透鏡成

束後，打到樣品上與樣品相互作用，會產生次級電子、背散無線電子、歐革電子以及 X 射線等一系列信號。所以需要不同的探測器譬如次級電子探測器、X 射線能譜分析儀等來區分這些信號以獲得所需要的信息。雖然 X 射線信號不能用於成象，但習慣上，仍然將 X 射線分析系統劃分到成象系統中 [31，43-45]。

3.2.4 電性量測工具 Agilent 4073 & Cascade's S300

Agilent 4073 和 Cascade's S300 是此實驗驗證電性結果的儀器，其主要用於 I-V 量測係利用元件在不同條件下對節點施加電位所得的電流-電壓關係曲線，用來評估元件的電性是否在我們所要求的規範內，而所需評估的電性包括崩潰電壓、臨限電壓和導通電阻值等等 [32-40]。其電性量測方法：一、絕對接觸電阻 KRc (Pair matching)：測試方法是以單一元件晶格的通入電流量測其電流及電阻值與另一組單一元件晶格結果做比對。二、接觸電阻 Rc (Long-distance Matching)：測試方式是以整片晶圓取兩個或更多相距一百微米的區域通入電流量測其產生的電流及電阻值的平均值。

3.3 實驗材料

3.3.1 化學品

一、Stripper 化學品 EKC265™ 主要是為了去除蝕刻後的光阻殘留物質，其效能是在有氧或無氧的灰化製程後進行。EKC265™ 本身主成分為 HDA (heptadecylamine, $C_{17}H_{37}N$) [41-42]。二、TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) 四甲基氫氧化銨/ H_2O_2 雙氧水(燒杯實驗)三、DSP⁺ (一份 H_2SO_4 +一份 H_2O_2 +四十份 H_2O + 8cc HF)(單晶圓清洗實驗)。

第四章 實驗結果與討論

4.1 單層材料晶圓在 EKC265 浸泡下蝕刻率收集結果

4.1.1 化學品實驗條件: EKC265 65°C 26min (水槽式清洗)

首先使用 12 吋晶圓根據製程條件去附著單層材料，利用單層材料的晶圓來進行蝕刻率蒐集來獲得表 4.1 的蝕刻率，由表 4.1 蝕刻率得知，鈦蝕刻速率大於鋁銅金屬，鋁銅金屬大於氧化鋁銅金屬，氧化鋁銅金屬大於氮化鈦金屬，氮化鈦金屬大於高密度二氧化矽材質，高密度二氧化矽材質大於四乙氧基矽烷。

表 4.1 EKC265 蝕刻率收集結果

收集材料	Al/Cu	Al ₂ O ₃	TEOS	Ti	TiN	HDP Oxide
蝕刻率 (Å/min)	2.2	1.5	0.1	11.3	0.6	0.2

4.1.2 曝光未偏移的狀況：

如圖 4.1 因為曝光未偏移的情況下乾蝕刻氣體(BCl₃)可以停在 TiN 層上不會穿透。而因為連線通道蝕刻停在 TiN 層上因此在高溫氧氣去光阻時不會接觸到 Al/Cu 使其氧化成 Al₂O₃。到了濕式光阻去除製程因為 TiN 的蝕刻率較低所以不會穿過 TiN 接觸到 Al/Cu，可以保持 Al/Cu 金屬完整。

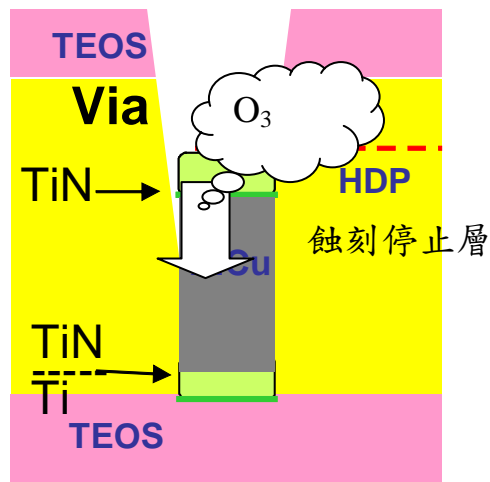


圖 4.1 未偏移蝕刻示意圖。

4.1.3 曝光偏移的狀況：

如圖 4.1 因為曝光偏移的情況下乾蝕刻氣體(BCl_3)會穿過 HDP 阻障層讓 AlCu 線露出。而因為連線通道 AlCu 露出所以高溫氧氣去光阻時會接觸到 Al/Cu 使其氧化成 Al_2O_3 。到了濕式光阻去除製程因為 EKC265 對 Al_2O_3 蝕刻率較 TiN 高所以會造成 Al_2O_3 被侵蝕，無法保持 Al/Cu 金屬完整。

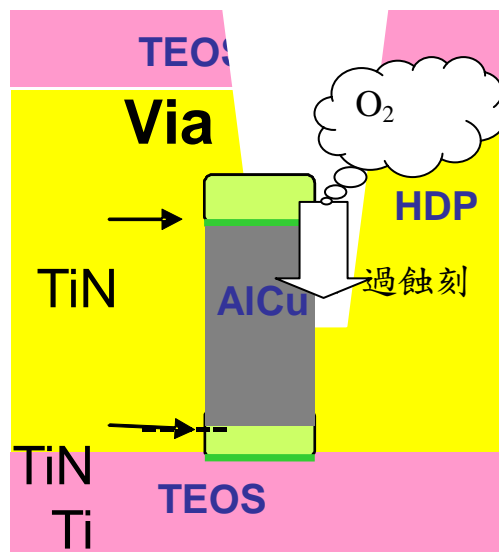


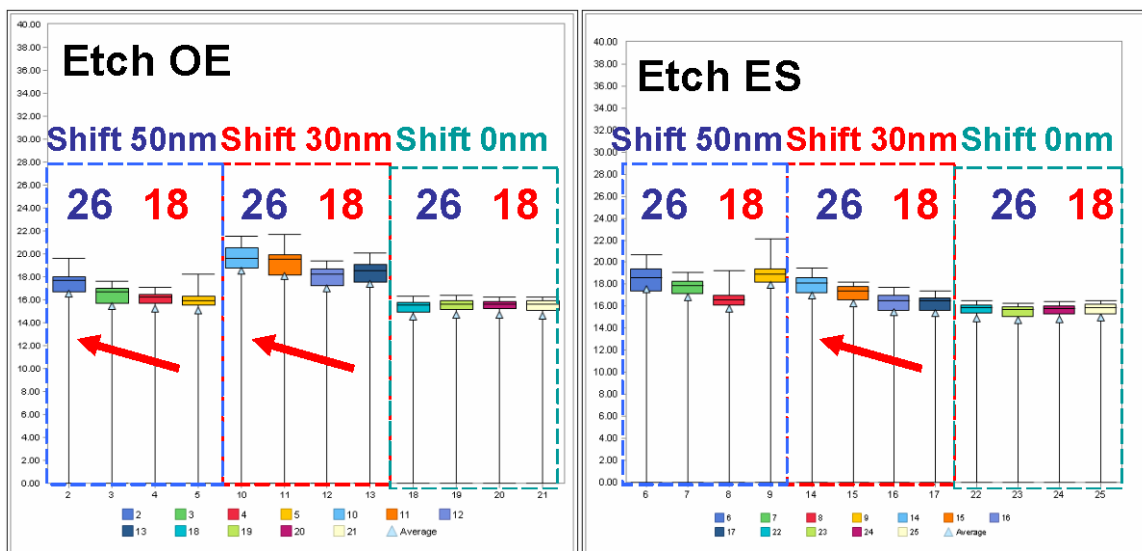
圖 4.2 偏移蝕刻示意圖。

4.1.4 電性結果分析(不同蝕刻及清洗條件比較)

當產品在電性檢測結果發現 EKC26min 的條件下其電阻值較高所以設計了不同的濕式清洗條件：EKC265 18min 和 26min 來驗證電阻值偏高是否與 EKC265 清洗時間上是否有關係。同時為避免乾蝕刻時會有些晶圓區域蝕刻不到 TiN 層的位置所以蝕刻條件一般都是用過量蝕刻條件來進行，此次為了驗證乾式蝕刻過量與未過量是否跟電阻值偏高有關所以設計乾式蝕刻條件：OE (過量蝕刻)， ES (適量蝕刻)，在黃光曝光方面利用偏移曝光來驗證偏移條件可以容忍的偏移距離，所以設計偏移條件為 0nm (未偏移)、30nm (偏移距離 30nm)、50nm (偏移距離 50nm)。

電性量測結果：偏移通道連接寬度差異 30~50nm 如圖 4.3，其 Rc 值會比一般沒有偏移連接 $> \sim 2\sim 5 \Omega$ (一般連接 Rc 值為 15 Ω) 如圖 4.3。

濕式清洗條件：EKC265 26min, 18min 在曝光偏移 0, 30, 50nm

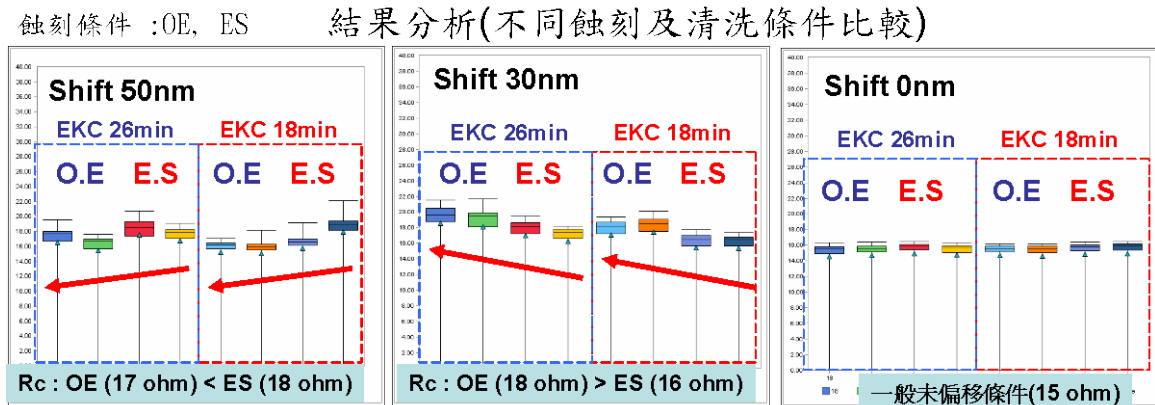


Rc : EKC26 min (18 ohm) > 18 min (16 ohm)

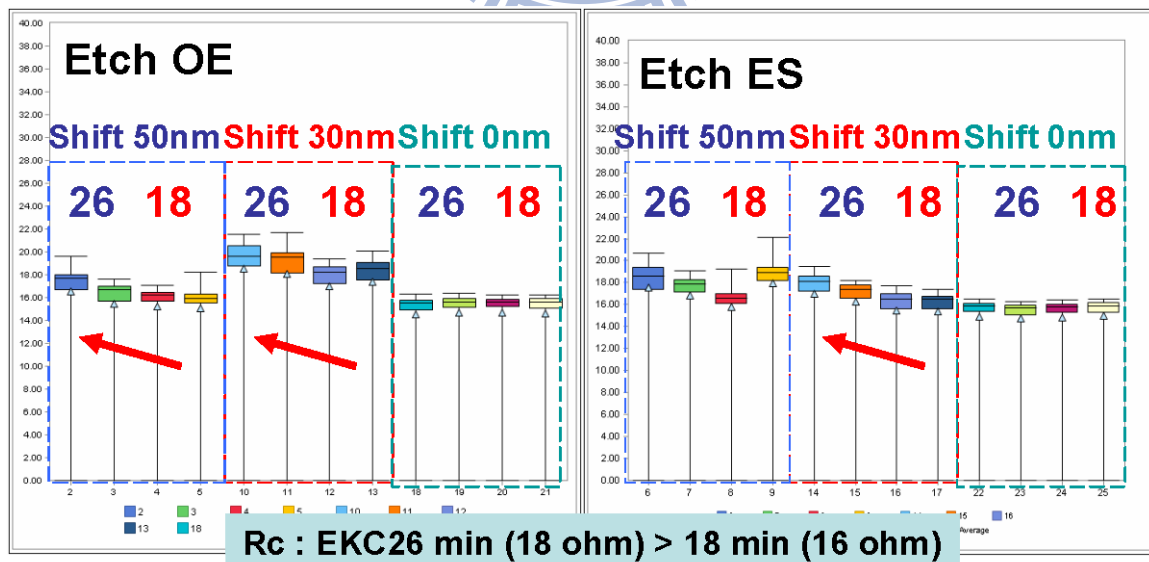
圖 4.3 電性結果分析-不同蝕刻及清洗條件比較圖。

4.1.5 電性結果結論(不同蝕刻及清洗條件比較)

黃光偏移寬度 30-50nm，其 Rc 值如圖 4.3 所示會比未偏移的條件大 2-5 歐姆。如圖 4.4 蝕刻條件適量蝕刻(16 Ω)似乎比過量蝕刻(18 Ω)較好。如圖 4.5 在濕式清洗條件 18 分鐘(16 Ω)比 26 分鐘(18 Ω)較好。



濕式清洗條件 : EKC265 26min, 18min



4.1.6 電性結果整理如表

未偏移的電阻值皆為 15Ω。偏移 30nm 的電阻值在 OE 及 ES 狀況下，EKC265 26 分鐘>18 分鐘。偏移 50nm 的電阻值在 OE 及 ES 狀況下，EKC265 26 分鐘≐18 分鐘。詳細結果如表 4.2。

表 4.2 電性結果整理(不同曝光偏移、蝕刻及清洗條件比較)。

偏移條件	EKC265 18 分鐘	EKC265 26 分鐘
0nm	過蝕刻 OE	過蝕刻 OE
	15Ω	15Ω
	未過蝕刻 ES	未過蝕刻 ES
	15Ω	15Ω
30nm	過蝕刻 OE	過蝕刻 OE
	18Ω	20Ω
	未過蝕刻 ES	未過蝕刻 ES
	16Ω	18Ω
50nm	過蝕刻 OE	過蝕刻 OE
	18Ω	17Ω
	未過蝕刻 ES	未過蝕刻 ES
	18Ω	18Ω

4.2 不同清洗條件的 SEM 圖結果與討論

4.2.1 SEM 結果

利用 SEM 量測來得知不同清洗條件下其通道連接鋁銅金屬側蝕結構狀況。

4.2.1.1 未清洗情況 SEM

以蝕刻通道後未清洗條件下做為不同清洗條件參考前值如圖 4.6，由 SEM 圖可以得知：當鋁銅金屬通道由乾式蝕刻打開後其阻障層表面以及通道裡面會有聚合物物質產生殘留，所以需要利用濕式清洗將其殘留物質清洗去除，但是也需要維持鋁銅金屬的完整性。

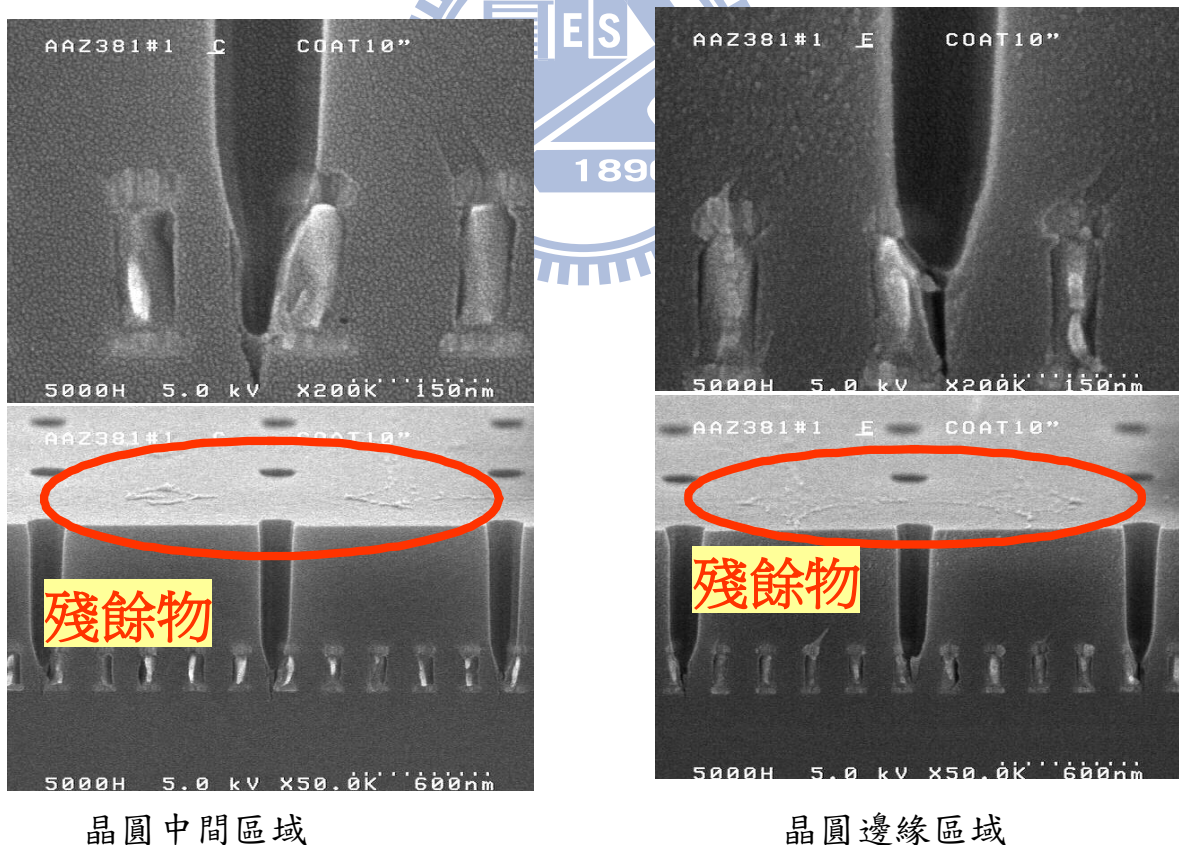


圖 4.6 未清洗條件 SEM 圖。

4.2.1.2 去光阻洗淨時間條件 SEM 測量

EKC265 清洗時間 26 分鐘(原始條件) 如圖 4.9, 由 SEM 圖可以得知: EKC 265 清洗時間 26 分鐘可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨, 而鋁銅金屬有側蝕現象發生較 15 分鐘清洗時間接近 (EKC 265 清洗時間 26 分鐘中間區域 11nm, 邊緣區域 9.1nm, EKC 265 清洗時間 15 分鐘中間區域 11nm, 邊緣區域 9.1nm)。

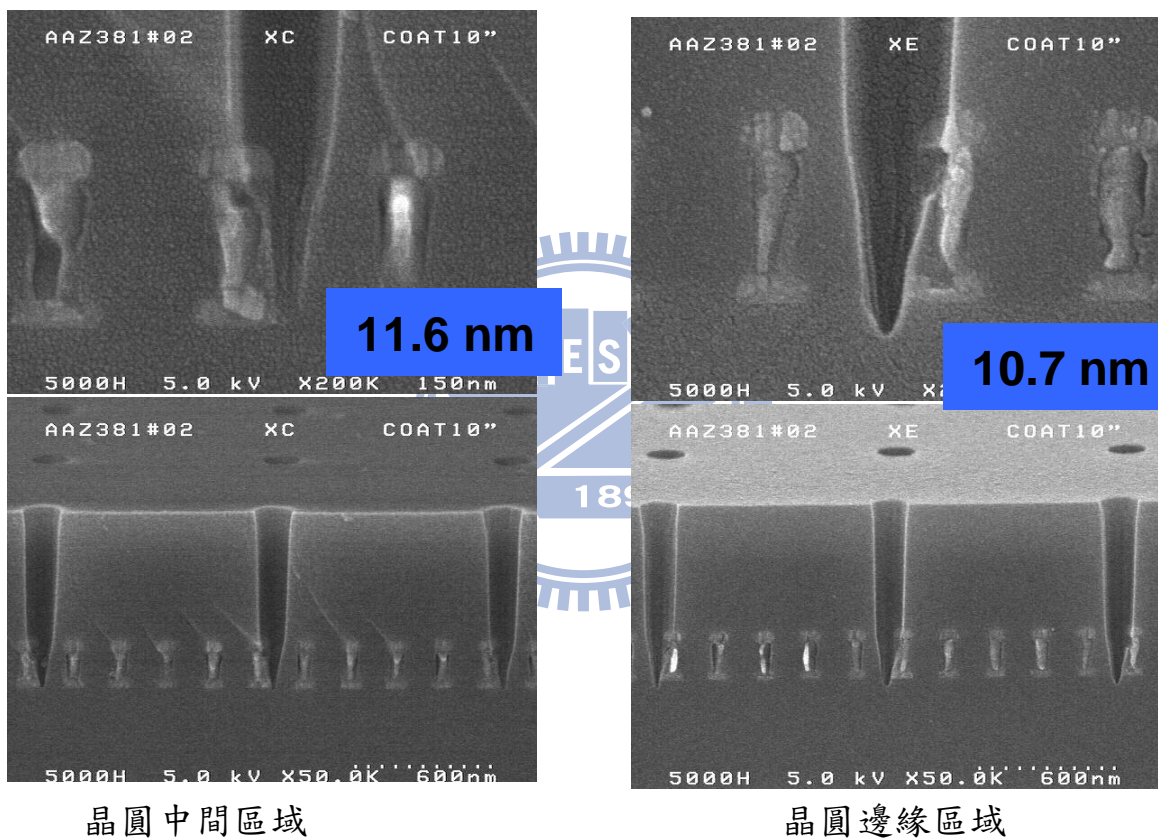


圖 4.7 EKC265 清洗時間 26 分鐘 SEM 圖。

EKC265 清洗時間 12 分鐘(減少清洗時間條件)如圖 4.7，由 SEM 圖可以得知：EKC 265 清洗時間 12 分鐘無法將殘留的聚合物物質清除乾淨，而且鋁銅金屬已經開始有側蝕現象發生（中間區域 8.1nm，邊緣區域 4.9nm）。

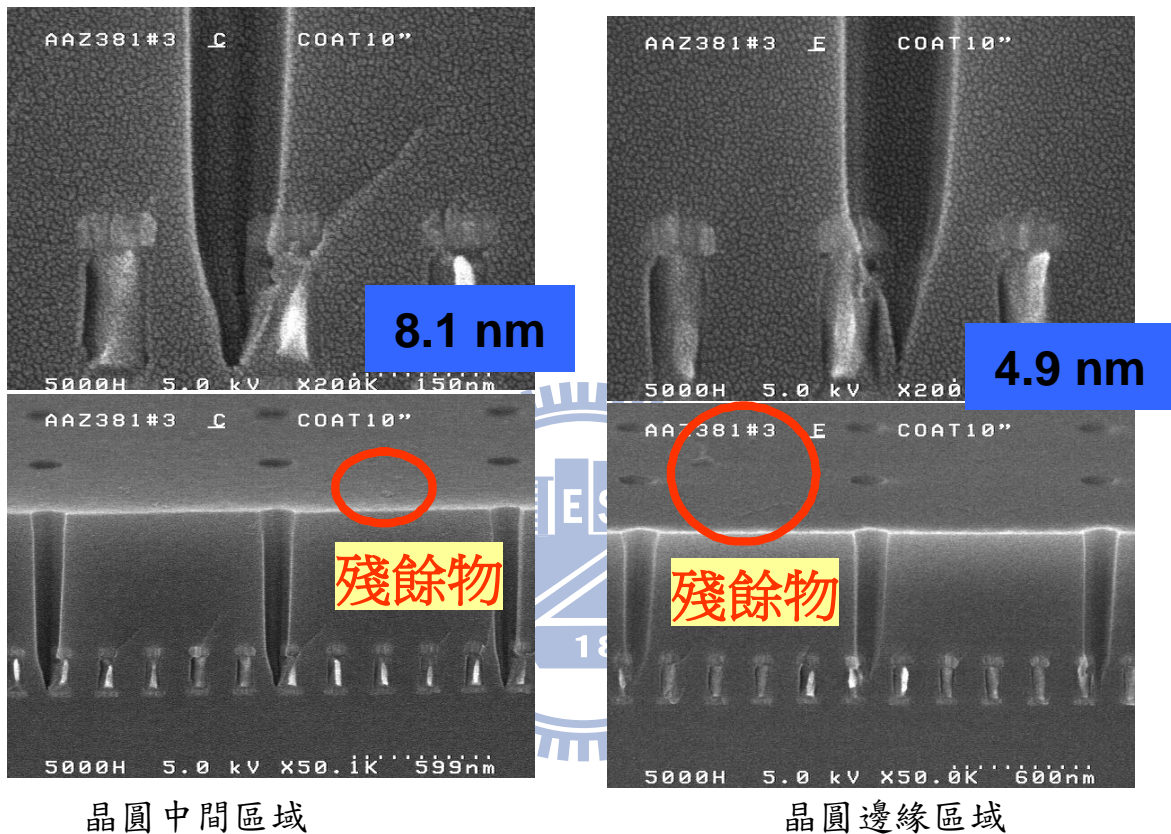


圖 4.8 EKC265 清洗時間 12 分鐘 SEM 圖。

EKC265 清洗時間 15 分鐘(減少清洗時間條件) 如圖 4.8，由 SEM 圖可以得知：EKC 265 清洗時間 15 分鐘無法完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，而鋁銅金屬有側蝕現象發生較 12 分鐘清洗時間嚴重（中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm）。

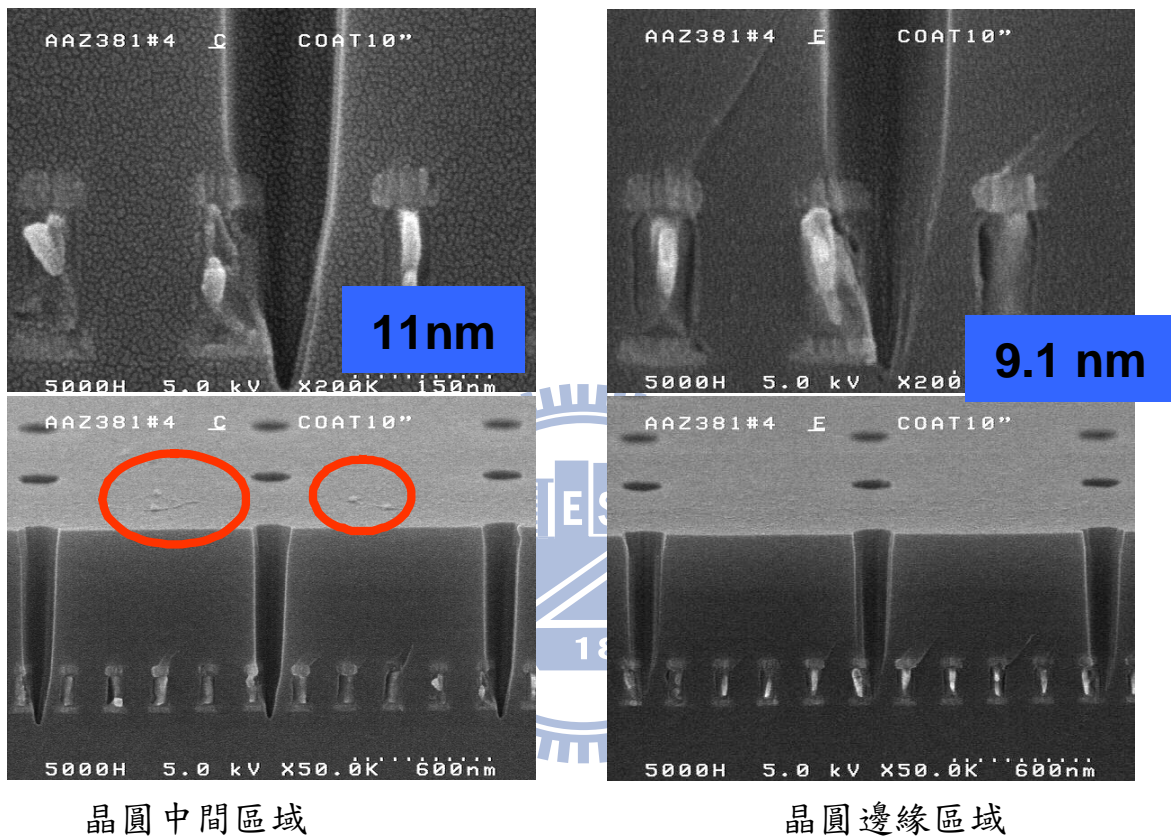


圖 4.9 EKC265 清洗時間 15 分鐘 SEM 圖。

4.2.1.3 去離子水時間增加條件 SEM 測量

EKC265 26 分鐘(去離子水潔淨分兩次)如圖 4.10，由 SEM 圖可以得知：EKC 265 清洗時間 26 分鐘加上兩次去離子水清洗時間可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，而鋁銅金屬有側蝕現象發生較單次去離子水清洗時間接近 (EKC 265 單次去離子水清洗時間 26 分鐘中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 兩次去離子水清洗時間中間區域 10nm，邊緣區域 12nm)。

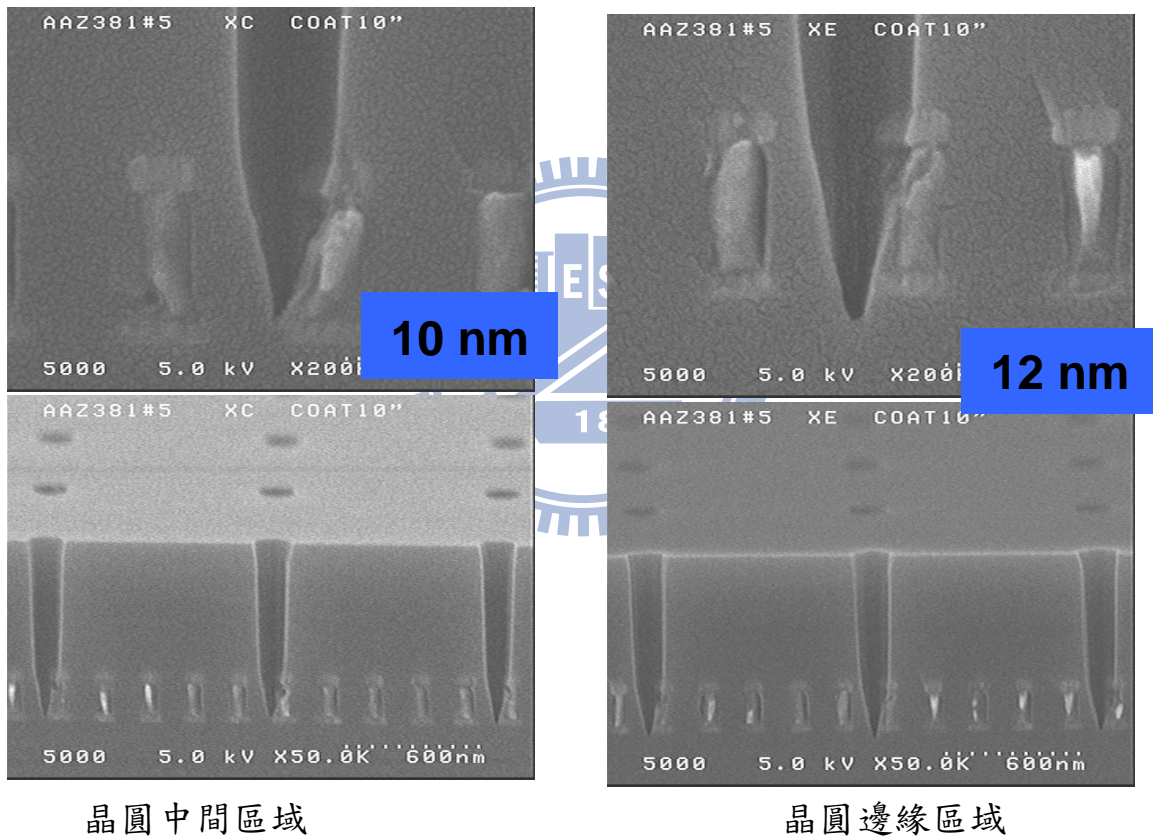


圖 4.10 EKC265 26 分鐘(去離子水潔淨分兩次)SEM 圖。

EKC 分 2 次洗淨(EKC 13 分鐘)*2 如圖 4.11，由 SEM 圖可以得知：EKC 265 清洗時間 26 分鐘分成兩次清洗時間（13+13 分鐘）可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，但鋁銅金屬有側蝕現象發生較單次去離子水清洗時間嚴重（EKC 265 單次清洗時間 26 分鐘中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 兩次清洗時間中間區域 20.7nm，邊緣區域 12nm）。

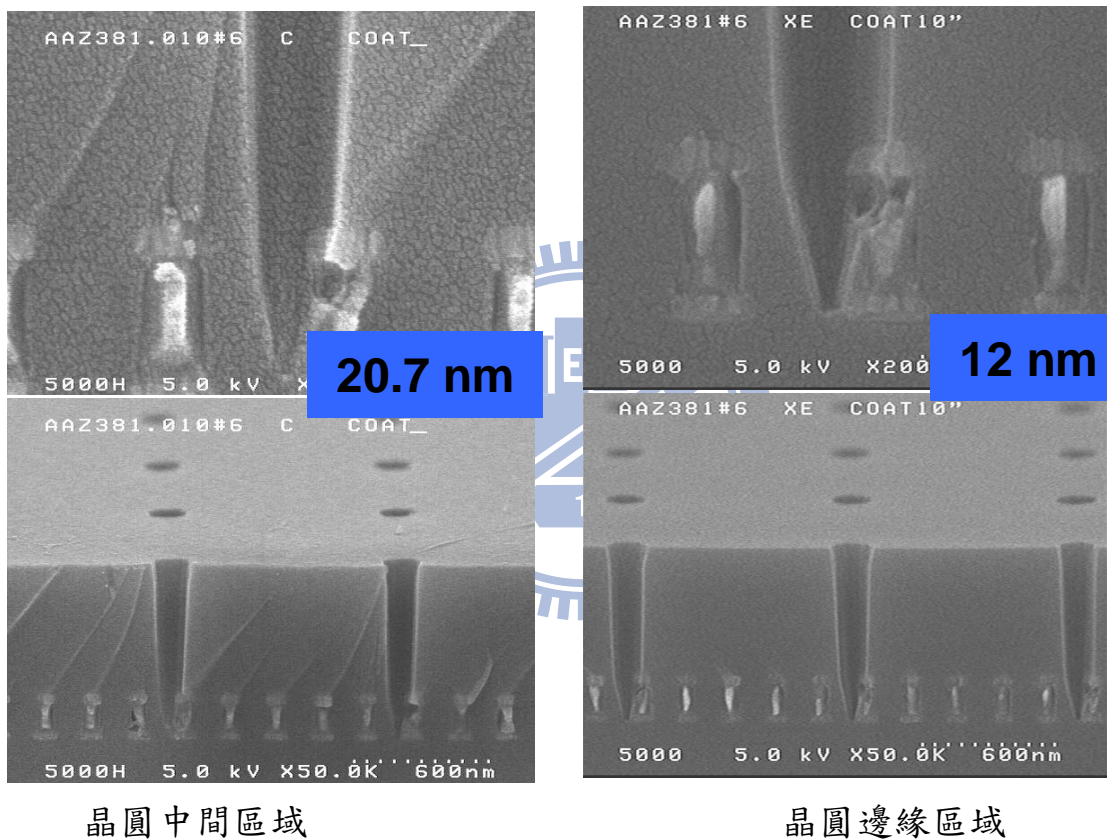


圖 4.11 EKC 分 2 次洗淨(EKC 13 分鐘)*2 SEM 圖。

4.2.1.4 乾燥時間條件 SEM 測量

異丙醇乾燥次數增加(6 步驟→12 步驟)如圖 4.12，由 SEM 圖可以得知：EKC 26 分鐘加上異丙醇乾燥時間由 6 步驟 →12 步驟可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，但鋁銅金屬側蝕現象發生較異丙醇乾燥時間 6 步驟嚴重（EKC 265 26 分鐘加上異丙醇乾燥時間 6 步驟中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 26 分鐘加上異丙醇乾燥時間 12 步驟中間區域 16nm，邊緣區域 14.3nm）。

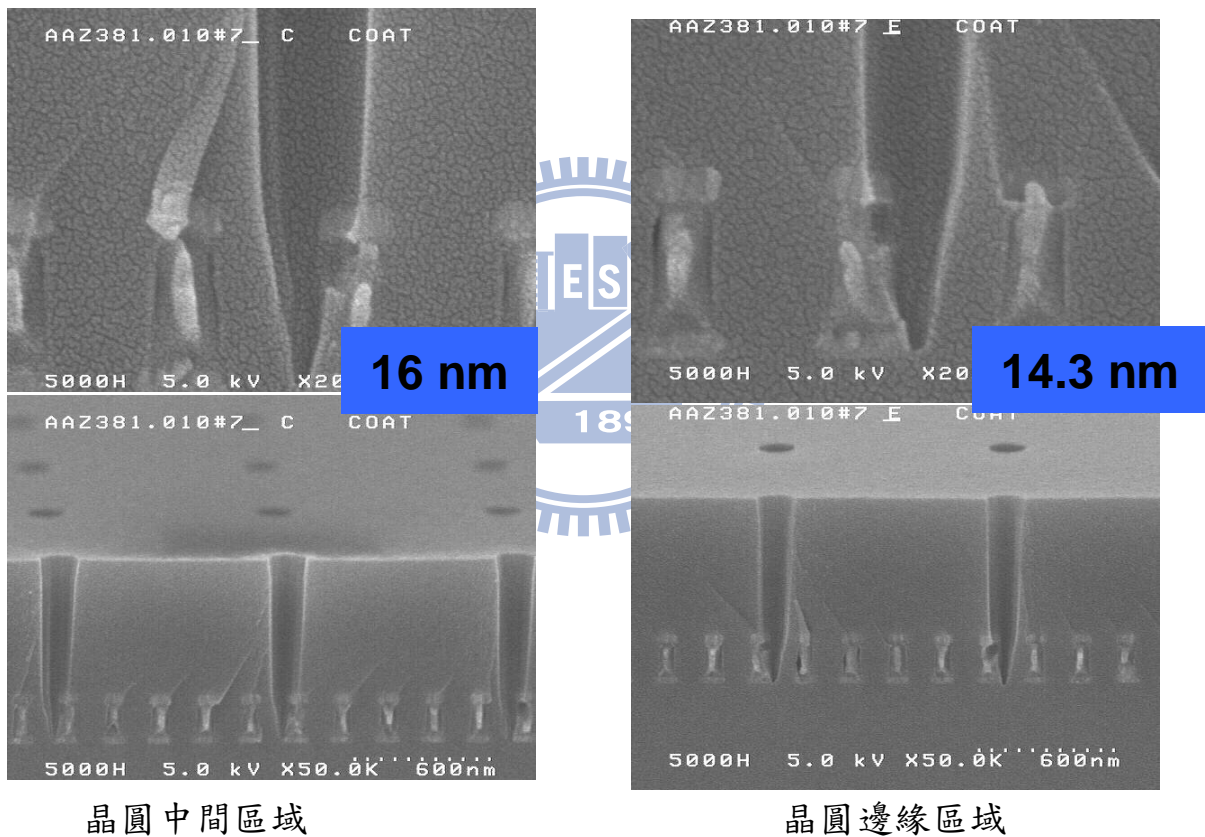


圖 4.12 異丙醇乾燥次數增加(6 步驟 →12 步驟)SEM 圖。

異丙醇乾燥及氮氣乾燥時間增加(IPA→2 秒,N₂→8 秒)如圖 4.13，由 SEM 圖可以得知：EKC 265 26 分鐘加上異丙醇及氮氣乾燥步驟時間加倍(IPA→2 秒,N₂→8 秒)可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，但鋁銅金屬側蝕現象發生較異丙醇及氮氣乾燥步驟時間加倍(IPA→2 秒,N₂→8 秒)嚴重 (EKC 265 26 分鐘加上異丙醇及氮氣乾燥步驟時間未加倍中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 26 分鐘加上異丙醇及氮氣乾燥步驟時間加倍中間區域 18.8nm，邊緣區域 17.8nm)。

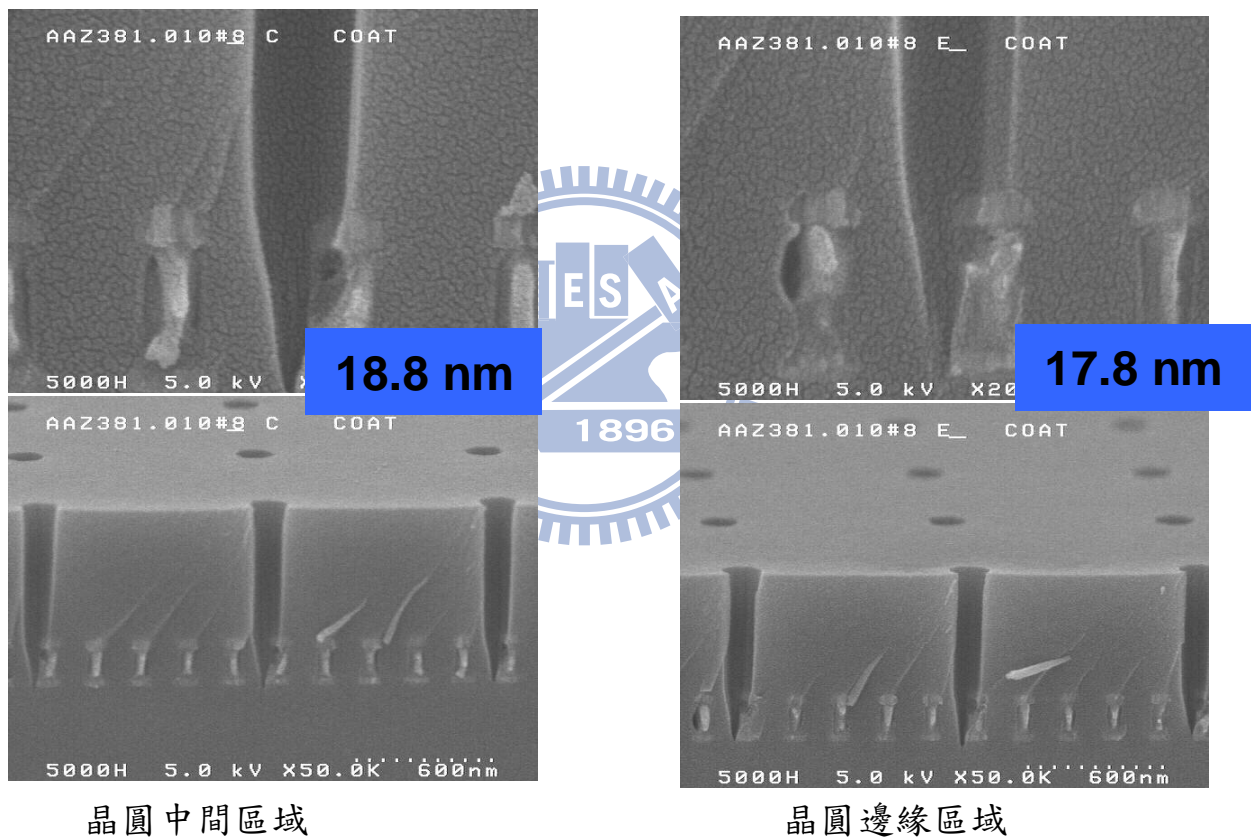


圖 4.13 異丙醇乾燥及氮氣乾燥時間增加(IPA→2 秒,N₂→8 秒) SEM 圖。

4.2.1.5 潔淨時間條件 SEM 測量

異丙醇浸潤次數減少(20 步驟→9 步驟)如圖 4.14，由 SEM 圖可以得知：EKC 26 分鐘加上異丙醇浸潤步驟減少(20 步驟→9 步驟)可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，但鋁銅金屬側蝕現象發生較 EKC 26 分鐘加上異丙醇浸潤 20 步驟嚴重 (EKC 265 26 分鐘加上異丙醇浸潤 20 步驟中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 26 分鐘加上異丙醇浸潤步驟減少中間區域 22.9nm，邊緣區域 20nm)。

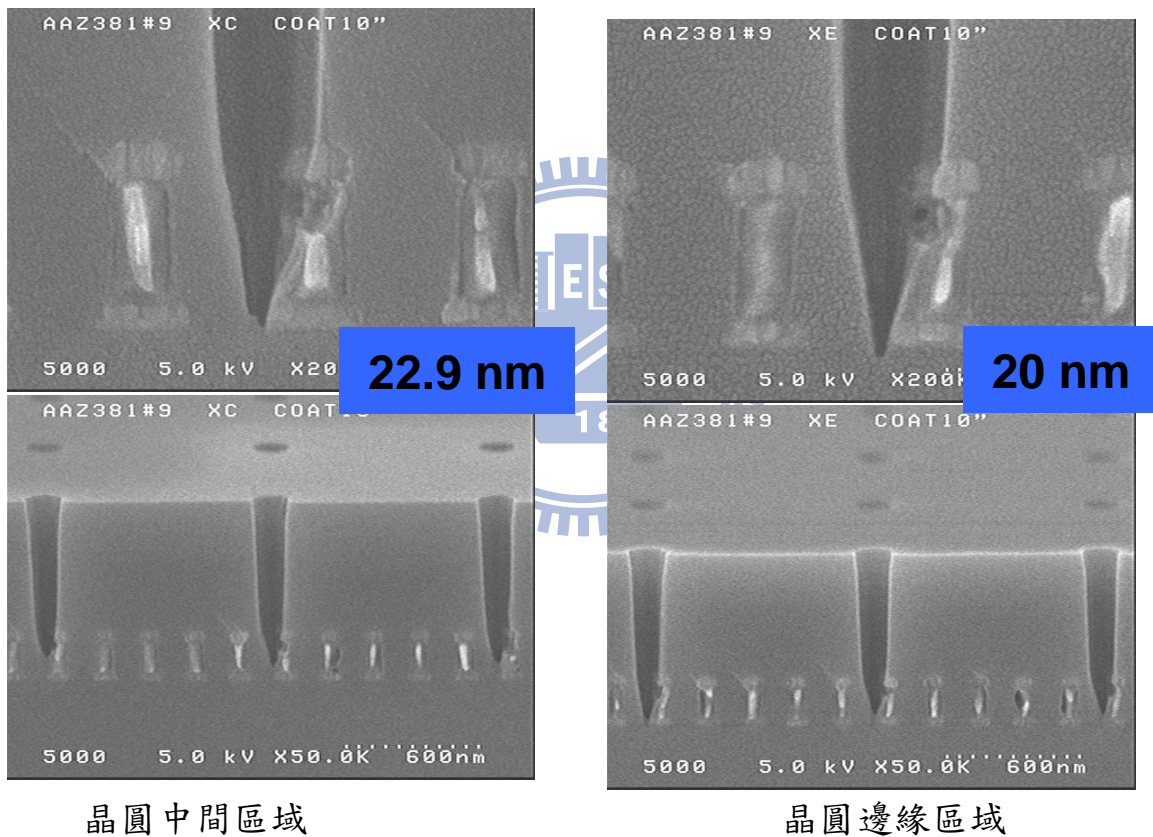


圖 4.14 異丙醇浸潤次數減少(20 步驟→9 步驟)SEM 圖。

異丙醇浸潤次數增加(20 步驟→30 步驟)如圖 4.15，由 SEM 圖可以得知：EKC 26 分鐘加上異丙醇浸潤步驟增加(20 步驟→30 步驟)可以完全的將殘留的聚合物物質清除乾淨，但鋁銅金屬側蝕現象發生較 EKC 265 26 分鐘加上異丙醇浸潤 20 步驟未見改善（EKC 265 26 分鐘加上異丙醇浸潤 20 步驟中間區域 11nm，邊緣區域 9.1nm，EKC 265 26 分鐘加上異丙醇浸潤步驟增加中間區域 13.8nm，邊緣區域 12nm）。

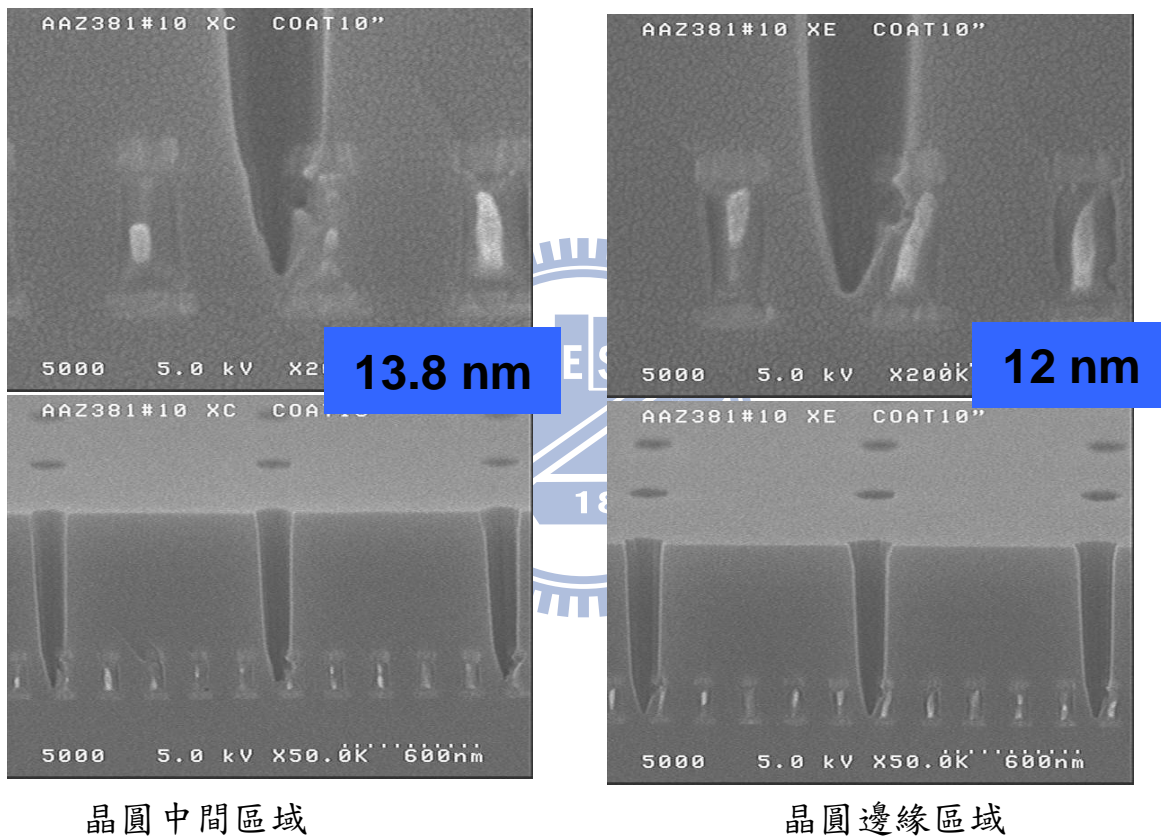


圖 4.15 異丙醇浸潤次數增加(20 步驟→30 步驟)SEM 圖。

4.2.1.6 化學品 TMAH/H₂O₂ 條件 SEM 測量

TMAH/H₂O₂ 10:1 40°C 90 秒如圖 4.16，由 SEM 圖可以得知：
TMAH 10:1 40°C 90 秒無法將殘留的聚合物物質清除乾淨，雖然鋁銅金屬側蝕現象未見發生但是此條件是不適用的。

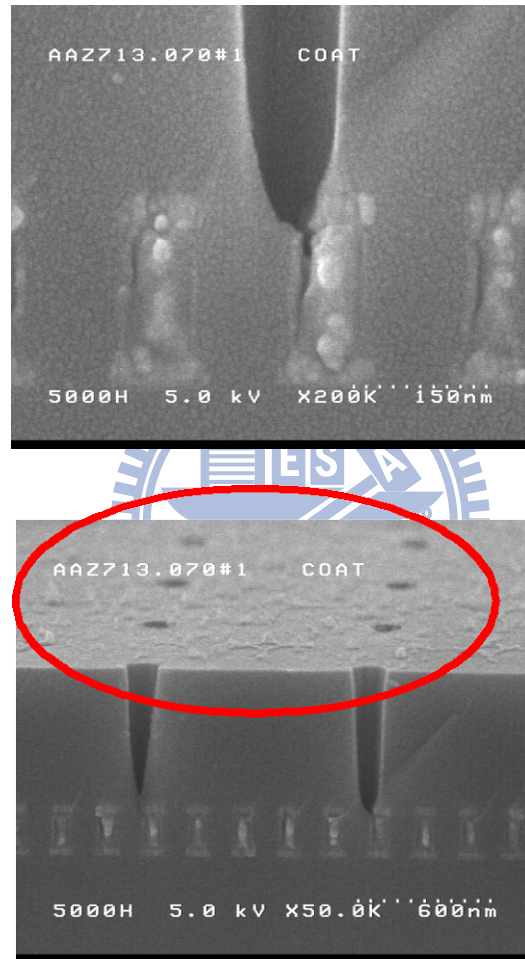


圖 4.16 TMAH 化學品 10:1 40°C 清洗 90 秒後 SEM 圖。

TMAH/H₂O₂ 10:1 40°C 150 秒如圖 4.17，由 SEM 圖可以得知：
TMAH 10:1 40°C 150 秒無法將殘留的聚合物物質清除乾淨，而且鋁銅
金屬側蝕現象嚴重發生此條件是不適用的。

Al/Cu undercut



Polymer residue

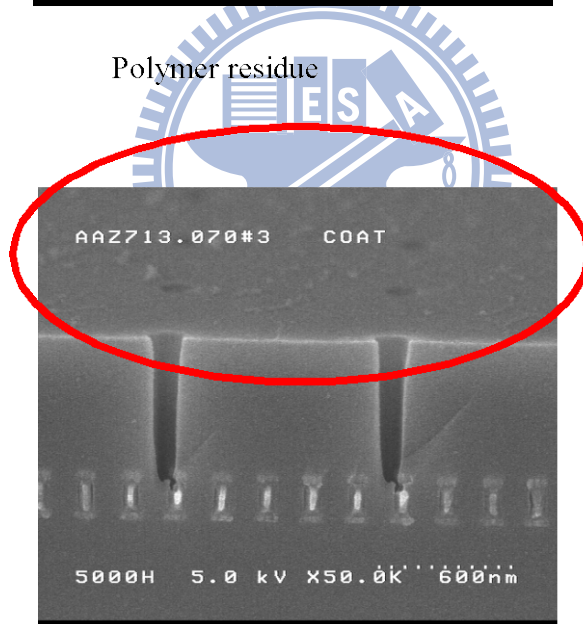


圖 4.17 TMAH 化學品 10:1 40°C 清洗 150 秒後 SEM 圖。

TMAH/H₂O₂ 15:1 40°C 90 秒如圖 4.18，由 SEM 圖可以得知：
TMAH 15:1 40°C 90 秒無法將殘留的聚合物物質清除乾淨，而且鋁銅金屬側蝕現象嚴重發生此條件是不適用的。

Al/Cu undercut



Polymer residue

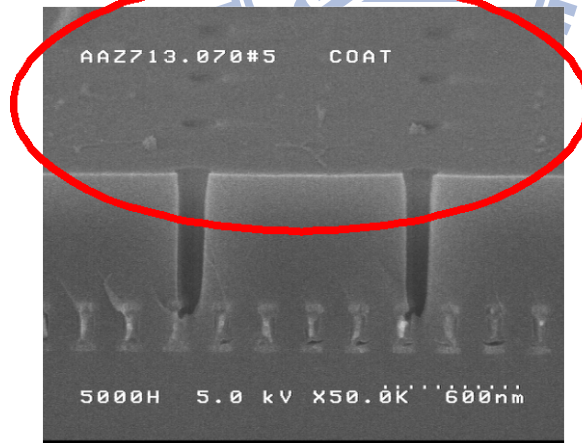


圖 4.18 TMAH/H₂O₂ 化學品 15:1 清洗 90 秒後 SEM 圖。

TMAH/H₂O₂ 15:1 40°C 120 秒如圖 4.19，由 SEM 圖可以得知：
TMAH 15:1 40°C 120 秒無法將殘留的聚合物物質清除乾淨，雖然鋁銅
金屬側蝕現象未見發生但是此條件是不適用的。

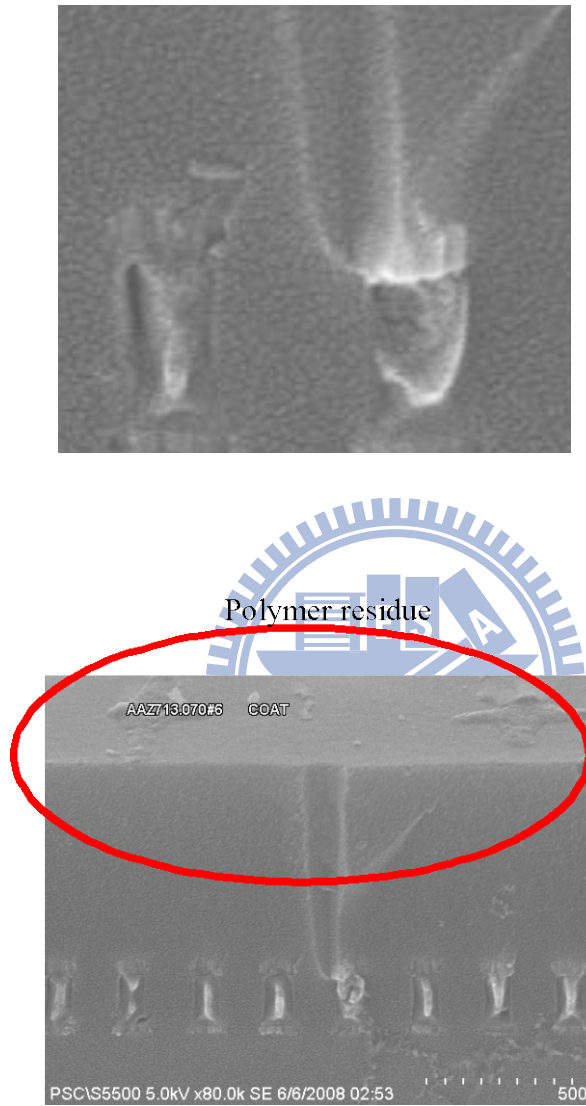


圖 4.19 TMAH/H₂O₂ 化學品 15:1 清洗 120 秒後 SEM 圖。

4.2.1.7 化學品 DSP⁺條件 SEM 測量

DSP⁺ 1:1:40 25°C 60 秒如圖 4.20，由 SEM 圖可以得知：DSP⁺ 1:1:40 25°C 60 秒其鋁銅金屬側蝕現象嚴重發生此條件是不適用的。

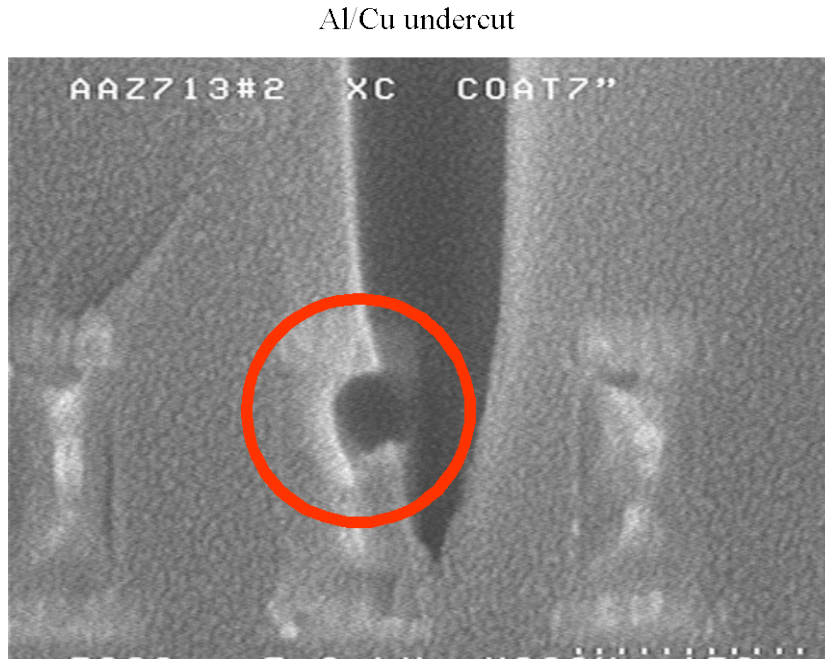


圖 4.20 DSP⁺化學品清洗 60 秒後 SEM 圖。

4.2.1.8 橫切面結果結論

由橫切面結果可以知道 EKC265 清洗時間減少的條件 12 分鐘及 15 分鐘其鋁銅金屬側向蝕刻的狀況較 26 分鐘輕微，然而 12 分鐘條件還可見到聚合物殘留的狀況，而 15 分鐘則未見到有聚合物殘留。其他改變去離子水清洗、異丙醇清洗、異丙醇乾燥及製程時間減半循環兩次的條件，都未見鋁銅金屬側向蝕刻有改善。而在其他化學品評估的橫切面結果也都未見鋁銅金屬側向蝕刻有改善。

4.2.2 藉由 SEM 結果分析不同清洗條件其反應發生模式

根據反應式[4-1~4-3]，EKC265 成分與水反應會釋放出 [OH⁻] 基導致鋁的流失。IPA 異丙醇洗淨在業界製程中主要是去除 EKC265 在金屬連線通道中殘留的化學品成分從結構表面及通道中去除，並預防 EKC265 成份繼續與水反應，減少 [OH⁻] 基產生。在 EKC265 清洗中，如圖 4.21 A 鋁表面會形成 Al₂O₃/Al/HDA 膠狀物質 [41-42] 並且蓋住鋁金屬表面。膠狀物成份無法完全被 IPA 去除如圖 4.21 B，在去離子水洗淨時，膠狀物質會被移除，但也會產生 [OH⁻] 基，進而腐蝕鋁金屬如圖 4.21 C。

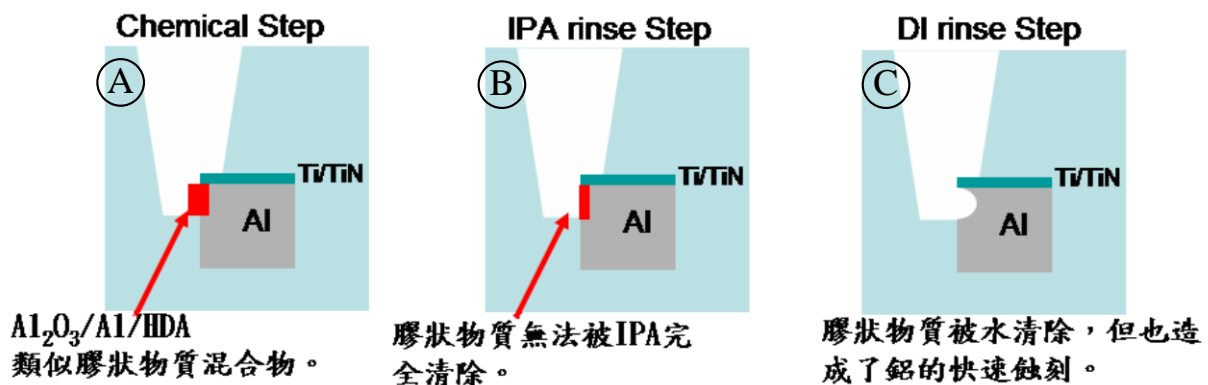


圖 4.21 通道連接金屬清洗時鋁銅側蝕示意圖。
 反應式如下：



4.2.3 EKC265 對於鋁銅金屬側向蝕刻模式分析

根據 SEM 圖像，若 EKC265 反應時間較長，則會有較深的空洞，

表示產生較厚的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{HDA}$ 膠狀混合物如圖 4.22 A [41-42]，無法被 IPA 洗淨移除如圖 4.22 B，並且會釋放更多的 $[\text{OH}]$ 基，在去離子水清洗的步驟時造成鋁金屬腐蝕流失如圖 4.22 C 和 D 及圖 4.23 C 和 D 比較。

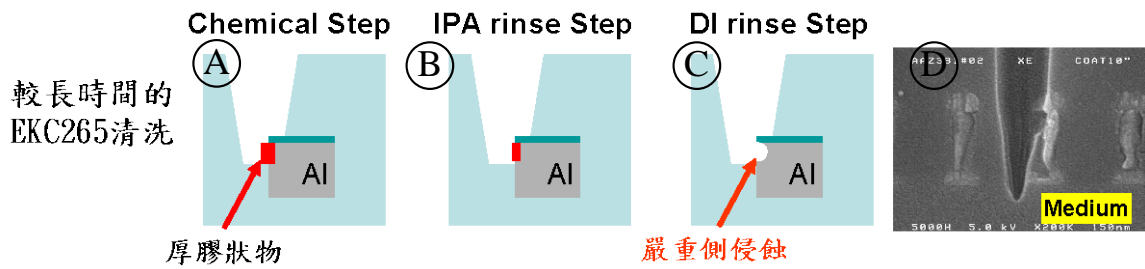


圖 4.22 通道連接金屬較長時間的 EKC265 清洗鋁銅側蝕示意圖。

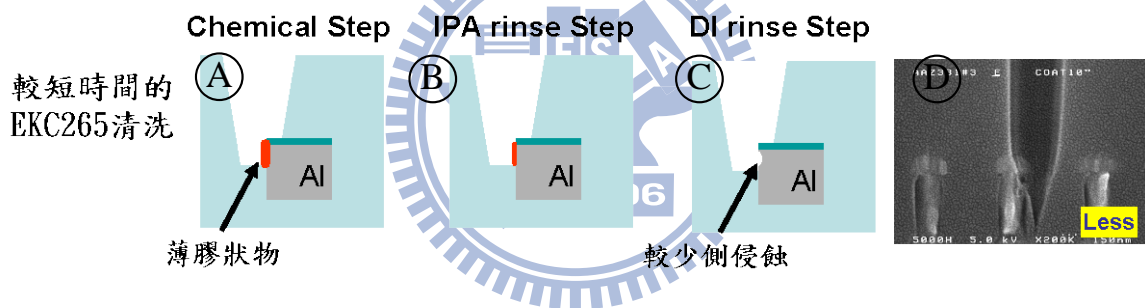


圖 4.23 通道連接金屬較短時間的 EKC265 清洗鋁銅側蝕示意圖。

在減少 IPA 清洗時間的如圖 4.24 B 會較圖 4.23 B 留下較厚的膠狀物因為異丙醇清洗時間原始條件較少如圖 4.23 B，進而其殘留較厚的膠狀物並造成嚴重腐蝕鋁金屬如圖 4.24 C 和 D。

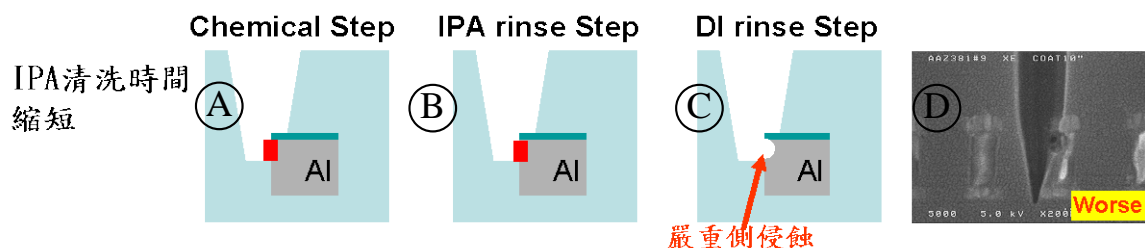


圖 4.24 通道連接金屬 IPA 清洗時間縮短鋁銅側蝕示意圖。

增加 IPA 清洗時間圖 4.25 B 並不能完全將膠狀物質移除而且還是會腐蝕鋁金屬如橫切面圖 4.25 D-4.26 D 比較結果是相近的。

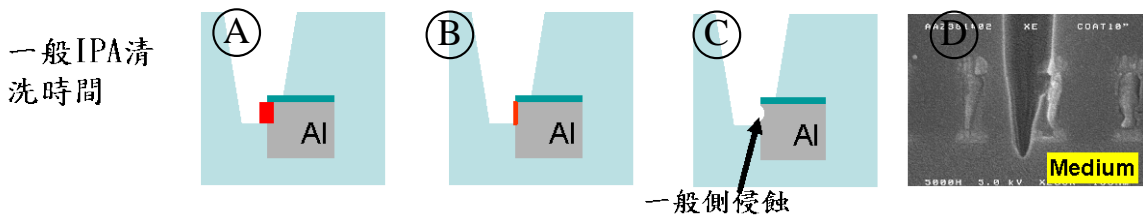


圖 4.25 通道連接金屬一般 IPA 清洗時間鋁銅側蝕示意圖。

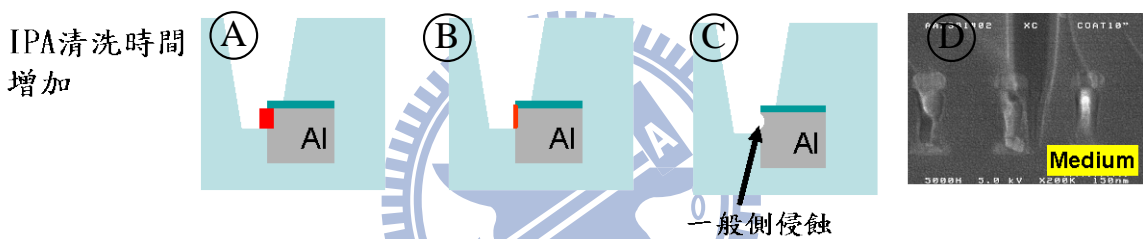


圖 4.26 通道連接金屬 IPA 清洗時間增加鋁銅側蝕示意圖。

4.2.3.1 反應模式討論

由反應模式結果可以知道目前的清洗濕式製程中除了減少 EKC265 清洗時間外其他製程條件並未能見到改善成效，所以為了改善濕式清洗所造成的鋁銅金屬流失狀況，但是又為了保障聚合物能完全去除所以在目前看到較好的條件 15 分鐘增加 3 分鐘，目前先將清洗時間減少至 18 分鐘來減低濕式清洗所造成的金屬連線損害。

第五章 結論與未來工作

利用濕式清洗(EKC265 HDA base)：

鋁金屬的側向蝕刻在去離子水潔淨時會與 HDA 反應，產生明礬膠狀物質，Al/Al₂O₃/HDA 膠狀物質會在 HDA 清洗時反應產生並附著於鋁金屬表面，而 IPA 清洗時並無法完全去除其殘留物，到了去離子水清洗時，會與水反應生成明礬物質，進而腐蝕鋁金屬。

濕式清洗改善方法：減少 HDA 清洗時間，可以減少明礬膠狀物生成，並減少側向蝕刻發生。減少 IPA 清洗時間，會產生較厚的膠狀物質附著於鋁金屬表面，增加 IPA 清洗時間與一般清洗時間(EKC265 26 分鐘)有相同側向蝕刻結果，因為 IPA 清洗並不能完全將膠狀物質清除。由電性結果可以得知：減少濕式清洗時間由 26 分鐘減少至 18 分鐘可以獲得較佳的電性結果，但是濕式清洗最主要目的是去除在鋁銅金屬的阻障層表面及通道內的聚合物物質的殘留物，所以尋找出適當的清洗條件以及減少鋁銅側蝕狀況需要利用不同的清洗製程方式、步驟來尋找最佳的條件。SEM 結果表現出低於 18 分鐘的條件無法完全清除鋁銅金屬通道阻障層表面的聚合物，而且鋁銅金屬側蝕狀況也並未改善。而高於 18 分鐘至 26 分鐘皆可將聚合物清除乾淨，而且其鋁銅金屬側蝕狀況也相近，所以我們發現最佳清洗條件落在 18 分鐘為最洽當。改變不同的清洗製程方式由 SEM 結果得知並未能改善鋁銅側蝕的狀況，甚至有讓情況惡化的現象，所以 EKC 清洗時間減少至 18 分鐘並維持原來清洗的條件為目前所見最佳狀況。

其他化學品的評估結果：由 TMAH/H₂O₂ 不同比例及製程時間在燒杯內實驗結果藉由 SEM 圖片得知並未能有效的去除聚合物而且對於

鋁銅側蝕狀況未能改善，所以此化學品是不適用於此製程。DSP⁺ 的條件也是未能有效去除聚合物而且對於鋁銅側蝕狀況更加嚴重因為氟化物與鋁會結合成氟化鋁的關係，所以此化學品也是不適用於此製程。

而乾式蝕刻適量蝕刻可以停在 Ti/TiN 上而獲得較佳的電阻值，但是因為會造成晶圓中間與邊緣區域蝕刻均勻度有差異，故過度蝕刻還是有其必要性。

從實驗結果得知，要在通道及金屬連線上避免鋁金屬流失要控制濕式清洗時間，要能清除掉剩餘光阻及聚合物，但又不能傷害到鋁金屬。從濕式清洗觀點選用其他具有更好的鋁與介電層選擇比，以獲得更好的清洗能力，並避免鋁金屬腐蝕流失為主要課題。此一製程除了濕式清洗減少時間可以得到改善外，若由一開始黃光曝光能有效的控制曝光偏移的能力則鋁銅金屬側蝕狀況可以避免，然而在製程量化後曝光機器要能一直維持住曝光能力及條件是黃光製程技術的挑戰。蝕刻製程一般皆會使用過度蝕刻的方式來控制並保證晶圓各區域蝕刻區域皆可蝕刻出所需要的形狀，雖然蝕刻停在鋁銅金屬之上可以避免鋁銅金屬被側蝕的狀況，但是若未能將通道打開至鋁銅金屬上後續鋁銅金屬填入通道時將不會被導通，而剛好停在鋁銅金屬上卻有可能只有部分區域會被導通，所以過度蝕刻在此製程上還是必要的。

參考文獻

- [1] Shim, senior Memory Division, Samsung Electronics, Flash Technology, research sangpil DSN general, 2005.
- [2] N. Andersson, W. Balfour, P. Bernath, B. Lindgren, and R. Ram, Emission spectra of TiH and TiD near 938 nm, The Journal of Chemical Physics, vol. 118, p. 3543, 2003.
- [3] E. Britannica, Encyclopadia Britannica Premium Service, U of Balamand Libraries, vol. 28, 2006.
- [4] A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. Amirkhanova, V. Stolyarov, R. Valiev, X. Liao, Y. Zhao, Y. Jiang, H. Xu, and T. Lowe, Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti, Scripta Materialia, vol. 51, p. 225, 2004.
- [5] R. Krebs, The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide: Greenwood Pub Group, 2006.
- [6] Matthew J. Donachie, Jr. TITANIUM: A Technical Guide · Metals Park, OH : ASM International · p.11 · ISBN 0871703092. 1988.
- [7] Barksdale, Jelks, Titanium, Clifford A. Hampel (editor) : The Encyclopedia of the Chemical Elements · New York : Reinhold Book Corporation · p. 732 · LCCN 68-29938. 1968.
- [8] P. Lagasse, L. Goldman, A. Hobson, and S. Norton, The Columbia Encyclopedia, Columbia University Press, 2000.
- [9] K. Barbalace, Periodic table of elements, Environmental Chemistry, 1995.
- [10] Encyclopedia Britannica, Titanium, Chicago, 2007.
- [11] A. Stwertka, A Guide to the Elements, Oxford University Press, USA, 2002.
- [12] M. Donachie, Titanium: a technical guide, Asm Intl, 2000.
- [13] Barksdale, Jelks, Titanium , Clifford A. Hampel (editor) : The Encyclopedia of the Chemical Elements, New York : Reinhold Book Corporation · p. 734, 1968.
- [14] S. Sikka, Y. Vohra, and R. Chidambaram, Omega phase in materials, Name: Prog. Mater. Sci, 27 : p. 245, 1982.

- [15] N. Casillas, S. Charlebois, W. Smyrl, H. White, and U. U. S. L. C. D. O. CHEMISTRY, Pitting corrosion of titanium, p. 42. 1994.
- [16] I. Puigdomenech, Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software, KTH Royal Institute of Technology, SE-100, vol. 44.
- [17] Emsley, John, Titanium, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements · Oxford, England, UK : Oxford University Press , p. 457 · ISBN 0198503407, 2001.
- [18] P. Tanev, M. Chibwe, and T. Pinnavaia, Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds, 1994.
- [19] S. Cordellier, B. Didiot, and M. Saint-Upery, The geopolitical and historical dictionary of the 20th century: The Discovery, 2005.
- [20] Matthew J. Donachie, Jr. TITANIUM: A Technical Guide · Metals Park, OH : ASM International , Chapter 4 · ISBN 0871703092, 1988.
- [21] Barksdale, Jelks, Titanium , Clifford A. Hampel (editor) : The Encyclopedia of the Chemical Elements, New York : Reinhold Book Corporation , 733 · LCCN 68-29938, 1968.
- [22] Chen, G., D. Fray, et al. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, Nature 407(6802): p. 361, 2000.
- [23] Hong Xia 著，羅正忠，張鼎 張譯，半導體技術導論 (Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology), 2001.
- [24] 陳學禮¹、施明昌²、謝境峰²，¹國家毫微米元件實驗室、²國立高雄大學電機系，利用多層底部抗反射層解決ArF微影術之光阻受鹼性污染問題，毫微米通訊，第八卷第四期，2002.
- [25] M. Ohring, The materials science of thin films: deposition and structure, Academic Pr, 2002.
- [26] Svenningsen, G. Corrosion of Aluminium Alloys, Department of Materials Technology, Norway, 2002.
- [27] Vargel, C. Corrosion of aluminum, Elsevier Science Ltd,

2004.

- [28] Baboian, R. Corrosion tests and standards, application and interpretation, Astm Intl, 2005.
- [29] S. Mizota, M. Teruomi, K. Yokomizo, and T. Masaki, Substrate cleaning method, US Patents, US007678199B2, Sep 6, 2006.
- [30] Technical Information Department, SEZ SP4300 Single Process Introduction, SEZ AG, August, 2002.
- [31] T. Nakashima and N. Kimizuka, Interfacial synthesis of hollow TiO₂ microspheres in ionic liquids, J. Am. Chem. Soc, vol. 125, p. 6386, 2003.
- [32] J. Lin, A. Verma, J. Kim, S. Ko, W. Wu, F. Ren, S. Jang, and S. Pearton, Microwave Wireless Power Transmission–A System Perspective, State of the Art Program on Compound Semiconductors 45 (SOTAPOCS 45) and Wide Bandgap Semiconductor Materials and Devices 7, p. 127, 2006.
- [33] Y. Iwasaki and T. Hiramatsu, Capacitance measurement system, US Patents, US4093915, 2003.
- [34] I. Kerssens-van Drongelen and A. Cooke, Design principles for the development of measurement systems for research and development processes, R&D Management, vol. 27, p. 345, 1997.
- [35] N. Izumi, H. Ozaki, Y. Nakagawa, N. Kasai, and T. Arikado, Evaluation of transistor property variations within chips on 300-mm wafers using a new MOSFET array test structure, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol. 17, 2004.
- [36] W. Chen and P. Molian, Dual-beam laser welding of ultra-thin AA 5052-H19 aluminum, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 39, p. 889, 2008.
- [37] S. Tester, Adapting Agilent 4070 series to Open/Short Measurement of “Yield Test Chip” for Quick Yield Ramp up, Agilent Technologies Inc. 5988-9870EN Printed in U. S. A September 5, 2003. _
- [38] L. Yi, W. Zhang, J. Wu, and D. Mao, Comparison of metal

- organic chemical vapour deposition TiN thin films with different process cycles, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 21, p. 250, 2006.
- [39] G. Sugar, K. Miller, and J. Baek, System and method for real-time spectrum analysis in a communication device, US Patents, US0198304 A1 2002.
- [40] F. Caignet, S. Delmas-Bendhia, and E. Sicard, The challenge of signal integrity in deep-submicrometer CMOS technology, *Proceedings of the IEEE*, vol. 89, p. 556, 2001.
- [41] J. Chu, Stripper pretreatment, US Patents, US0051318 A1, 2001.
- [42] 紀國鐘、蘇炎坤教授主編，潘扶民教授編著，光電半導體技術手冊，第四章：材料檢測技術 p. 75，2002。
- [43] 潘扶民，中國材料科學學會，材料分析第十二章，1998。
- [44] 陳力俊、張立、梁鉅銘、林文台、揚哲人、鄭晃忠，材料電子顯微鏡，國科會精密儀器中心，1994。
- [45] C. Chen, P. Yu, M. Lee, C. Wu, and H. Matsuo, Borderless via Clean Study for Minimizing Al-Cu Loss in 58nm Flash Devices, Diffusion and defect data. Solid state data. Part B, Solid state phenomena, vol. 145, p. 357, 2009.

自傳

學生生長在清水鎮鄉村地方，個性純樸，有兩位兄長及兩位姐姐共五人，個人排行老么。早年因父親為勞工階級所以家人皆以勤儉持家，現今兄姐皆已成家分居各處，但每週末常有家庭聚會，自國中畢業後獨自居住外面居多，故個性較獨立，生性活潑喜與人交往，為人誠懇、做事細心負責、善溝通及團隊合作、喜廣結善緣、樂於接受挑戰及壓力。就學時就多方面參與學校校隊活動曾在高中擔任拳擊社社長及隊長一職，負責隊務工作及帶隊參加各項比賽曾獲全國比賽的名次，專科更參與指導教授的高分子聚合物的專題研究，一直以來都保持一份學習的熱忱，在學校因為興趣跟同學學習很多電腦方面的知識和運用，當時對dos系統很熟悉也學會硬體維護和排版系統使用，因家庭經濟情況故退伍後即投入社會工作。

學生在力晶在模組技術中心溼蝕刻技術組從事70nm, 50nm, 和40nm Flash模組技術研發，主要負責專案工程，包含蝕刻技術與清潔技術。這份工作讓我了解到各部門及同仁之間的溝通及團結是非常重要的，一個溝通不當都會讓公司及同仁受到不少的損失。在力晶期間最令我驕傲的事是2008年4月我代表我們部門去美國德州參加研討會並在研討會中上台發表論文，對未來的生涯規劃方面，目前我最渴望的就是接受更大的挑戰，獲得更多元化的實務經驗，因為如果沒有實際的去嘗試、真的放手去做，將永遠都只是在紙上談兵，不了解市場真正需要的東西。

期待在學業完成後期盼與許多優秀的同學共創更好的未來。