國立交通大學

工學院產業安全與防災學程

碩士論文



The study of PFC reduction by replacing C_3F_8 substitute with SF_6 for Tungsten etch back process

> 研究生:周主安 指導教授:張 翼 教授

中華民國九十六年六月

鎢金屬蝕刻製程中以 C_3F_8 取代 SF_6 達到PFC減量之研究

The study of PFC reduction by replacing C_3F_8 substitute with SF_6 for Tungsten etch back process

研 究 生:周主安	Student : Chu-An Chou
指导教授:张 翼	Advisor : Edward Chang



Submitted to Degree Program of Industrial Safety and Risk Management

College of Engineering National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master

in

Industrial Safety and Risk Management

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十六 年 六 月

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校<u>工學院產業安全與防災</u>學程碩士班 <u>周主安</u>君 所提論文:

鵭金屬蝕刻製程中以 C3F8 取代 SF6 達到 PFC 減量之研究

<u>The study of PFC reduction by replacing C_3F_8 substitute with SF_6 for</u> Tungsten etch back process

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員:



18

學生:周主安

指導教授:張 翼

國立交通大學工學院產業安全與防災學程碩士班

摘 要

1980年代,科學界提出溫室氣體可能造成全球性暖化以及氣候變化的可能性,使得 全球暖化(Global Warming)現象議題逐漸受到重視全,隨著半導體工業的蓬勃發展,晶 圓廠如雨後春筍紛紛在世界各地建立,生產晶圓的工廠雖然其產值相當吸引人但是其爲 環境、健康、資源的耗用等層面所帶來的衝擊更大!但關於導致全球暖化現象的主因之 一的全氟碳化物排放問題,實務上的改善大多止於消極的尾氣處裡工程上,對於製程替 代物品之實務研究幾乎沒有。

現今全球仍保有相當數量的六吋晶圓製造廠以 0.35~0.5 毫米的製程,進行生產消費性積體電路這類需求,而製程當中的鎬金屬蝕刻(Tungsten Etch back)中所使用的 PFC 管制氣體 SF₆的使用量是佔蝕刻製程的 68%,因此,希望能藉由製程替代物品取代的方式選擇以製程反應後全氟碳化物產出較低的 C₃F₈ 氣體來取代現行製程中所使用的 SF₆ 氟體來進行研究實驗期能達成全氟碳化物排放的目的。

本研究將著重於如何以 C₃F₈ 氟 體來取代現行製程中所使用的 SF₆ 氣體,並且維持現 有產品線上所有 0.35~0.5 毫米製程產品品質變異能控制在小於 5 個百分比之內為目 標,因此在成效的探討上將著重在以 C₃F₈ 氣體取代後的製程配方是否符合量產的要求 及取代過程中所發現在製程上相關副作用、克服方法為主。研究中選定幾個製程之關 鍵參數作為實驗參數:反應壓力(Pressure)、射頻功率(RF Power)、C₃F₈/O₂ 反應氣體比例 等,透過實驗設計法(DOE)找出影響製程的因素,並根據實驗結果探討出最佳的製程程 式。

本研究在第一階段的實驗中發現:(1)反應壓力及 RF Power 與鎢金屬的蝕刻率有正 相關,在3個水準的實驗中設定值愈大蝕刻率愈高,是為影響鎢金屬蝕刻率的主要因子; (2)反應壓力與鎢金屬的蝕刻均勻度有逆相關,在3個水準的實驗中設定值愈大蝕刻均勻 度愈差;(3)反應氣體中 C_3F_8/O_2 比值與鎢金屬的蝕刻均勻度有正相關,在3個水準的 實驗中設定比值愈大時其均勻度愈佳,是為影響鎢金屬蝕刻均勻度的主要因子。 第二 階段的實驗透過反應氣體中 C_3F_8/O_2 比值做更精確的驗證,得到的結論為:(1)當 C_3F_8/O_2 比值在 0.5~0.56 的範圍時,製程獲得良好的蝕刻均勻度 2.3%~2.9%;(2)當 C_3F_8 / O_2 比值在 0.38~0.44 的範圍時,製程獲得良好的蝕刻率表現 4300 Å/min~4400 Å/min。

根據上述研究之結論,最後獲得之最佳化的鎢金屬蝕刻製程條件,以產品實際生產 並通過 SEM 切片觀察、電性測試分析及良率檢視,最後投入量產兩年後證實是可應用 於現今.35~0.5 毫米產品線之鎢金屬蝕刻製程上的。

The study of PFC reduction by replacing C_3F_8 substitute with SF_6 for Tungsten etch back process

student : Chu-An Chou

Advisors : Dr. Edward Chang

Degree Program of Industrial Safety and Risk Management College of Engineering National Chiao Tung University

ABSTRACT

In 1980s, scientists proposed that the green house gases could cause global warming and climate change. The global warming phenomena have then attracted more attentions. Due to the booming of the semiconductor industry, wafer fabs were built like bamboos shooting after a spring rain. With the output value of wafer fabs increasing, the impact it brings to the environment and health is even bigger and the resource it consumes is even more. One of the major causes of global warming is the perfluorocarbons emission. However, most of the improvement actions are only passively on gas exhaust treatment engineering. Almost no research was done on process materials replacement.

Nowadays, there are still a lot of 6 inches fabs using $0.35 \sim 0.5 \ \mu\text{m}$ process to produce consumer integrated circuit products. While it is necessary to controlled the PFC gas, SF₆ usage amount in Tungsten Etch back process adds up to 68% of the PFC gases usage in the etch process. Therefore, the research is aimed at replacing the SF₆ gas now used in the process with the C₃F₈ gas which produce less perfluorocarbons for the productive to reduce the perfluorocarbons emission.

This research emphasizes on the use of the C3F8 gas to replace the SF6 gas currently used in the process, and still maintain product quality deviation within 5% for all the 0.35~0.5 μ m products. Therefore, the target is on if the replacement gas, C₃F₈, meets mass production requirements with no side effects. In the study, several key process parameters were chosen as the experimental parameters, such as the reaction pressure, RF power, and C₃F₈/O₂ reaction gas ratio. Through DOE (design of experiment) to find out the factors that affect the process, while also look for optima process recipe based on the experimental results.

In the first stage of the experiment, it is found that (1) the reaction pressure and RF power is positively correlated with the etching rate of Tungsten . In the 3 leveling experiments,

the higher the set value is, the higher the etching rate will be. They are the major factors that affect the etching rate. (2) The reaction pressure is negatively correlated to the etching uniformity of Tungsten. In the 3 leveling experiments, the higher the set value is, the worse the etching uniformity. (3) The reaction gas C_3F_8/O_2 ratio is positively correlated to etching uniformity of Tungsten. In the 3 leveling experiments, the higher the set value is, the better the uniformity. It is the major factor that affects the etching uniformity. In the second stage experiment, the optimum reaction gas C_3F_8/O_2 ratio was investigated, the conclusions are , (1) When C_3F_8/O_2 ratio is between 0.5~0.56, the good etching uniformity is achieved and the uniformity is between 2.3%~2.9%, (2) While the C_3F_8/O_2 ratio is between 0.38~0.44, the good etching rate is achieved as the rate is 4300 Å/min ~ 4400 Å/min.

According to the research conclusions above and by the optimized tungsten etching process conditions obtained attained, the products were manufactured based on there conditions and has passed the SEM slicing inspection, electric property test and analysis, and yield evaluation. Finally, the process was put into production and proved to be applicable to 0.35~0.5µm product line tungsten metal etch process.



誌 謝

首先,感謝交大提供這樣的學程讓我能在離開學校多年之後又可藉著這 樣的機會讓自己充電,在修習這個學位的過程中感謝系所各個老師嚴格卻 又懂得體諒在職生的辛苦傾囊相授使我獲益良多,這篇論文的完成特別感 謝我的指導教授張翼博士,在論文研究的悉心指導,及三年來在求學及工 作上問題的教導與鼓勵,另外,在技術上也特別感謝華邦電子的謝明富先 生,在研究的過程中的協助使得研究能順利成功的完成。

其次,要感謝我的同學李雅鈴小姐,要不是3年前她極力的鼓催我考研 究所並在報名前最後一刻神奇的幫我取得相關文件使得順利完成報名,我 也不會有今日這般的成就,真是我走上這條求學路上的貴人!

最後,更要感謝我的妻子與父母,在我求學過程中照顧這個家庭使我無後顧之憂,特別也將能從交大研究所畢業的這份榮耀獻給我的父母,他們 一直期望他們的孩子能從優秀的學府取得碩士學位。



中文	摘要	i
英文	· 摘要	
計	謝	 iv
日	録	<u></u> V
□ 表 F	→ → → → → → → → → → → → → → → → → → →	
い 目 日 日	∃ 錄	
		······································

第一章緒 論	
1.2 研究動機	1
1.3 研究目的	2
第二章 研究內容與文獻回顧	
2.1 溫室效應氣體	4
2.2 PFC 排放控制技術探討	7
2.2.1 PFC 排放量評估指標 / 計算方式概論	7
2.2.2 全球 PFC 減量目標	8
2.3 半導體製程 PFC 排放減量策略	10
2.3.1 台灣半導體產業協會(TSIA)減量活動	11
2.3.2 半導體製程 PFC 排放來源與處理技術	13
2.3.3 蝕刻工程 PFC 排放來源之探討	14
2.3.4 替代性化學品(C3F8)之探討	15
第三章 Tungsten Plug (W-Plug) 製程簡介	
3.1 W-Plug 製程目的	
3.1 W-Plug 製程目的 3.2 製程步驟	
 3.1 W-Plug 製程目的 3.2 製程步驟	
 3.1 W-Plug 製程目的	
 3.1 W-Plug 製程目的	
3.1 W-Plug 製程目的	
3.1 W-Plug 製程目的	
 3.1 W-Plug 製程目的	
3.1 W-Plug 製程目的	

	4.1.2 厚度的量測	28
4.2	實驗參數選定	
	4.2.1 反應壓力	
	4.2.2 射頻功率 (RF Power)	29
	4.2.3 氣體的組成	29
	4.2.3 電極溫度	30
4.3	實驗配置	30
4.4	實驗結果與討論	35
4.5	最佳化製程選定	
第五章	研究結果之探討	45
5.1	SEM cross section、WAT 電性及 CP Yield 之表現	45
	5.1.1 SEM cross section 表現	45
	5.1.2 WAT (Wafer Acceptance Test) 電性表現	48
	5.1.3 CP (Chip Probe) Yield 表現	52
5.2	鎢沉澱物(Tungsten Precipitate) 析出及解決對策	53
	5.2.1 鎢沉澱物(Tungsten Precipitate)的產生	53
	5.2.2 鵭沉澱物析出解決對策	54
第六章	研究成效之展現	57
6.1	MMTC/PFC 減量成果	57
6.2	新程式對於成本影響之概估	58
參考文麟	默	60
	Thomas and the second	

表目錄

表 1. Tier 2C 方法之定義值	
表 2. 聯合國 IPCC 公告新的 GWP 值(2001 年)	
表 3. 增減幅度表	9
表 4. 各種取代氣體的取代效益	
表 5. L9 直交表配置	
表 6.4 參數 3 水準之實驗組合	
表 7. 程式設定表	
表 8. 各實驗組蝕刻後之結果	
表 9. 實驗組:	
表 10. C ₃ F ₈ / O ₂ 比值實驗設定表	
表 11. C ₃ F ₈ / O ₂ 比值實驗程式	
表 12. 鎢金屬蝕刻結果	
表 13. 氮化鈦蝕刻結果	
表 14. 完整的鎢金屬蝕刻程式	
表 15. 以完整的鎢金屬蝕刻程式之蝕刻結果	
表 16. 篩選後之實驗結果	
表 17. 最佳化的鎢金屬蝕刻製程條件程式	
表 18. 接觸窗阻値之量化表	
表 19. 第一層金屬橋接值之量化表	
表 20. 使用 C3F8 配方與使用 SF6 配方的產品良率比較表	
表 21. 鵭沉澱物析出時間比較表	
表 22. 新舊程式每片生產成本比較	

圕	1. 全球 1990~2002 年間 CO2 排放趨勢	6
圕	2. 台灣 1990 年~2003 年間 CO2 排放趨勢	6
啚	3. TSIA PFC 排放減量趨勢	. 12
啚	4. TTLA PFC 排放減量 roadmap	. 12
啚	5. TSIA 2003 各種 PFC 的排放比例:	. 13
啚	6. TTLA 的各種 PFC gas 的排放比例:	. 13
圕	7. 蝕刻製程 SF6 使用權重	. 15
圕	8. MOS 元件透過 W-plug 與金屬層連接	. 17
圕	9. 一個完整的 CMOS 元件	. 18
圕	10. Undoped TEOS	. 19
啚	11. BPSG 覆蓋	. 19
啚	12. SOG Coating	. 20
啚	13. 完成平坦化製程後的元件	. 20
啚	14. 接觸窗製程	. 21
啚	15. 經 Ti / TiN sputter 後的接觸窗	. 21
啚	16. 經 Ti / TiN sputter 後的接觸窗	. 22
啚	17. 鎢金層蝕刻後 W plug 完成	. 22
圕	18. 鎢金屬完成蝕刻後在接觸窗凹陷的程度	. 23
啚	19. 鎢金屬殘留	. 24
啚	20. 不理想的 Key Hole	. 24
啚	21. 理想的 Key Hole	. 25
圕	22. Lam Research Rainbow 4720 蝕刻機	. 26
啚	23. Rainbow 4720 Top View	. 27
啚	24. 晶圓上各量測點位置示意圖	. 28
啚	25. 電漿模式與反應壓力關係曲線	. 28
啚	26. 反應壓力與均勻度關係	. 29
啚	27. Wafer Center / Edge Area	. 34
啚	28.4 個參數及其所屬的3個水準與蝕刻率關係趨勢圖	. 35
啚	29.4 個參數及其所屬的3個水準與均勻度關係趨勢圖	. 35
圕	30. 鎢金屬蝕刻 C3F8 / O2 比值 vs. U% 與 量測點 vs. ER	. 39
圕	31. 氮化鈦蝕刻 C3F8/O2比值 vs. U% 與 量測點 vs. ER	. 40
啚	32. 鎢金屬蝕刻 C ₃ F ₈ / O ₂ 比值 vs. U%	. 42
啚	33. 鎢金屬蝕刻量測點 vs. ER	. 42
啚	34. SEM Top View	. 45
啚	35. 程式第二步驟蝕刻之結果	. 46
圕	36. 程式第二步驟到第三步驟蝕刻之結果	. 46

圖目錄

圖 37.	程式第二步驟到第四步驟蝕刻之結果	. 47
圖 38.	接觸窗阻值量測示意	. 48
圖 39.	第一層金屬橋接值量測示意	. 49
圖 40.	產品接觸窗阻值表現	. 49
圖 41.	產品第一層金屬橋接值表現	. 51
圖 42.	使用 C3F8 配方與使用 SF6 配方的產品良率	. 52
圖 43.	分布在接觸窗孔洞的不明瑕疵	. 53
圖 44.	接觸窗孔洞不明瑕疵的電子束圖譜	. 54
圖 45.	靜置時間實驗的觀察結果	. 56
圖 46.	SF ₆ 每年使用量與 MMTEC 每年累計狀況	. 57



第一章緒 論

1.1 前言

臭氧層距地表上方約 10~50 公里,可阻擋對人體有害的紫外線, 尤其是所謂 UV-B 幅射。如果大氣層中之臭氧含量減少,UV-B 幅射量 將增加,將增加皮膚癌的機會、抑制免疫系統、使視力惡化以及加速塑 化材質的劣化。

1928年人類發明氟氯碳化物(Chlorofluorocarbons, CFCs),主要 用於煙霧劑、泡沫劑、冷凍劑、空氣調節劑、溶劑以及滅火劑等,由於 其化性安定,所以其分子要上升到平流層才會分解,此時其中所含的氣 原子會被釋出,而破壞臭氧,使臭氧層越趨稀薄。因此,CFCs 為全球 臭氧層保護機構、團體等所關切之化合物;而氟原子和碳、氮、硫的分 子鍵則有很強的紅外光吸收能力,這使得PFC(perfluorinated compounds, 全氟化物)成為全求溫室效應之管制氣體。

半導體廠的 PFC 排放控制設備採購時考量幾個因素,包括對晶圓 良率的影響、設備可靠性,設置操作成本等。而 PFC 的排放控制方法 除了提升製程中 PFC 利用率外和處理削減外,還可利用替代化學物、 回收再利用等方法,雖然處理削減方法並非最佳選擇,但卻是目前最成 熟有效的方法。SEMATECH、EECA、KSIA 及 EIAJ 等機構也都把處理 削減列為 PFC 排放控制最優先商業運轉技術(1997~2003 年),其次是 回收再利用(1999~2003 年),然後是機台乾式清洗製程替代化學物質 的開發(2003~2007 年),最後才是蝕刻製程化學物替代(2006~2011 年)。

1.2 研究動機

隨著半導體工業的蓬勃發展,晶圓廠如雨後春筍紛紛在世界各地建 立,製程技術的進步與產能的提升,不僅帶來經濟的刺激也位人類生活 大大的提升,然而生產晶圓的工程雖然其產值相當吸引人但是其爲環 境、健康、資源的耗用等層面所帶來的衝擊更大!

由於晶圓的生產過程多使用具有相當毒性之特殊氣體或化學物

1

質,所產生之製程副產品(by product)也通常維持一定程度對人身與環境 在健康、安全等方面相當大的危害,又其生產工具在物理危害方面也因 製程當中的需要,運作在高功率、高壓、低壓、高溫及機械動能等一些 特別的條件下,陸陸續續隨著工廠膨脹的越快但相關安全問題也跟著越 來越多,從人員的傷亡到工廠火災、特氣大量洩漏等事件層出不窮造成 人力財力之損失漸漸受到業主之重視,因而在安全防災的改善意識日漸 抬頭。

早期產界與學界對產業之風險、安全及防災的改善多著重在立即性 或短中期在工廠及人員傷害損失的預防改善,2000年以後才漸漸有人 意識到環境的衝擊面其實才是業界造成人類最可怕的災害,當京都議定 書通過、"不願意面對的真相"記錄片的揭露之後,全球暖化(Global Warming)的現象更是對世人造成極大的震撼,然而業界對這方面的改 善腳步才剛起步,學界在全氟碳化物對全球暖化的相對研究也多僅止於 造成影響的預估、成長量的調查,實務上對於全氟碳化物排放的改善大 多止於消極的尾氣處裡工程上,對於製程替代物品之實務研究幾乎沒 有,學生服務於六吋晶圓廠蝕刻工程部門,由於公司對環保政策之承諾 在全氟碳化物排放管制議題上有所貢獻,又因非最先進製程工廠成本因 素考量的限制下希望能藉由製程替代物品取代的方式達成目的,因此選 擇先以鎬金屬蝕刻製程中以製程反應後全氟碳化物產出較低的 C₃F₈氣 體來取代現行製程中所使用的 SF₆氣體來進行研究實驗。

1.3 研究目的

本研究將著重於如何以 C₃F₈ 氣體來取代現行製程中所使用的 SF₆ 氣體,並且維持現有產品線上所有 0.35~0.5 毫米製程產品品質變異能 控制在小於 5 個百分比之內為目標,因此在成效的探討上將著重在以 C₃F₈ 氣體取代後的製程配方是否符合量產的要求及取代過程中所發現 在製程上相關副作用、克服方法為主,期能夠藉由此研究所提供之實務 製程經驗,供日後業界在鎢金屬蝕刻製程中取代性氣體技術方面做參 考。

至於使用與排放的減量,由於工廠產能需求及經費上不允許之故, 將只以新配方上線後,學生所服務的六吋晶圓廠在 SF6氣體領用量的變 化及以温室效應氣體的國際標準中所依照之 "PFC 排放量評估指標 / 計算方式"概略的展現,而不以實際尾氣測量、計算的方式來展現。



第二章 研究內容與文獻回顧

2.1 溫室效應氣體

太陽輻射以短波輻射的方式將能量傳至地球,經大氣吸收、地表及 大氣反射後約49%為地表所吸收,此能量經地表土壤、水體、植物等 吸收後的能量再以長波輻射方式釋出,一部分被對流層水氣及二氧化碳 吸收,一部分在平流層被甲烷(CH₄)、氧化亞氮(N₂O)、氟氯碳化 物(CFCs)等所吸收,其餘則逸入太空,如此維持地球溫度平衡。

大氣中吸收長波輻射能量及產生溫室效應的氣體,稱為溫室氣體。 溫室氣體吸收長波輻射能量使地球溫度保持在生物容易生存的條件,這 效應稱為溫室效應。目前地球溫度提高的原因,可能是大氣層中溫室氣 體不斷增加,以致於破壞地球溫室效應原有狀態所導致。

大氣中重要的溫室氣體種類包括:二氧化碳、氧化亞氮(N₂O)、甲烷(CH₄)、氫氟氯碳化物類(CFCs, HFCs, HCFCs)、全氟碳化物(PFCs)及六氟化硫(SF₆)等,二氧化碳主要來自於石油、煤等石化燃料的使用; 甲烷及氧化亞氮主要來自於農業活動及肥料的使用;氟氯碳化物主要來 自於工業製品(如冷媒);全氟化物主要來自於煉鋁及半導體光電業清洗 用之氣體。

工業革命以來,由於人類大量使用化石燃料、濫伐森林、使用含氯、 氟的碳化物及熱絡的農工活動等,造成二氧化碳、甲烷、氧化亞氮、氟 氯碳化物、六氟化硫(SF₆)、全氟碳化物(PFCs)、氫氟碳化物(HFCs) 等溫室氣體(Greenhouse Gas, GHG)大幅增加。根據 2001 年氣候變遷 政府間專家委員會(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 所公布第三次評估報告指出,自 18 世紀中葉至今,大氣中二氧化碳濃 度已經提高 31%。根據研究,2000 年代全球每年大約排放二氧化碳 23,910 百萬噸二氧化碳當量(以下簡稱百萬噸)排放至大氣中,甲烷排 放量約 5,951 百萬噸,氧化亞氮排放量約 3,406 百萬噸,PFCs 為 97.5 百萬噸、SF₆約 48.8 百萬噸、HFCs 約為 228 百萬噸。

從 1750 年工業革命開始前至 2000 年,全部溫室氣體所造成的輻射 效應(Radiative Forcing,即可使大氣溫度上升之能力) 增加約為

4

2.43W/m2,其中1.46W/m2來自二氧化碳,0.48W/m2來自甲烷,
0.34W/m2來自氟氯碳化物,0.15W/m2來自氧化亞氮。

到了20世紀大氣溫度已上升攝氏 0.5 度,根據氣候變化政府間專 家委員會(IPCC) 2001 年評估報告,至 2100 年氣溫可能再上升 1.4 至 5.8 度。過去一千年來不曾出現這種快速升溫的情況,而這結果將導 致海平面將上升 9 至 88 公分。屆時全球氣候與生態環境將產生重大變 化,如海平面上升,淹沒陸地、全球氣候變遷,暴雨或乾旱。土地沙漠 化,生態環境改變,將對人類棲息地區、觀光旅遊業、漁業、農業及濕 地造成影響。氣候變遷引起之災害所造成經濟損失正在快速成長。從 1950 年代每年損失約 40 億美元大幅提昇至 1990 年代每年 400 億美元。 而保險業之衝擊亦從 1950 年代的輕微且不顯著攀升到 1990 年代的每年 約 92 億美元。初步估計在 1985 年至 1999 年之間,由於氣候異常所造 成之經濟與保險損失已經達到近 7070 億美元。

近年來溫室效應對全球氣候變遷的影響已不容忽視,國際間更致力 於相關之研究,為減緩全球氣候變遷所造成之環境衝擊,《聯合國氣候 變化綱要公約》(United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC)於 1994 年 3 月 21 日開始生效,為國際社會因應全球氣候變 化確立了基本架構。UNFCCC 第三次締約國大會(COP-3)在 1997 年 12 月 11 日,正式通過了京都議定書(Kyoto Protocol)。歷經 8 年京都議定 書已於 2005 年 2 月 16 日正式生效,主要規範 38 個工業化已開發國家 溫室氣體排放之量化限制,訂定了減緩氣候變化的實質目標,但如何把 這目標轉為現實,公平、有效且各國都能接受的行動綱要,則是國際社 會所共同面對的挑戰。

依據國際能源總署(International Energy Agency, IEA, 2004)對最近 十三年(1990~2002)來全球二氧化碳排放的估算結果,如圖1所示,二 氧化碳總排放量正穩定成長中,由1990年的20,711百萬頓CO₂,成長 至2002年的24,101百萬頓CO₂,累計成長率16.4%,平均每年約成長 1.26%。我國的溫室氣體排放量,由1990年的121,088千公頓二氧化碳 當量,增加至2003年的255,985千公頓二氧化碳當量,共增加了約1.2 倍,總排放量有持續上升的趨勢,如圖2所示。

5

單位:百萬頓 CO2



註: "附件一" 是只 IEA 報告文裡的附件, 非本文之附件



單位:千公頓 CO2



圖 2. 台灣 1990 年~2003 年間 CO2 排放趨勢

我國二氧化碳排放量遠高於其他溫室氣體,1990~2000年間持續 上升,是主要需採取管制的溫室氣體。除 PFCs(可能將成為世界第一 大排放國)與SF₆有上升趨勢外,其餘溫室氣體(CH₄、N₂O、HFCs)均已 逐年減少。

我國雖不是京都議定書之締約國,無法參與公約與議定書之談 判,但基於善盡地球村一份子的責任,不論是政府或產業間,均應積極 進行溫室氣體減量。

台灣電子產業身處全球重要生產與供應鏈中,在溫室氣體排放減 量國際趨勢及企業責任的驅使下,企業更應及早因應,了解自身溫室氣 體排放情形,建全溫室氣體盤查資料庫,以做為減量依據,並進一步進 行減量工作。

2.2 PFC 排放控制技術探討

2.2.1 PFC 排放量評估指標 / 計算方式概論

在溫室效應氣體的國際標準中,尚在制定中之 ISO 14064 草案 標準,針對溫室氣體之盤查、確認、登錄、查證及驗證做了規定,以 確認資料之公正性及有效性。聯合國氣候變化綱要公約也要求各國提 報溫室氣體盤查清冊。

溫室氣體盤查就是在界定盤查邊界後,從製造過程包括原料使 用、能源消耗、運輸等作業活動階段中所可能產生的溫室氣體,在相 關性、一致性、完整性、透明度與精確度等原則下進行溫室氣體排放 源調查,這些原則是為了確保 GHG 盤查結果中所呈現的資訊是公正 且真實的。

目前作為 PFC 排放量之單位為 MMTCE(Million Metric Tons Carbon Equivalent) 即百萬公噸碳當量,其計算公式為:

$$MMTCE = \sum_{i}^{6} \frac{Kgi (12 / 44) (GWP_{100})i}{10^{9}}$$

Kgi: 全氟化物的重量 GWP: 全球暖化潛值

而評估一個工廠 PFC 排放量的方法則是:

h:在氣體鋼瓶中殘餘的 PFC = 0.1
PFCi:已購買的 PFC 數量
PFC'i:於製程機台中所使用的 PFC (= PFCi × Ci)
Ci:在製程機台中 PFC 的利用率 (參考 IPCC 已發表的值)
Bi: PFC 轉化為 CF4 的比率 (參考 IPCC 已發表的值)
Ai:局部洗滌器的 DRE 值 (參考 IPCC 已發表的值)
A'i:局部洗滌器的 CF4之 DRE 值 (參考 IPCC 已發表的值)

表 1. Tier 2C 方法之定義值

定義的參數	CF ₄	CHF ₃	C_2F_6	C_3F_8	C_4F_8	NF ₃	SF ₆	
h	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
Ci	0.2	0.7	0.3	0.6	0.7	0.8	0.5	
ai	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
Bi	0	0.11	0.1	0.2	0	0	0	
GWPi	5700	12000	11900	8600	10000	10800	22200	
GWP of CO	-1 - 2/	= E S	14 1 -					

GWP of CO₂=1

表 2. 聯合國 IPCC 公告新的 GWP 值(2001 年)

	CF ₄	CHF ₃	C_2F_6	C_3F_8	NF ₃	SF ₆	C_4F_8
舊 GWP	6500	11700	9200	7000	8000	23900	8700
新 GWP	5700	12000	11900	8600	10800	22200	10000
增減	-12%	+3%	+29%	+23%	+35%	-7%	+15%

2.2.2 全球 PFC 減量目標

1980年代,科學界提出溫室氣體可能造成全球性暖化以及氣候變 化的可能性,使得這項議題逐漸受到重視。

1992年5月於紐約聯合國總部正式通過聯合國氣候變化綱要公約 (United Nations Framework Convention on Climate Change,

UNFCCC)。1992年6月於巴西里約熱內盧召開地球高峰會期間,公約開放供各國簽署,共有154個國家簽署,

1994年3月21日公約正式生效。締約國會議(Conference of Parties, COP)為公約最高權力機構。聯合國氣候變化綱要公約是少數嚴重影

響人類及環境的國際環保公約之一。其目標主要為防止氣候系統受到 人為干擾,同時使生態系統能夠自然地適應氣候變化、確保糧食生 產,免受威脅。公約原則為成員承擔共同但程度不同的責任、考慮特 別需求或面臨特殊狀況成員之負擔與能力、「有經濟效益」、「最低 成本」的方法來防制氣候變遷,以及成員有權促進永續性經濟發展。

1995年成立柏林授權特設小組,擬於 2000年以後,以議定書或 另一項法律方式來強化成員的減量承諾。

1996年的日內瓦宣言接受 IPCC 第二次評估針對氣候變遷造成環 境衝擊之科學證據,並要求制訂具有法律效力的議定書規範各國溫室 氣體減量責任。

1997年京都會議要求 38 個工業國與歐洲聯盟承諾在 2008 年至 2012年間將溫室氣體排放量降至 1990年水準至少再減少 5%。京都 議定書管制六種溫室氣體,其中 CO₂、CH₄、N₂O 管制基準年為 1990 年,而 HFCs、PFCs 與 SF6 管制基準年為 1995 年。制定跨國減量之 京都機制:共同減量(JI)、清潔發展機制(CDM)及排放交易(ET)。

1990年以後人為活動之植樹造林可作為溫室氣體減量措施。採差 異減量目標,以1990年排放水準為基準,增減幅度如附:

削减 8%	歐盟(15國)及東歐(保加利亞、捷克、羅馬尼亞等國)
削减 7%	美國
削减 7%	日本、加拿大、匈牙利、波蘭
削减 7%	克羅埃西亞
增加 0%	紐西蘭、俄羅斯、烏克蘭
增加 1%	挪威
增加 8%	澳洲
增加 10%	冰島

表 3. 增減幅度表

京都議定書的機制為除了具體規範已開發國家的減量責任外,其決議亦允許國家間透過彈性機制來達成共同減量之目的。

共同減量(JI):允許公約附件一國家間,共同成立減量計畫來達成 減量目的。

允許公約附件一的國家與非附件一國家的政府或民間部門,共同成立

減量計畫來達成減量目的。附件一國家可以獲得減量成效,非附件一 國家可以獲的資金與技術,來促進國家之永續發展。

排放交易:允許議定書附件 B 國家之間,透過交易的方式來達成 減量之目的。

國際碳市場發展趨勢

雖然京都議定書尚待俄羅斯批准即可生效,但其訂定三種京都機制已形成國際碳市場(carbon market),可視為溫室氣體排放減量 (emission reduction)多樣性交易(diverse transaction)之總集合,其市場 交易規模估計為 3.5 至 5 億美元。

其中,1996年至2002年國際碳市場之總交易量達157 MtCO2當量, 然而2002年即約佔了全部的1/3,顯示碳市場正蓬勃成長。

依據溫室氣體交易之仲介商評估,碳的價格在 2008 年之前可能位於 US\$3-5/t CO2 當量,而在京都議定書第一承諾期時(2008-2012

年),可能上漲到 US\$ 5-11/t CO2 當量

2.3 半導體製程 PFC 排放減量策略 5

目前常用的半導體製程 PFC 排放減量技術有採取替代性氣體(如使用 F2 或 C3F8 來取代 C2F6)、使製程最佳化來減少 PFC 的使用量,安裝燃燒式、高溫觸媒來減少 PFC 排放,及將 PFC 回收再利用(技術上可行,惟成本過高)。

以氣體的取代而言,如 AMD 便採取階段性取代的策略,先以 C₃F₈取代 C₂F₆,再以 C₄F₈和 C₄F₈等來取代 C₃F₈以達到 2010 年減量達 1995 年 PFC 排放當量的一半。(Sey-Ping Sun)

下面的表格列出各種取代氣體的取代效益,目前 NF₃ 算是已經成功取代 C₂F₆作為 CVD 的清潔氣體。

氣體	分子式	大氣中的	C/(F+O-H)	沸點	L	Н
		壽命(年)		(°C)		
HFE-227	CFOCHFCF ₃	11	0.4	-9.6	@	@
Hexafluoropropene	$CF_3CF=CF_2$	<10	0.5	-29	&	@
Hexafluoropropylene	CF ₃ CFCF ₂ O	<10	0.5	-27	&	#

表 4. 各種取代氣體的取代效益

Oxide						
Hexafluoroacetone	CF ₃ COCF ₃	<10	0.4	-27	@	#
Tetrafluoroethylene oxide	CF ₂ CF ₂ OCH ₂	<15	1.0	28	Х	#
Hexafluoroisopropanol	(CF ₃) ₂ CHOH	0.5	0.6	58.6	#	%
HFE-216	CF ₃ OCF=CF ₂	短	0.4	-22	@	@
HFE-216(2)	CF ₃ CH ₂ OCHF ₂	短	1.0	45.9	Х	%
HFE245(3)	CHF ₂ OCH ₂ CF ₂ CF ₃	短	0.8	5.6	Х	#
HFE347(1)	CH ₃ OCF ₂ CF ₃	短	1.0	45.9	#	#
HFE245(5)	$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$	短	0.8	50	#	#
HFE236(2)	CHF ₂ OCHFCF ₃	短	0.6	23.3	@	%
L:低密度電漿 H:高密度電漿						
@ :與參考氣體相當	&:效能較低	%:需要額外的氣體				
X:不佳 #:未評估						
資料來源:Yu, (2000) http://www.tsia.org.tw/cnewletter9.htm						

以製程最佳化而言, AP, Steven Rogers 也曾提供 SEC, FAST CLEAN, COMP 1700, COMP 1500, LOW USAGE 等機台達到 PFC 排放 減量的最佳清潔製程的建議條件,其 NF₃ 的減量效果可達到 2%~23%)。

3M 於 2000 年時也曾提出 Novellus Concept 1 及 AMAT P-5000 機台使用 C_3F_8 之製程最佳化條件,相較於使用 CF_4 和 C_2F_6 而言,對 Novellus Concept 1 機台而言, PFC MMTCE 排放減量可達 52%~67%, 當量 PFC 減量可達 24%~34%,清潔效率除 Oxide 膜稍減 1%以外,其 餘的 nitride、USG、BPSG、 oxynitride、TEOS 膜則增加 4%~23%不等, 清潔時間則變化不大,從-5%~5%不等。而 P-5000 機台則對 nitride、 oxide、TEOS 膜有顯著的改善, PFC MMTCE 排放減量可達 64%~83%, 清潔效率增加達 10%~20%,清潔時間減少 3%~17%,當量 PFC 消耗減 量達 49%~76%。

對於 Local scrubber 的選用,在 Method tier 2C 中,為方便計算各種 PFC 排放的 MMTCE 值, IPCC 將燃料燃燒式、電漿式和觸媒裝置 等三種針對 PFC 設計的 local scrubber 的 DRE 值指定為 90%,而其它的 local scrubber(如電熱式)的 DRE 值指定為 0%。

2.3.1 台灣半導體產業協會(TSIA)減量活動

身為 WSC 的一員,為達到 WSC(World Semiconductor Council) 的 PFC 排放減量目標,台灣半導體產業協會(Taiwan Semiconductor Industry Association, TSIA)承諾在 2010 年以前減少其 PFC 的排放當量 至 1998 年的 90%,如圖 3 所示。此處 1998 年的排放當量使用的是 1997 年及 1999 年排放當量的平均值,隨著產業發展,PFC 用量增加,勢必 需要採用各種減量技術才可能達成。目前台灣半導體業 PFC 氣體的使 用仍以 CF4和 C₂F6 占大宗。



而台灣面板業的 TTLA 對 PFC 排放減量的承諾則為 E(2010)of WLICC=0.82MMTCE(百萬公噸總碳排放量) 如圖 4 所示。(WLICC, World LCD Industry Corporation Committee, 台日韓聯合會)。



圖 4. TTLA PFC 排放減量 roadmap

Tier 2B 的方法 則可包含電熱式 local scrubber 的處理效率。廠內 可用實測值估算其 PFC 於機台內的使用率,其缺點是 Dry etch 及 CVD 的 PFC 用量需分開計算,較為麻煩。

Tier 2c 的資料統計方法較簡單,只需統計全年 PFC 用量及 local scrubber 安裝率,其缺點為電熱式 local scrubber 的處理效率以 0 計算, 且低估了 remote plasma 機台對 NF₃之使用率。

2.3.2 半導體製程 PFC 排放來源與處理技術

半導體及 TFT-LCD 製程 PFCs 排放來源主要為 CVD 腔清洗及 乾蝕刻製程 。

這些製程所排放 PFCs 來源比例,如圖 5~ 圖 6 所示:



圖 5. TSIA 2003 各種 PFC 的排放比例:

圖 6. TTLA 的各種 PFC gas 的排放比例:



在削減技術放面,目前發展最完整的 PFC 處理技術,莫過於燃燒破 壞法,它是利用燃料(H2和 CH4),空氣或/和氧氣以約 1200℃ 的高溫將 低極性之 PFC 轉換成低分子量且具親水性之極性化合物,如 CO2、HF、 COF2 等,再以水洗、吸附等方法去除危害性尾氣。目前市售之尾氣處理 設備主要的有 Deltech CDO 系統,Eco Phoenix IV 氧化器和 Edwards TPU 4214;其中以 Edward 的產品的處理效率似較為良好,對 C2F6 的處理效 率約為 95%,對其它 PFC 的總和處理效率約為 90% (CF4 較差,約為 70 %),但其耗水量為 23 L/min,主要是用以去除燃燒後所產生的微粒及酸 氣。故增加 CF4 的破壞效率及減少耗水量可能是仍可突破的地方。

電漿技術具有高溫(中心溫度可達 3000℃以上)且低耗能(相對於 燃燒法)的特點,主要有射頻電漿、微波電漿、表面波(surface wave) 電漿和介電質電漿法等研究。電漿法是利用局部高溫將全部或部份分子鍵 結裂解,再經化學重組將 PFC 轉換成其它較易處理之化合物,但在分子 重組的過程中,高活性之化學基(radical)易聚合而產生微粒。一般而言, 電漿是在低壓下操作,處理濃度不可太高,流量不能太大,故極適合處理 半導體製程尾氣,故也可以機檯後反應器(post chamber reactor)稱之, 其設備是裝設在製程機檯和真空泵浦之間。ETC 公司之 Dry Scrubber 即為 上市產品之一,但使用者需加裝後處理器以去除酸氣; 由於電漿化學重 組後,高分子量化合物一般會轉換成低分子量化合物,在質量守恆原理 下,產物之莫耳數一般會多於原反應物而增加系統的壓力;當然,若氣相 產物少於反應物則會造成壓力下降。此外,本設備裝設於機檯後會對系統 造成壓力變化影響,也需系統工程師加以克服。ETC 公司之產品目前對 C2F6、C3F8、CF4 的加氫破壞率約為 100%, 100% 和 70%。

根據 SEMATECH 統計 1997 年美國各工業對有害空氣污染物排放 控制的投資操作成本如表 2, PFC 的處理成本約是處理同重量 VOC 和 SO2 的 80-200 倍,可見對 PFC 排放控制設備的研發改良,仍有突 破的空間。破壞法雖可有效避免 PFC 所造成的溫室效應問題,但它大 多是項污染轉價技術,係將空氣污染的問題轉換成水污染和固廢問

題,此現象亦值得使用者加以注意。

2.3.3 蝕刻工程 PFC 排放來源之探討

蝕刻製程中幾乎都會應用到 PFC 類氣體作為反應氣體,其中使

用量佔比較大宗的製程有氧化層蝕刻(Oxide Etch)、氮化矽蝕刻 (Nitride Etch)、複晶矽蝕刻(Poly Etch)、金屬連接窗蝕刻(Metal Via Etch)、護層蝕刻(Pad Etch)及鎢金屬層回蝕刻(Tungsten Etch back)等, 圖7所示為一座六吋晶圓廠的 SF₆氣體在蝕刻製程中每季使用量之權 重圖,



我們可以看到其中鎢金屬層回蝕刻的 SF₆使用量每季約 22,556 公升, 在所有製程裡佔有 68% 遠大於其他製程。

因此,在進行替代性化學品之相關專案時,首先應以鎢金屬層回 蝕刻製程優先考量,如此才能獲得較合理的效用。

2.3.4 替代性化學品(C3F8)之探討

替代化學品的發展有兩種,一種是使用具氧原子,氫原子或未飽和碳 氫鍵之氟碳化物取代全氟碳化物,其篩選原則是大氣壽命短(小於15年), 不易燃或不具爆炸性,室溫下(20°C)為氣態,且原子數比 °C/(F+O-H) <1″。目前 EIAJ 和 SEMATECH (委託 MIT)均在研究,主要之化合物如 表4所示。

SEMATECH 也評估使用 TFAA (Trifluoacetic anhydride) 取代 NF3、CF4和 C2F6,或使用高分子量且溫室效應危害相對較小之 PFC 如 C3F8和 C4F8取代 CF4或 C2F6,主要目的均是減少 PFC 的生命週期。 Novellus 公司已成功地用 C₃F₈取代 C₂F₆ 製程,其 Concept One 機檯可降低製程起始物之 MMTCE(百萬公噸總碳排放量)50%,但 製程尾氣仍會產生部份 C₂F₆、CF₄和 CHF₃。

具目前使用實績證實 C₃F₈可於製程上使用,且所使用的氣體流 量較少,除可節省成本外,其 PFC 排放量亦較低,同時不影響製程產 出。可用於取代其他之半導體製程氣體例如 CF₄、SF₆或 NF₃。當 C₂F₆ 在數年前因某些供應商因應 PFC 排放減量之政策而減少其產量時, 3M 被業界徵詢其 C₃F₈可取代 C₂F₆之因應而促成其成為供應商。

C₃F₈目前大多使用於化學氣相沈積之腔體清洗,在大多數之電漿 強化之化學氣相沈積 (PECVD、Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)如 AMAT 的 P-5000、Centura、Novellus 的 Sequal、ASM 的 Eagle-10...等機台,在歐、美及亞洲的日本、台灣、韓國及新加坡均 有實績。

但應用於蝕刻工程的方面卻幾乎還未看到有相關的研究文獻,而 在鎢金屬蝕刻(Tungsten Etch or W Etch)部分的研究文獻也僅就 SF6 在製程上作減量並維持原有產能這部份有相關報告,因此,本研究對 於降低 PFC 排放量的貢獻上在現行業界中應具有特別之意義!



第三章 Tungsten Plug (W-Plug) 製程簡介

鎬金屬蝕刻(Tungsten Etch Back,本文以下 Tungsten 皆簡稱為 W)為 W-plug 製程步驟的最後一個階段,以下章節就 W-plug 製程目的及製程步驟 進行描述

3.1 W-Plug 製程目的



W-plug 之 製 程 目 的 主 要 作 為 金 屬 氧 化 半 導 體 電 晶 體 (Metal-Oxide-Semiconductor, MOS)元件之 閘極(Gate)、汲極(Drain)、 源極(Source)等與金屬層(MET 1)的連通橋樑如圖 8 所示, 做元件 與金屬層兩者間電流傳遞的路徑。

早期在 0.5 毫米製程時代,此類製程步驟通常是以鋁、矽、銅合金 填入接觸窗來完成,隨著製程演進到 0.5 毫米以下時發現鋁、矽、銅合 金填洞之效果很差! 因此,發展出現今普遍應用在六吋晶圓製造廠 0.35 ~ 0.5 毫米製程中所使用之 W-plug 製程,當製程又進步到 0.35 毫 米以下時,因平坦化要求更高,通常以研磨方式(CMP)取代了 W-plug 製程。

如此,隨著半導體製程的微化,八吋廠、十二吋廠的製程由 0.1 毫 米進步到 90 奈米的趨勢,六吋晶圓製造廠 0.35~0.5 毫米製程會因此而 被淘汰嗎? W-plug 製程即將被淘汰嗎? 其實不然,因為以現今半導 體市場的需求而言這些八吋廠、十二吋廠的製程有利於生產如記憶體等 低消耗功率且光罩轉換單純之產品,但對於高電壓、大電流或如語音 (Speech)、多媒體等類的產品生產需求考量,相對的需要的是較大的線 寬及接觸窗;且由於客戶對編碼、版別有多樣變化的需求,光罩的成本 考量也是一項重要因素。

因此,在現今全球仍保有相當數量的六吋晶圓製造廠以 0.35 ~ 0.5 毫米的製程,進行這類需求的製造供應。

在圖 8 中我們可以看到,當一個 MOS 元件完成後會以絕緣之介電 質(Dielectric)如 BPSG(Boron、Phosphorous、Silicon Glass)將之包 覆此包覆層稱為 ILD(Internal Layer Dielectric),此時,元件對外界並 各極也被相互隔絕,要使元件發揮其功能需透過金屬層構成的電路與這 些元件連接才能達到整個功能目的,而 W-plug 則扮演這些金屬線路與 元件各極的連通橋樑的腳色。

3.2 製程步驟



一個已完成的 CMOS 元件,如圖 9 所示其中 P-MOS 與 N-MOS 各 自由閘極(Gate)、汲極(Drain)、源極(Source)所組成,元件與元 件之間以 FOX (Field Oxide)互相隔絕開。



圖 9. 一個完整的 CMOS 元件

閘極之 Poly 與 gate oxide 皆以 spacer 包覆,其目的是為了在進行 source / drain implant 時把 N^+ (P^+) 區與之前的 NLDD (PLDD) 區隔開來。

3.2.1 Upload TEOS

進行 ILD (Internal Layer Dielectric) 製程之第一個步驟為 TEOS 的包覆, 如圖 10 所示:



圖 10. Undoped TEOS

透過 Si $(OC_2H_5)_4 \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_2 + 2H_2O$ 之反應式,在 LPCVD 700°C 40 分鐘下長成厚度約 1000Å 的 TEOS,其目的主要做為 BPSG 之 墊層必免 BPSG 中所含的硼與磷離子鑽入 source / drain 的 N⁺ (P⁺) 區 或是 poly 區。

BPSG(Boron、Phosphorous、Silicon Glass)覆蓋:

此步驟為在 TEOS 上覆蓋一層 10KÅ 的 BPSG,如圖 11 所示覆蓋 後元件將得以與外界及各極間絕緣並隔離水氣,藉由高溫下 BPSG 流動 性高的特性使 BPSG 更緊密貼合降低覆蓋過程中的高低落差 (Topography)並使落差轉折角(Flow angle)圓化,有助於稍後 SOG (Silicon-Oxide Glass) coating 時與 BPSG 結合更緊密良好。



圖 11. BPSG 覆蓋

3.2.2 平坦化製程

當 BPSG 覆蓋後(如圖 11 所示),元件之高低落差雖已降低但仍不 夠平坦,因此必須再進一步透過 SOG (Silicon-Oxide Glass) Coating、 SOG etching back 的步驟使 BPSG 達到完全平坦的理想狀態,此製程步 驟稱為平坦化製程。

平坦化製程的第一步驟為 SOG Coating 如圖 12 所示, SOG 以 spin 的方式均匀塗佈填滿 BPSG 之凹陷處,經 425℃約 45 分鐘之 furnace curing 使其



堅硬填實。隨後第二步驟 SOG etch back 則利用 CF₄/CHF₃ 調配選擇比 (Selectivity),使 SOG 與 BPSG 的蝕刻率控制在 0.8~0.9 進行約 40 秒 之電漿蝕刻後,以 100:1 HF 將 polymer 去除並進行 BPSG 表面清洗即完 成平坦化製程,如圖 13 所示。



圖 13. 完成平坦化製程後的元件

3.2.3 接觸窗(Contact) 製程:

在 ILD (Internal Layer Dielectric) 製程與平坦化製程完成後,元件 已充分與外界隔絕,此時若要元件與各線路、其他元件等相互連接達成 功能目的則必須透過接觸窗製程將絕緣層對應到元件各極的位置開 孔,使導電材質能夠填入作為元件與金屬層連通的管道,接觸窗製程示 意如圖 14 所示。



圖 14. 接觸窗製程

3.2.4 W (Tungsten) plug 製程:

此段製程目的主要是使導電材質能夠填入接觸窗,作為作為元件與 金屬層連通的管道,製程分為黏合層濺鍍 (Ti / TiN sputter)、RTP (Rapid Thermal Process)、鎢金屬化學氣相沉積 (W CVD Deposition) 及鎢金層 蝕刻 (W etch back) 等四個步驟。

Ti / TiN sputter 如圖 15 所示,



圖 15. 經 Ti / TiN sputter 後的接觸窗

黏合層濺鍍 (Ti / TiN sputter)之目的為:因鎢金屬本身無法直接黏 合在 Si 基體上故需透過一層鈦金屬/氮化鈦 (Ti / TiN) 所組成之黏合層 作為介質使 W plug 能妥當的沉積於接觸窗與 Si 基體當中。 濺鍍的過 程首先在 Si 基體上鍍上厚度約 300 ± 100Å 的鈦金屬 (Ti),其目的是增 加在 TiN 與 Si 基體之間的黏附力,接著再度上一層很薄的氮化鈦 (TiN) 其厚度約 800 ± 250Å 以增加在 Ti 與 W 之間的黏附力,並做為 W etch back 時之 stop layer。

黏合層濺鍍完成後進行 RTP (Rapid Thermal Process),使 Si/Ti 與 T/TiN 之間獲得較良好之 Ohmic contact 有助於降低接觸電阻 (Rc)。

鎢金屬化學氣相沉積 (W CVD Deposition): 鎢金屬透過 WF₆+ 3H₂
 → W+ 6HF 之化學反應沉積約 4000 ± 400Å 的鎢金屬, 如圖 16 所示:



圖 16. 經 Ti / TiN sputter 後的接觸窗

鎢金層蝕刻 (W etch back):最後經過鎢金層蝕刻後便完成 W plug 之製作且蝕刻將停留在氮化鈦 (TiN)做為終止點,如圖 17 所示。



圖 17. 鎢金層蝕刻後 W plug 完成

3.3 相關製程指標與規格探討

3.3.1 鎢金屬的凹陷(W Recessed):

這個指標的意義是指鎢金屬完成蝕刻後在接觸窗凹陷的程度,如圖 18 的標示 "h1"所示,鎢金屬在接觸窗的凹陷若過大則後續金屬濺鍍時 無法填入接觸窗,造成金屬導線與元件間斷路,因此在鎢金屬蝕刻後希 望在接觸窗凹陷的深度能控制在小於 2000 Å 為適當。



圖 18. 鎢金屬完成蝕刻後在接觸窗凹陷的程度

3.3.2 鎢金屬的殘留(W Residue):

鎢金屬完成蝕刻後除了接觸窗的地方以外,其他非接觸窗部分不可 有鎢金屬的殘留如圖 19 a.所示,否則在其後金屬層的製程步驟時會造 成金屬線與金屬線間之短路,這是因為一般在金屬層製程步驟時所使用 之反應氣體主要為氯氣(Cl₂),而該反應氣體對鎢金屬之蝕刻效果不佳, 因此很難在此步驟同時將殘留在介電層上的鎢金屬處理掉。



圖 19. 鎢金屬殘留

3.3.3 Key Hole Width:

由於鎢金屬在沉積過程中側向沉積效果較差,沉積完成後在接觸窗 會形成所謂 Key Hole,此孔洞會在W進行 over etch 時便大,當 Key Hole 過大將影響接觸窗接觸電阻值(Contact Rc)使元件電性異常甚至可能導 致後續金屬層無法與接觸窗接合造成接觸窗開路(Contact open)。

良好的 Key Hole 的控制如圖 20 a.的 W1、W2 所示,其中 W1 / W2 應該< 20 %,理想的 Key Hole 如圖 21 b. 所示。



圖 20. 不理想的 Key Hole


圖 21. 理想的 Key Hole

3.3.4 Stop Layer

W etch back 時理想狀況應該使蝕刻停在 TiN 層上,不可蝕刻過度 以免影響平坦度進而使後續金屬層濺鍍時金屬層厚度均勻不佳,金屬 蝕刻製程後金屬線 profile 不良。



第四章 實驗部份

- 4.1 實驗工具概述
 - 4.1.1 蝕刻機

本實驗在Wetch back 製程是使用美商Lam Research Rainbow 系列 4720 型蝕刻機(如圖 22 所示)進行。



圖 22. Lam Research Rainbow 4720 蝕刻機

此蝕刻機為單一反應腔,每次以單片方式進行生產,電漿產生方式 為變壓耦合式電漿(TCP, Transform Couple Plasma),其運作方式(參考 圖 23 Rainbow 4720 Top View 所示)為:



首先將 wafer 由 Load point 以 shuttle robot 傳入 Entrance load lock 並抽至真空, Main Chamber 之 inner door 打開由 robot 1 將 wafer 傳入 Main Chamber 的電極上, wafer 在電極上是以靜電吸附(ESC, Electron static Chuck)方式將之固定於電及表面以免 Backside helium 通入時使 wafer 偏離電極, wafer 於電極上定位後晶背即通以氦氣其流量約為 12~ 17 sccm 作為蝕刻進行中 wafer 的冷卻。

plasma turn on 前反應腔先抽至底壓約 0~3 mT,接著通入反應氣體 並 servo 至設定的反應壓力,待反應壓力穩定後開啟 RF power 點起電 漿開始進行蝕刻,蝕刻的結束可以採光學頻譜偵測法抓取截止點(End Point)或依時間設定等兩種方式來完成,通常以光學頻譜偵測法抓取截 止點會應用在 main etch 步驟,而時間設定法則應用在 over etch 步驟。

完成蝕刻後關閉 RF power 並執行 pump down 5~10 秒將反應殘 氣抽除後 main chamber 之 outer door 打開由 robot 2 將 wafer 傳出至 Exit load lock , 待 Exit load lock 破真空回至大氣後由 robot 2 將 wafer 傳至 Unload point。 4.1.2 厚度的量测

在厚度量測方面是使用 Rs meter 量測機進行,該量測機是利用 4 點 探針法來進行厚度的量測,而本實驗所提到有關厚度或均勻度對應於 實際晶片的量測點位置如圖 24 所示:



4.2.1 反應壓力

壓力影響 plasma 解離後離子平均自由移動路徑,壓力愈大則離子 平均自由移動路徑越短越趨近於 chemical plasma etch 的 model(參考圖 25),



圖 25. 電漿模式與反應壓力關係曲線

由於離子在高壓下進行蝕刻因此平均自由移動路徑變短,故整體plasma 的分佈在 wafer 上通常會有 center / edge 的差異因而影響均勻度,由圖 26 一個簡單的壓力三水準驗證可觀察得到,當反應壓力由 900mT 提升 到 1200mT 時蝕刻的均勻度也由 5% 上升至 25%!





因此W 蝕刻的均匀度良否主要取決於選取之反應壓力的大小,而 關於均匀度是否良好則是用來評估"3.3.2 鎢金屬的殘留"中所提蝕刻 後鎢金屬殘留嚴重與否的重要指標。

4.2.2 射頻功率 (RF Power)

射頻功率主要作為反應氣體在反應腔內解離成電漿的能量,在硬體 上需控制的要素為線性輸出良好的 Forward Power 與極低的 Reflective Power, RF Power 通常會直接影響電漿形成的穩定與否,這也意味著 與蝕刻率是成正比的。

4.2.3 氣體的組成

不同的氣體體積分率是主要決定蝕刻氣體能否在電漿中均勻分佈的因素,由於整個蝕刻程式通常非單一步驟,可被設計成多步驟來進行,因此可利用步驟與步驟間不同氣體組成的互補,例如,步驟一:採
Center 的蝕刻率 > Edge 的蝕刻率;步驟二:採
Center 的蝕刻率 這樣的組合亦可有效改善整體蝕刻的均勻度。

在氣體的組成主要選定的氣體參數為:

- a. C₃F₈/O₂:碳氟比(C/F) 在鎬金屬蝕刻是一項重要參數, C/F 比值愈高,通常蝕刻反應中所產生的聚合物(Polymer) 會愈多,在蝕刻的過程中這將會阻礙電漿與晶面上的 鎬金屬層影響蝕刻的進行,因此,加入O₂使O₂與C 反應成CO與CO₂並容易被真空幫浦抽走,達到降低 聚合物的生成與累積,故將此兩種氣體比例當成一項 參數。
- b. Ar: 惰性氣體在蝕刻步驟中所扮演的角色,通常為稀釋電漿濃度以獲取均匀度較佳的電漿,或是作為離子轟擊蝕刻作用的離子源。
- 4.2.3 電極溫度

電極溫度在蝕刻過程中所影響的通常是蝕刻率,較高的電極溫度雖 然蝕刻速率快但控制不易,容易造成 Plug-loss 問題;較低的電極溫度 蝕刻速率慢,容易導致蝕刻不淨。

雖然電極溫度屬可控制參數,但是其控制方式並非由蝕刻程式設定 而是由機台硬體介面在機台離線狀態下進行設定,且溫度設定改變後 到達穩定的時間較長,故不適合用來當變動參數進行實驗,因此將此 參數當成常數,另外,由於考量日後若本次實驗結果因某些特殊產品 因素,無法全數上線而須轉回舊程式生產時便利性之考量,故將溫度 定在與舊程式條件相同的42℃。

4.3 實驗配置

本研究之實驗配置採4參數3水準之L9直交表配置如表5所示,

factor	Α	В	С	D
Level 1	A1	B1	C1	D1
Level 2	A2	B2	C2	D2
Level 3	A3	B3	C3	D3
run #1	A1	B 1	C1	D1
run #2	A1	B2	C2	D2
run #3	A1	B3	C3	D3
run #4	A2	B1	C2	D3
run #5	A2	B2	C3	D1
run #6	A2	B3	C1	D2
run #7	A3	B 1	C3	D2
run #8	A3	B2	C1	D3
run #9	A3	B3	C2	D1

表 5. L9 直交表配置

表中各列與欄所代表的意義說明如下:

Factor 列→包含4欄 (A、B、C、D),在此放入實驗所選定的4 個主要參數。

Level 列→ 共3列 (Level 1~Level 3),在此將每個選定的參數由 小到大分為三個水準放入A、B、C、D欄位中。

Run 列→ 分為9列(Run #1~Run #9),將4個參數3個水準做直 交配置放入此列各欄,每列的A、B、C、D欄即代表一 組實驗組。

將選定之實驗參數 Pressure、RF Power、 C_3F_8/O_2 及 Ar 等,個別 分3個水準放入直交表,並決定 Run #1~Run #9 之實驗組合如表 6 所 示:

factor	Pressure	Power	C ₃ F ₈ /O ₂	Ar
unit	mT	W	sccm	sccm
level 1	600	600	45/105	10
level 2	900	700	60/120	20
level 3	1200	800	75/105	30
run #1	600	600	45/105	10
run #2	600	700	60/120	20
run #3	600	800	75/105	30
run #4	900	600	60/120	30
run #5	900	700	75/105	10
run #6	900	800	45/105	20
run #7	1200	600	75/105	20
run #8	1200	700	45/105	30
run #9	1200	800	60/120	10

表 6.4 參數 3 水準之實驗組合

根據表 6 之 9 組實驗組合(run #1~run #9)利用程式設定格式表,
如表 7 所示,分別在機台上做程式設定,本實驗程式架構分為 3 個步
驟: [Step 1] stable、[Step 2] main etch、[Step 3] pump down,

- Step 1 主要功用為在電漿點燃前穩定反應氣體及反應壓力等製程條件,因此設定上除了 RF power 外大致與 Step 2 相同,其設定時間為 20 秒。
- Step 2 是本實驗主要的反應步驟其反應時間為 30 秒。
- Step 3 作用為將主反應步驟完成後反應腔內殘氣抽離其設定時間為 10 秒。

各步驟中變數 "Run #X"表示各實驗組合之參數值,而各實驗 組的共通常數設定則為:

a. 晶背冷卻的 Helium flow: 其設定值為 10 sccm

b. 電極溫度:42℃

c. [Step 3] pump down 內之各項設定

另外,因為各實驗晶片屬無圖形控片,其W膜厚與底下之BPSG (Boron、Phosphorous、Silicon Glass)層均固定且無高低落差之考量,

step	1	2	3
name	stab.	main etch	pump down
pressure	Run # X	Run # X	0
power TOP	0	Run # X	0
gas1-C ₃ F ₈	Run # X	Run # X	0
gas2-Ar	Run # X	Run # X	500
gas3-O ₂	Run # X	Run # X	0
gas4-N2	0	0	50
gas5	_	_	_
gas6			
gas7	-	-	_
gas8	_	_	_
He clamp	10	10	10
etch mode	Time	Time	Time
time/Max.	20		10

故將各步驟之 Etch mode 皆設為時間模式(Time mode) 以單純化。

表 7. 程式設定表

將各實驗組上機逐一完成蝕刻步驟後,以 Rs meter 量測機量測各實驗 組晶片之蝕刻率並計算均勻度(U%)後,整理如下表(表 8):

			244000	1110				
factor	Pressure	Power	C ₃ F ₈ /O ₂	Ar	parameter	W E/R	WU	cen/ edge
unit	mT	w	sccm	sccm	unit	A/min	%	-
run#1	600	600	45/105	10	run#1	4235	10	edge
run#2	600	700	60/120	20	run#2	3917	5.4	edge
run#3	600	800	75/105	30	run#3	3494	4.2	cen
run#4	900	600	60/120	30	run#4	4377	2.3	edge
run#5	900	700	75/105	10	run#5	3804	6.6	edge
run#6	900	800	45/105	20	run#6	4877	9.9	edge
run#7	1200	600	75/105	20	run#7	3444	24.5	cen
run#8	1200	700	45/105	30	run#8	4766	29.2	cen
run#9	1200	800	60/120	10	run#9	5200	26	cen

表 8. 各實驗組蝕刻後之結果

在表 8 中, 左邊為各實驗組, 右邊則是各實驗組蝕刻後之結果, 其中 W E/R 欄代表的是蝕刻率(Etch Rate), 量測位置是根據圖 24 所示 9點位置量測所得蝕刻率之平均值, 其單位為 Å/min。

而WU欄代表的是蝕刻均勻度(Etch Uniformity),它是一個計算 值是透過下列公式所計算出來的:

 $\frac{ER \max - ER \min}{2 \times ER \max}$

ER max: 蝕刻率最大值,是指9點量測值中值最大的蝕刻率
ER min: 蝕刻率最小值,是指9點量測值中值最小的蝕刻率
ER ave: 蝕刻率平均值,是指9點量測值的蝕刻率總平均值

触刻均匀度其單位為 %

cen/edge 欄是蝕刻率分佈判定記錄欄,主要是分析 Wafer 上9 點位置的蝕刻率分佈狀況導致蝕刻均匀度變高的趨勢, "cen"表示中 央區域(center area),意義是說導致蝕刻均勻度 U% 偏高的因素是來自 於 wafer 中央區域:即1、2、3、4、5 等各點(參考圖 27 所示)的蝕 刻率是比較高的。



圖 27. Wafer Center / Edge Area

反之, "edge"表示邊緣區域(edge area), 意義是說導致蝕刻均勻度 U% 偏高的因素是來自於 wafer 邊緣區域:即6、7、8、9 等各點(參考圖 27 所示)的蝕刻率是比較高的。

4.4 實驗結果與討論

根據表 8 的實驗結果,將本實驗的 4 個參數及其所屬的 3 個水準 並相對應的蝕刻率與均勻度結果製成一趨勢圖如圖 28 與圖 29 所示:



圖 28.4 個參數及其所屬的 3 個水準與蝕刻率關係趨勢圖



圖 29.4 個參數及其所屬的 3 個水準與均勻度關係趨勢圖

在鎢金屬的蝕刻率部分,本實驗的4個參數與蝕刻率之關係由圖 28 可發現:當反應壓力由600 mT 上升至1200 mT 時,蝕刻率也上升 將近15%; RF power 由600W 上升至800W 時蝕刻率也成正比例增 加約12.5%;在反應氣體部分,C₃F₈/O₂比值愈高則蝕刻率反而愈低, 特別當C₃F₈/O₂比值條件為75/105 sccm 時蝕刻率陡降至3400 Å/min 以下,而 Ar 的3個水準顯示與蝕刻率並無直接關係。

在蝕刻均勻度部分,本實驗的4個參數與均勻度之關係以圖29 可發現:當反應壓力由600mT上升至1200mT時,均勻度影響甚鉅, 從5% 陡升至28.7%將近6倍!其次,影響均勻度的因子則是反應 氟體部分,C₃F₈/O₂之比值與Ar,當C₃F₈/O₂比值條件愈高時其均勻 度愈佳,但影響程度有限約只由15%降至10%;而Ar對均勻度的關 係與C₃F₈/O₂比值相似成反比例關係,但此因子雖有影響但卻非常小, 約只由14.7%降至12%左右而已;至於RF power這項因子在3個水 準中顯示與蝕刻均勻度並無直接關係。

因此,第一階段之結論為:

- 反應壓力及 RF Power 與鎢金屬的蝕刻率有正相關,在3個水準的實驗中設定值愈大蝕刻率愈高,是為影響鎢金屬蝕刻率的主要因子。
- 2. 反應壓力與鎬金屬的蝕刻均勻度有逆相關,在3個水準的實驗 中設定值愈大蝕刻均勻度愈差;反應氣體中C₃F₈/O₂比值與鎬 金屬的蝕刻均勻度有正相關,在3個水準的實驗中設定比值愈 大時其均勻度愈佳,是為影響鎬金屬蝕刻均勻度的主要因子。

由於本研究的目的,是希望在維持低蝕刻均勻度的要求下找出最高的鎢金屬蝕刻率,因此綜合上述兩點回過頭來檢視表 8 的 9 組實驗結果,發現:

實驗組 run #6、run #8 及 run #9 之因子組合,雖然蝕刻率高但其蝕刻 均勻度卻相當不理想;而實驗組 run #3 及 run #4 之因子組合,蝕刻率 及蝕刻均勻度似乎最能符合本研究的預定需求,且此兩組在蝕刻率分 佈狀況中具有互補的特性:

表 9. 實驗組:

factor	Pressure	Power	C ₃ F ₈ /O ₂	Ar	W E/R	WU	cen/ edge
unit	mT	W	sccm	sccm	A/min	%	-
run#3	600	800	75/105	30	3494	4.2	cen
run#4	900	600	60/120	30	4377	2.3	edge

run #3 屬於中央區域偏高,而 run #4 則有邊緣區域偏高的特性,這點 將來在進行程式架構設計時可利用此互補的特性,安排成2個步驟的 蝕刻程序,使蝕刻的均勻度更趨於完美!

因此,在下一階段的程式條件最佳化的選定,決定以實驗組 run #3 及 run #4 之因子組合為基礎進行程式條件最佳化的實驗。

4.5 最佳化製程選定

在這個階段中是選定 表 8 的實驗組 run #4 為基礎架構,透過反應氣體中 C_3F_8/O_2 比值做更精確的驗證, C_3F_8/O_2 比值是以實驗組 run #4 中 60/120 sccm 之設定為中心,分別往上及往下設定 6 個比值如表 10 所示,進行實驗,而實驗的程式設定如表 11 所示,其程式內容大致與 4.3 節中所用的程式設定表 7 類似,只是在此將反應氣體中 C_3F_8 與 O_2 當成變數(G1 與 G2),而其他參數則與實驗組 run #4 一樣,但在這次的實驗中將之當成定數。

實驗條	《件
C ₃ F ₈ (G1)	O ₂ (G2)
90	90
60	120
45	135
36	144
30	150
26	154

表 10. C₃F₈ / O₂比值實驗設定表

step	1	2	3
name	stab.	main etch	pump down
pressure	900	900	
power TOP		600	
power BOT			
gas1-C ₃ F ₈	G1	G1	
gas2-Ar	30	30	500
gas3-O ₂	G2	G2	
gas4-N ₂			50
He clamp	10	10	10
etch mode	stab.	Time	Time
time/Max.	20	30	10

表 11. C₃F₈ / O₂比值實驗程式

在這個階段中,實驗的評估指標除了鎢金屬蝕刻率與蝕刻均勻度 外,尚需考量氮化鈦(TiN)層的蝕刻率與蝕刻均勻度,因為在第三章中 我們曾提到鎢金屬層的蝕刻終止點希望停留在氮化鈦(TiN)層,以免損 壞 BPSG 層之平坦度影響後續金屬層濺鍍的均勻度。

將表 $10 \ge C_3F_8 / O_2 6$ 個比值代入表 11 實驗的程式中,依序完成蝕刻得結果如表 12 鎢金屬蝕刻結果 與 表 13 氮化鈦蝕刻結果所示:

實驗(條件	DECIDE					W f	ilm ER 彳	後値				M	U
C_3F_8	O ₂	RECIPE	C ₃ F ₈ /O ₂	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	Mean	U
90	90	357	1	2444	2544	2510	2506	2540	2852	2814	2760	2800	2641.11	0.0772
60	120	358	0.5	3954	4058	4082	4038	4036	4380	4148	4028	3994	4079.78	0.0522
45	135	359	0.33	4068	4160	4114	4084	4142	4856	4820	4628	4680	4394.67	0.0897
36	144	360	0.25	3446	3536	3508	3516	3522	4302	4314	4172	4140	3828.44	0.1134
30	150	361	0.2	2884	2948	2992	2986	2976	3692	3762	3700	3684	3291.56	0.1334
26	154	362	0.16	1980	1972	1964	1984	2014	2952	2902	2916	2976	2406.67	0.2102

表 12. 鎢金屬蝕刻結果

實驗	條件	DECIDE					Maan	TT						
C ₃ F ₈	O ₂	RECIPE	C ₃ F ₈ /O ₂	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	Mean	U
90	90	357	1.00	102	98	94	102	100	140	124	124	136	113.33	0.2029
60	120	358	0.50	106	98	122	110	120	204	200	222	208	154.44	0.4014
45	135	359	0.33	94	100	86	106	98	180	188	190	186	136.44	0.3811
36	144	360	0.25	76	80	88	88	84	162	162	158	162	117.78	0.3651
30	150	361	0.20	76	70	76	80	82	126	120	126	126	98.00	0.2857
26	154	362	0.17	76	80	74	76	80	102	130	160	118	99.56	0.4319

表 13. 氮化鈦蝕刻結果

為求方便分析,將表 12 及 表 138 依照 C₃F₈/O₂比值 vs. U% 以及 量測點 vs. ER 之關係繪製成 圖 30 與 圖 31 :



圖 30. 鎢金屬蝕刻 C3F8 / O2 比值 vs. U% 與 量測點 vs. ER



圖 31. 氮化鈦蝕刻 C3F8 / O2 比值 vs. U% 與 量測點 vs. ER

在圖 30 中可看到當 C_3F_8/O_2 比值為 0.5 (即 60 / 120 sccm)的條件下, 鎢金屬的蝕刻率與蝕刻均勻度的狀況仍舊為最理想之選擇, 而從圖 31 中可看無論 C_3F_8/O_2 比值為何,其對氮化鈦的蝕刻率皆在 100~150 Å/min 左右, 但蝕刻均勻度卻都很高約都在 20% 以上, 但因為這部份將來預計在 Main Etch 的步驟裡是使用 E.P mode (End Point, 光學終止點)來作為蝕刻停止點,因此, 蝕刻率的顧慮較低而只需選擇蝕刻均勻度較低的那組結果即可。

由圖 30 中可看到蝕刻率較高的仍是 C_3F_8/O_2 比值為 60 / 120 sccm 這組條件,且在蝕刻率分佈狀況中與 4.3 節所討論的結果一樣屬邊緣區 域偏高的特性,關於這點,可在下一階段完整程式建立時,把 C_3F_8 在 90~45 sccm; O_2 90~135 sccm 間做更細區間作實驗來選定更好的表 現。

根據上述結果將完整的蝕刻程式建構,在這個階段利用 run #3 屬 於中央區域偏高,而 run #4 則有邊緣區域偏高這種互補的特性,完成 蝕刻程式如下表 14 所示:

step	1	2	3	4	5
name	stab.	BE	ME	OE	pump down
pressure	900	900	600	600	0
power	0	600	800	800	0
GAP	6	6	6	6	6
gas1-C ₃ F ₈	60	G1	75	75	0
gas2-Ar	30	30	30	30	200
gas3-O ₂	120	G2	105	105	0
gas4-N ₂	0	0	0	0	200
He clamp	10	10	10	10	0
gauss	0	0	0	0	0
etch mode	stab.	time	E.P.	Time	time
time/Max.	20	20	45	60	20

表 14. 完整的鎢金屬蝕刻程式

Station .

以此蝕刻程式架構並再將 C₃F₈ 在 90~45 sccm; O₂ 90~135 sccm 代入,所跑出來的結果如下所示(表 15):

實驗(條件	RECIPE					Mean	ĪĪ						
C_3F_8	O ₂	KLCH L	C ₃ F ₈ /O ₂	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	Wiedii	0
80	100	363	0.8	2790	2938	2904	2882	2918	3308	3172	3068	3172	3016.89	0.0859
75	105	364	0.71	3106	3236	3216	3188	3218	3508	3352	3290	3420	3281.56	0.0613
70	110	365	0.63	3388	3446	3432	3402	3430	3764	3496	3264	3474	3455.11	0.0724
65	115	366	0.56	3732	3748	3756	3720	3742	3898	3722	3720	3824	3762.44	0.0237
60	120	367	0.5	4050	4068	4080	4040	4054	4218	4050	3982	4138	4075.56	0.0290
55	125	368	0.44	4250	4250	4264	4240	4252	4506	4288	4202	4376	4292.00	0.0354
50	130	369	0.38	4204	4208	4222	4212	4224	4802	4652	4574	4662	4417.78	0.0677
45	135	370	0.33	4250	4292	4302	4260	4274	5324	4906	4504	4804	4546.22	0.1181

表 15. 以完整的鎢金屬蝕刻程式之蝕刻結果

同樣將實驗結果將 C_3F_8/O_2 比值 vs. U% 以及 量測點 vs. ER 之關係以 Trend chart 的方式表現如 圖 32 與圖 33 所示



圖 32. 鎢金屬蝕刻 C3F8 / O2比值 vs. U%



圖 33. 鎢金屬蝕刻量測點 vs. ER

由圖 32 與圖 33 呈現的結果,將表 15 做篩選後做討論:

實驗(條件	RECIPE			W film ER 後值									TT
C_3F_8	O ₂	KLCH L	C ₃ F ₈ /O ₂	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	site 9	Wiedii	0
65	115	366	0.56	3732	3748	3756	3720	3742	3898	3722	3720	3824	3762.44	0.0237
60	120	367	0.5	4050	4068	4080	4040	4054	4218	4050	3982	4138	4075.56	0.0290
55	125	368	0.44	4250	4250	4264	4240	4252	4506	4288	4202	4376	4292.00	0.0354
50	130	369	0.38	4204	4208	4222	4212	4224	4802	4652	4574	4662	4417.78	0.0677

表 16. 篩選後之實驗結果

- 當 C₃F₈/O₂比值在 0.5~0.56 的範圍時,製程獲得良好的蝕刻均匀度 2.3%~2.9%,當比值不論望大或望小發展超出此範圍時則蝕刻均匀度急遽惡化,而在蝕刻率的表現上在 C₃F₈/O₂比值在 0.56 這個水準似乎是一個臨界點,當比值高於 0.56 時其蝕刻率便低於 4000Å/min。
- 當 C₃F₈/O₂比值在 0.38~0.44 的範圍時,製程獲得良好的蝕刻率表現 4300 Å/min~4400 Å/min,當比值小於 0.38 時雖然可獲得更高的蝕刻率,但邊緣區域急遽偏高的狀況非常嚴重使蝕刻均勻度大於10%以上;而 C₃F₈/O₂比值在 0.38~0.44 的範圍時之蝕刻均勻表現在 3.5%~6.7% 左右尚稱良好。

根據上述兩點結論,最後最佳化的鎢金屬蝕刻製程條件設定如表 17 所示:

step	1	2	3	4	5
name	stab.	BE	ME	OE	pump down
pressure	900	900	600	600	0
power	0	600	800	800	0
GAP	6	6	6	6	6
gas1-C ₃ F ₈	60	55	75	75	0
gas2-Ar	30	30	30	30	200
gas3-O ₂	120	125	105	105	0
gas4-N ₂	0	0	0	0	200
He clamp	10	10	10	10	0
gauss	0	0	0	0	0
etch mode	stab.	time	E.P.	Time	time
time/Max.	20	17	45	60	20

表 17. 最佳化的鎢金屬蝕刻製程條件程式

在步驟2,C₃F₈/O₂比值選擇了0.44 這一組並將反應時間縮至17 秒,而在步驟3與步驟4時,選用表4-4 中實驗組run #3利用其蝕刻分 佈屬於中央區域偏高的特性與E.P mode/Time mode 兩種 etch mode 的 配搭,使蝕刻率與均勻度都能獲得理想的控制。

第五章 研究結果之探討

5.1 SEM cross section、WAT 電性及 CP Yield 之表現

5.1.1 SEM cross section 表現

將產品分別使用舊程式(主要反應氣體為 SF₆之配方)及新程式(本 研究所開發 C_3F_8/O_2 之配方)進行蝕刻,完成蝕刻後做接觸窗(Contact hole)與晶圓表面之頂視(Top view)觀察,另外將產品進行切片做 W plug 剖面觀察,比較反應氣體為 SF₆ 及 C_3F_8/O_2 之配方的蝕刻表現, 如圖 34~圖 37 所示。



圖 34. SEM Top View

在圖 34 中我們可以觀察到,接觸窗的部份兩者表現大致相同, 但在晶圓氮化鈦層表面部份可發現 C₃F₈/O₂ 蝕刻後的情形比 SF₆稍 差,因此看起來晶圓表面顯得較粗造(roughness),不過此粗造的情形看 起來還是屬於可接受的範圍。

圖 35 所示為程式第二步驟蝕刻結果的 W plug 剖面 SEM 照片, 圖 35 的上半部代表晶圓中央部份之取樣;圖 35 的下半部則代表晶圓 邊緣部份之取樣,圖的左邊為 C₃F₈的蝕刻結果,而圖的右邊為 SF₆的 蝕刻結果(後續圖 36~圖 374 的表示方式皆如此比照),



圖 35. 程式第二步驟蝕刻之結果

AN ALLER .

因為此蝕刻步驟屬 Bulk Etch 功能,其目的是利用高蝕刻率的特 性將鎢金屬層大部分的厚度蝕刻掉,故在這個步驟中通常以時間模式 (Time Mode)進行且只將鎢金屬層蝕刻掉 80%~90%左右,所以在圖 5-2裡可觀察到在氮化鈦層上尚有鎢金屬存在,由照片發現在這個步驟 C₃F₈ 與 SF₆ 的蝕刻結果沒有明顯的差異。

圖 36 所示為程式第二步驟到第三步驟蝕刻結果的 W plug 剖面 SEM 照片:



圖 36. 程式第二步驟到第三步驟蝕刻之結果

程式的第三步驟為主蝕刻步驟 (Main Etch),步驟目的是延續步驟 二將剩餘的鎢金屬蝕刻完,為考量蝕刻能精準的停在氮化鈦層上,所 以蝕刻模式改採 E.P mode 來進行蝕刻終止的控制。

由圖 36 我們可以觀察到 SF₆ 的蝕刻結果在氮化鈦層上鎢金屬的 殘留已經很少,但鎢金屬的凹陷(W Recessed) 似乎稍大於 C₃F₈的蝕刻 結果,而在C₃F₈的蝕刻結果方面氮化鈦層上鎢金屬的殘留程度較SF₆ 的 蝕刻結果稍多,但是鎢金屬的凹陷則不像 SF₆ 的蝕刻結果一般嚴重。

圖 37 所示為程式第二步驟到第四步驟蝕刻結果的 W plug 剖面 SEM 照片:



圖 37. 程式第二步驟到第四步驟蝕刻之結果

在此,多了程式的第四步驟過度蝕刻步驟 (Over Etch),步驟的 目的是將步驟三蝕刻後殘留的鎢金屬蝕刻乾淨,故採用時間模式 (Time Mode) 來進行蝕刻終止的控制。

由圖 37 可觀察到,經第四步驟過度蝕刻步驟後 C₃F₈ 這組產品樣 本的鎢金屬殘留已蝕刻乾淨了,但似乎氮化鈦層有輕微的蝕刻痕跡這 也說明了在圖 34 我們從頂視圖看到了 C₃F₈ 這組產品樣本為什麼會比較 粗造的原因,在鎢金屬凹陷方面的表現與圖 36 比較則看有些許的凹 陷,但凹陷的程度跟 SF₆這組產品樣本比起來卻小很多,SF₆這組產品 樣本與圖 36 比較起來顯然又更深了!而且也可以看到 Key Hole width 也變大了!不過這組樣品在氮化鈦層並沒有發現蝕刻痕跡所以從圖 34 我們從頂視圖看到是比較平坦的。 從以上 SEM 的觀察,結論為:

- 對氮化鈦層的蝕刻率上,使用 C₃F₈/O₂這組配方比使用 SF₆這 組配方來得高。
- 在鎬金屬凹陷方面的表現上,使用 C₃F₈/O₂這組配方比使用 SF₆這組配方來得理想。
- 在 Key Hole width 方面的表現上,使用 C₃F₈/O₂ 這組配方比使
 用 SF₆ 這組配方來得小。

5.1.2 WAT (Wafer Acceptance Test) 電性表現

鎬金屬蝕刻製程裡跟 WAT (Wafer Acceptance Test) 電性參數有關的參數主要有:接觸窗阻值(Rc, Contact Resistance)及 第一層金屬橋接值(M1 Brig, Metal 1 bridge)。

接觸窗阻值參數在晶圓電性測試裡的目的,為透過量測接觸窗的 電阻值來評估鎢金屬在接觸窗填洞(W Plug)是否有問題,其量測示意如 圖 38 所示。



圖 38. 接觸窗阻值量測示意

由於在鎢金屬蝕刻過程中可能會導致鎢金屬凹陷及 Key Hole width 變大,在後續金屬層濺鍍時與之接觸的狀況會受影響使接觸窗的 阻抗改變導致電路的功能異常,故需做此量測以確保接觸窗填洞在回 蝕刻後是正常的。

第一層金屬橋接值參數在晶圓電性測試裡的目的,為透過量測第

一層金屬橋接的電阻值來評估在鎢金屬蝕刻後,在氮化汰層上鎢金屬 殘留的狀況,其量測示意如圖 39 所示。



圖 39. 第一層金屬橋接值量測示意

將舊程式(主要反應氣體為 SF₆之配方)及新程式(本研究所開發 C₃F₈/O₂之配方)上線生產後,選定工廠裡某顆大宗主力產品平板顯示 器之驅動 IC(編號 C0416),收集接觸窗阻值(Rc, Contact Resistance)及 第一層金屬橋接值(M1 Brig, Metal 1 bridge)兩個電性參數的表現(區間 為 2007 年 1 月 ~ 2007 年 5 月)如圖 40 與 圖 41 所示所示。



A ALLER A

圖 40. 產品接觸窗阻值表現

圖 40 中包含了新程式(C₃F₈配方)以機台組 1(Group 1): EB-1、 EB-2、EB-3 及 EB-5 所生產的產品與舊程式(SF₆配方)以機台組 2(Group 2): EB-4 所生產的產品在接觸窗阻值方面的表現,從圖中可觀 察到兩組機台組間,在接觸窗阻值的表現並無明顯的差異。

將圖 40 整理成量化表,呈現如表 18 所示:

C0416 WAT_Contact RC

	Group 1 / C ₃ F ₈	Group 2 / SF ₆			
機台參數	P_Plus_RC_45	參數 機台	P_Plus_RC_45		
EB-1	161.3	EB-4	160.1		
EB-2	159.3				
EB-3	160.2				
EB-5	159.5	-			
群組平均	160.1	群組平均	160.1		

單位: μΩ

表 18. 接觸窗阻値之量化表

在新程式(C_3F_8 配方)/機台組 Group1 所得到的接觸窗阻值平均 維持在 160.1 $\mu \Omega$ (微歐姆, 1×10⁻⁶ Ohms),與舊程式(SF₆配方)/機台 組 Group2 所得到的平均值相同。

而圖 41 所示是包含了新程式(C₃F₈配方)同樣以機台組 Group 1 及所生產的產品與舊程式(SF₆配方)以機台組 Group 2 所生產的產品 在第一層金屬橋接值方面的表現,從圖中可觀察到兩組機台組間,在 第一層金屬橋接值的表現也是無明顯的差異。

50



圖 41. 產品第一層金屬橋接值表現

同樣將圖 41 整理成量化表,呈現如表 19 所示:

C0416	WAT_M1	Bridge	

	Group 1 / C ₃ F ₈	Group 2 / SF ₆		
<i>養</i> 台	M1_Bri_54	參數 機台	M1_Bri_54	
EB-1	0.01	EB-4	0.01	
EB-2	0.01			
EB-3	0.01			
EB-5	0.01			
群組平均	0.01	群組平均	0.01	

單位: $n\Omega$

表 19. 第一層金屬橋接值之量化表

新程式(C₃F₈配方)/機台組 Group1 所得到的第一層金屬橋接值 平均維持在 0.01 nΩ (奈歐姆, 1×10⁻⁹ Ohms),與舊程式(SF₆配方)/機 台組 Group2 所得到的平均值相同,兩者幾乎為零表示產品第一層金 屬線無短路的顧慮。

通過上述兩電性參數的檢驗,證明了新程式(本研究所開發 C₃F₈/ O₂之配方)上線生產,並不會造成產品在電性方面的影響。

51

5.1.3 CP (Chip Probe) Yield 表現

以相同於 5.1.2 節所選取之產品,並蒐集相同時間區間內之產品 良率同樣分成使用 C₃F₈配方與使用 SF₆配方的兩個群組整理如圖 42 所 示:



圖 42. 使用 C3F8 配方與使用 SF6 配方的產品良率

從圖的趨勢表現,可看得到兩組配方所呈現的良率在同一水準,將兩 組配方各生產機台的量化資料整理後,如表 20 所示:

Group 1 / C ₃ F ₈			Group 2 / SF ₆		
機台	平均良率	標準差	機台	平均良率	標準差
EB-1	85.9	3.1	EB-4	84.2	9.6
EB-2	86.1	3.2			
EB-3	85.7	2.8			
EB-5	85.4	7.5			
群組平均	85.8	4.1	群組平均	84.2	9.6

表 20. 使用 C3F8 配方與使用 SF6 配方的產品良率比較表 單位: %

在使用 C₃F₈配方的 4 部機台中(Group 1),所統計出來的平均良 率為 85.8%其標準差在 4.1;而使用 SF₆配方的機台(Group 2)良率則為 84.2%其標準差在 9.6,因此從數據結果得知,產品品質的變異約 1.9% 符合當初設定的品質的變異< 3% 目標,且良率的穩定度以資料的標 準差為指標來評估也是相當不錯。

5.2 鎢沉澱物(Tungsten Precipitate) 析出及解決對策

5.2.1 鎢沉澱物(Tungsten Precipitate)的產生

在 C₃F₈ 配方的新程式上線生產後一個偶然的機會中,線上有一 批產品因為停滯較久(約 13~18 小時)才進到下一站金屬層濺鍍,結果 發現該批產品型表面以顯微鏡觀察時看到型態似 particle 為凸出物,且 大都分布在接觸窗孔洞(Contact Hole)的不明瑕疵(Defect),如圖 43 所 示



圖 43. 分布在接觸窗孔洞的不明瑕疵

將此接觸窗孔洞的不明瑕疵樣品以電子束圖譜(EDAS,電子束1 μm)進行定性分析,發現其Defect點之組成元素有鎢(W)、氟(F)存 在(參考圖 44),故推測此不明瑕疵可能為蝕刻後含氟的物質(可能為殘 餘氣體夾雜在 Polymer 中)經曝露在大氣之下吸取水氣轉變成氫氟酸 (HF)與鎢金屬起化學反應而生成的鎢沉澱物(Tungsten Precipitate)。



由於在以往使用舊配方(SF₆)的製程時,也有經驗在鎢金屬蝕刻後 有相同鎢沉澱物析出的現象,但當時會發生鎢沉澱物的時間是在蝕刻 後靜置超過72小時才看到這種現象,且如果蝕刻後在72小時內送往 下一站完成水刷洗(Scrubber Rinse) 製程則不會有鎢沉澱物的析出。

5.2.2 鎢沉澱物析出解決對策

因此, 鎬金屬蝕刻後有鎬沉澱物析出的現象並非新製程(C₃F₈ 配 方)上線後特有的現象;且以現行的製程裡在技術上是有解決辦法的, 那就是水刷洗(Scrubber Rinse) 製程。

但是從另外一個角度思考,發生鎢沉澱物析出的時間變短了似乎 是一個變異,這種情形有可能的推測是:

鎢金屬蝕刻製程本身屬於高壓製程無論是使用 SF₆ 配方或是使用 C₃F₈ 配方,其反應壓力皆約在 500 mT ~ 900 mT 之譜,這樣的高壓 反應原本就比較容易生成較多的反應複合物(Polymer);而反應氣體中

的氟離子通常會殘存在 Polymer 當中,如前節所述, Polymer 經曝露在 大氣之下吸取水氣,水氣當中氫氧鍵(OH) 使 Polymer 裡面的氟離子轉 變成 HF(氫氟酸) 並與接觸窗裡的 Tungsten plug 鎢金屬起化學反應而 生成,這也就說明了在 SEM 照片中我們總是看到這些析出物只發生在 接觸窗上而且都為凸出狀的原因。

至於看到鎬沉澱物析出的時間變短,則可能原因為:這兩種氣體 的差別在於 C₃F₈成份上比 SF₆多了碳(C) 原子,碳原子在反應過程中 會導致 Polymer 變得更重,因而反應後 wafer 上的 Polymer 會比由 SF₆ 蝕刻的 wafer 多,故曝露到大氣後就比由 SF₆蝕刻的 wafer 更快使鎬金 屬起化學反應。

為充分掌握到底確切產生鎬沉澱物的時間為何? 特別做了靜置時間的觀察與比較,將5 組控片(有圖形) 分別給使用 SF₆ 配方的製程機台1組;使用 C₃F₈ 配方的製程機台5組,經蝕刻後直接靜置於晶舟 盒內每小時逐一檢查直到發現鎬沉澱物出現為止,其結果如表 21 所 示:

		£₽≡	ELSAN
Entity	Etch gas	W 析出物出現 Idle time (hour)	
	gas	無動作	加作Scrubber
EB-1	C_3F_8	20	>24
EB-2	C_3F_8	16	>24
EB-3	C_3F_8	18	>24
EB-4	SF ₆	>72	
EB-5	C_3F_8	21	>24

表 21. 鵭沉澱物析出時間比較表

從表 21 中可看到,使用 SF₆ 配方的這組控片仍舊是可超過 72 小時才有鎬沉澱物析出,而使用 C₃F₈ 配方的 5 組控片在 20 小時內即 可觀察到鎬沉澱物析出;兩個實驗組的 SEM 照片如圖 45 所示。



圖 45. 靜置時間實驗的觀察結果

根據上述結果,將使用 C₃F₈ 配方的 5 組機台及其 5 組控片在蝕刻後分 別靜置到接近(但不超出)相對應的鎬沉澱物析出時間,然後進行水刷洗 (Scrubber Rinse) 製程後再予以靜置並觀察,發現經過 Scrubber 後的控 片經過 24 小時以上都未再看到鎬沉澱物析出。

經以上實驗觀察結果證實,使用 C₃F₈ 配方進行鎢金屬蝕刻的產品發生鎢沉澱物析出時間的確比使用 SF₆ 配方進行鎢金屬蝕刻的產品短,但如果經過 Scrubber 步驟則都可使發生鎢沉澱物析出的時間大於 至少 24 小時。

因此,為解決這方面的困擾最快且最省成本的作法就是在生產運 作上做規範,限定鎢金屬蝕刻後的產品應該在12小時內完成水刷洗 (Scrubber Rinse) 製程步驟;另外,也強烈建議當機台因故未能完成蝕 刻步驟而退出反應腔時,若產品在退出前已有發生電漿反應的情形, 在產品退出後也應立即執行水刷洗步驟再做停滯。

第六章 研究成效之展現

6.1 MMTC / PFC 減量成果

本研究所開發 C₃F₈/O₂配方之鎬金屬回蝕刻新程式,於 2005 年 初正式在學生所服務的六吋晶圓廠上線進行所有產品之量產,目前除 了 0.32 µm 的部份產品因在金屬介層填洞(Tungsten Via) 的鎢金屬回 蝕刻製程尚需使用反應氣體為 SF₆配方之舊程式因而保留一機台專供 此製程目的使用外,其餘鎢金屬回蝕刻製程皆以 C₃F₈/O₂配方之新程 式取代,生產至今已有兩年多,通過大量生產且皆未發生與此製程相 關之產品異常事件的考驗,證實此配方製成是適用於實務生產上的。

自 2005 年以來,透過長期追蹤此製程變更後對 PFC 減量之貢獻,展現如圖 46 所示:



圖 46. SF。每年使用量與 MMTEC 每年累計狀況

在圖 46 中所展現的條狀圖部分是 SF₆ 氣體使用量,它是以工廠 該氣體在該年度每個月實際領用的公斤數來累加計算的,很明顯的蝕 刻部門的 SF₆ 氣體使用量,在 2005 年鎢金屬回蝕刻製程以 C₃F₈/O₂ 取 代 SF₆ 後,看到有明顯的降低(其中 2007 年的年用量是一預估量,它 是根據前兩年產能與使用狀況所預估出來的趨勢值);其減量的貢獻從 2004 年取代前每年使用總量 2,620 公斤到取代後 2006 年每年使用總量 1,480 公斤降幅達 43.5%。

在 MMTEC 指標方面(圖 46 中所展現的折線圖部分),是根據 2.2.1 節 "PFC 排放量評估指標 / 計算方式"所討論之方法予以換算後繪製 展現;因此在這部份也可看到顯著的貢獻,從 2004 年取代前每年總累 計值 0.003874 到取代後 2006 年每年使用總累計值 0.002046,降幅達 47.1%。

6.2 新程式對於成本影響之概估

 C_3F_8 氣體每公斤價格為 3,180 元台幣比 SF₆ 氣體每公斤價格為 1,072 元台幣貴了 2,108 元台幣,但是在製成的用量上每片經推算 C_3F_8 為 200sccm 而 SF₆卻高達 630sccm,經換算成重量單位則 C_3F_8 為 1.68 × 10^{-3} Kg/wafer; SF₆為 4.11 × 10^{-3} Kg/wafer,因此新舊程式的生產成本 如下表所示:



	\$Price (kg)	kg/wafer	\$/ wafer
C3F8	3180	1.68x10E-3	5.3
SF6	1072	4.11x10E-3	4.4

表 22. 新舊程式每片生產成本比較

整體來說使用 C₃F₈之製程的成本比使用 SF₆之製程的成本每片 wafer 高出約 0.9 元台幣,若以每月生產五萬片次來估,則每個月生產 成本高出約 4,5000~50,000 元台幣,對一個六吋晶圓廠的變動成本花 費來說應該是不算高。

雖然, PFC 破壞技術是環保問題轉價的技術,但以技術成熟度和 操作維修成本而言,目前是最可被半導體工廠使用的技術; PFC 燃燒 處理設備已有市售產品,唯其在燃燒過程中所產生之酸氣和微粒,需 以大量之洗滌水加以濾除,因此局部處理設備如何省水、減少設備體 積及降低操作維護成本仍有待努力。電漿技術可有效節省能源及處理 PFC,似乎也是一個很好的機會。但整體而言,這些都是後處理技術 只能應急 5-7 年。

因此,從另外一個角度來看,若因為這樣的成本考量而捨棄替代 製程氣體這類的方案來進行 PFC 減量計畫,則通常會以採用設置製程 尾氣處理設備的方式來進行,對於設置這類設備的資產投資花費通常 會在四到五百萬元不等,長期來說成本可被折舊攤提,但是這些設備 的運轉費用(水、電、氣..等)、維護的人力費用與維護的成本花費隨著 生產的持續也將一直伴隨且其每個月的花費應該不比 4,5000~50,000 元台幣低;而對於能源的耗用對環保的立場來說等於造成另外一個負 面的議題。

透過這個研究的成功經驗,期許能啟發業界除了在科技精進為人 類帶來更好更便利的物質生活的同時,也能為我們唯一賴以生存的地 球的環境保護問題傷害降到最低,藉著製程替代物質領域的研究與實 務應用,以治本的方法達到這樣的目的才是最好的選擇。



参考文獻

- 1. 何舜琴, 京都議定書生效後整體策略方向, 2005 全國能源會議, 2005 年 6 月
- 2. 呂慶慧, 產業首次與政府單位簽定溫室氣體排放減量合作備忘錄, 聯合國氣候變 化綱要公約資訊報導, 第四十一期, 第 10~14 頁
- 3. 黄正忠, 莫冬立譯(2005), 溫室氣體盤查議訂書-企業會計與報告標準(The Greenhouse Gas Protocal), 94 年第二版
- 紀國鐘,鄭晃忠,液晶顯示器技術手冊,經濟部技術處發行,台灣電子材料與元件協會出版,民國 92 年
- 5. 經濟部工業局,溫室效應氣體盤查減量宣導手冊,2004年
- 6. 財團法人中華民國永續發展協會,溫室氣體減量投資基礎分析,2002
- 7. 莫冬立, 劉國棟, 溫室氣體盤查議定書(GHG Protocal)的發展與應用, 工意污染防治, 第八十八期, 2003 年 10 月
- 李堅明,京都議定書生效後台灣二氧化碳減量整體因應策略,2005 全國能源會議, 2005 年 6 月
- 9. 顧洋,溫室氣體查核機制與 ISO 標準規範介紹,工安環保報導,第二十六期,2005 年 9月
- John H.S., Spyros N. P., Atmospheric Chemistry and Physics, Air Pollution to Climate Change, a Wiley-interscience publication 1997
- Marinelli L., Worth W., A white paper on Science, Policies and Control Technologies that Impact the U. S. Semiconductor Industry, Technology Transfer #93112074A-TR SEMATECH, 1994
- Brown R. S., Joseph A. Rossin, Kenneth A., PFC Emission Control, Solid State Technology, 2001
- 13. 周崇光, 積體電路製程尾氣控制技術之應用與發展, 環安中心論文集, 工業技術 研究院, 2004
- 14. 劉有台, 鄭淑惠, 噴射式電漿(Plasma Jet)處理含氟有害廢氣技術應用, 台灣半導 體產業協會簡訊專文, 2001
- 15. 鄭瑞祥, 游生任, 李壽南, 王光聖, TFT-LCD 產業 PFCs 排放減量現況評估, 中文 半導體技術雜誌, 2002 年
- 16. Ching-Huei Leu, Horng-Guang Leu, Yi-Lin Wu, Harry-Liao, Shou-Nan Li, PFCs Emissions Abatement for TFT-LCD Industry in Taiwan, Earth Technologies Forum Conference Washington, D. C., April 2002
- 17. 行政院環境保護署, 全氟化物 PFCs 排放減量防制技術手冊, 2004 年
- Shou-Nan Li, Jung-Nan Hsu, Hue-Ya Shih, Shu-Jen Lin, Jeng-Liang Hong, FTIR spectrometers measure scrubber abatement efficiencies, Solid State Technology July, 2002
- 19. 光電及半導體溫室氣體排放減量技術研習會, 2004年8月
- 20. 李曼君, 以電漿結合觸媒破壞去除 NF3 之初步研究, 國立中央大學環境工程研究 所, 2004 年 1 月
- 21. 呂榮峰, 吳關佑, 張木彬, 半導體製程之全氟化物控制技術, 國立中央大學環境 工程學刊, 第八期, 91 年
- 22. 葉安晉, 白曛綾, 以氨水洗滌去除二氧化碳溫室氣體之可行性研究, 國立交通大 學環境工程研究所博士論文, 2000 年 7 月
- 23. 林俊成, 森林碳交易市場的潛在賣方, 聯合國氣候變化綱要公約資訊報導, 第四 十三期
- 24. 李堅明, 高全球暖化潛勢溫室氣體之減量潛力分析, 臭氧層資訊保護站, 2004
- 25. 余榮彬, 全球半導體工業全氟化物排放減量蒙特利會議報告, 1998
- 26. 呂鴻光, 溫室氣體增加之影響及對策探討, 企業永續發展協會, 民國 93 年 3 月 31 日
- 27. 呂慶慧, 全球半導體產業 PFCs 排放減量現況技術報導, 簡訊專文 10 月號, 台灣 半導體產業協會, 2006
- 28. 行政院主計處, 溫室氣體減量概況, 行政院主計處, 民國 95 年 6 月
- 29. 許志義, 論全球溫室效應議題與因應對策, 經濟情勢暨評論季刊第二卷第四期, 經濟部, 民國八十六年二月
- 30. Gerhard Spitzlsperger, Andreas Rupp, Heike Lorenz, Recharacterization of a Tungsten etch back process with special emphasis on PFC emission reduction and throughput, Hitachi Semiconductor (Europe) GmbH, Jenaer Strasse 1, 84034 Landshut,
- 31. Joe Van Gompel, "PFCs in the Semiconductor Industry: A Primer", *Semiconductor International*