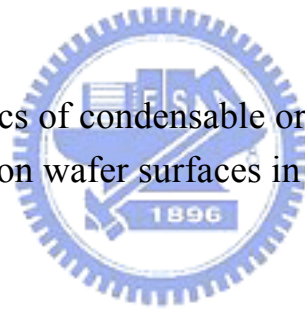


國立交通大學
環境工程研究所

博士論文

潔淨室凝結性有機污染物
之晶圓表面吸附沈積行為探討

Deposition characteristics of condensable organic airborne molecular
contaminants on wafer surfaces in cleanrooms



研究生：康育豪
指導教授：白曠綾教授
 鄧宗禹教授

中華民國九十四年七月

潔淨室凝結性有機污染物之晶圓表面吸附沈積行為探討

研究生：康育豪

指導教授：白曠綾、鄧宗禹

國立交通大學環境工程研究所

摘要

半導體產業已成為我國最重要的經濟發展產業，其中積體電路製造技術的快速發展，使我國早已躍升成為世界晶圓代工重鎮之一，然而當製程的關鍵線寬尺寸突破 0.1 微米而正式進入奈米等級之際，傳統針對微粒污染控制所設計之潔淨室將無法符合氣態分子污染物之潔淨需求，其中凝結性有機分子污染物質(organic airborne molecular contaminants)一旦沈積吸附於晶圓表面，將導致元件缺陷與製程良率下降。

本研究利用自動熱脫附氣相層析質譜儀(ATD-GC/MS)來完成半揮發性高沸點有機污染物之微量分析技術開發、並進行環境濃度與晶圓表面之污染偵測技術與潔淨室內材質之釋氣分析探討，以了解常見凝結性有機分子污染之種類、濃度大小與其潛在污染來源。其中針對半揮發性高沸點有機污染物(DEP、DBP)分析，本研究在環境中採樣體積為 0.1 m³時，其偵測極限約可達 0.05 μg m⁻³；而在六吋(150-mm)晶圓上，其表面沈積密度之偵測極限可達 0.03 ng cm⁻²。

藉由微環境(mini-environment)晶圓曝露實驗，本研究亦完成凝結性有機物表面沈積量與環境濃度、曝露時間、晶圓表面狀況、污染物種吸附特性等各項參數之關係探討，並建立單一物種之凝結性 oAMCs 表面吸附沈積動力模式，來描述凝結性 oAMCs 於表面沈積吸附行為。研究結果顯示較高分子量之凝結性 oAMCs 具有較大之吸附能力；而較低分子量之凝結性 oAMCs 則在曝露初期具有較高之吸附速率，故在短曝露時間內，其吸附沈積量將大於較高分子量之凝結性 oAMCs，因此在微污染的控制上，較低分子量之凝結性有機物質，將成為短時間曝露時主要污染控制對象。此外，利用吸附沈積動力模式計算，將獲得晶圓於製程中最大允許濃度或最大可曝露時間建議值，此結果可提供國內半導體相關產業在解決日漸嚴重 oAMCs 問題與發展微污染控制技術之參考。

Deposition characteristics of condensable organic airborne molecular contaminants on wafer surfaces in cleanrooms

Student: Yuhao Kang

Advisors: Hsunling Bai
Walter Den

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Semiconductor industry has been a central figure to the economic growth in Taiwan, especially for the fabrication sector of integrated circuit (IC) that has evolved into world-leading status. The fabrication technology advances so far that the feature size (or critical line-width) of IC devices has now broken the 0.1 μm barrier and into the nano-scale age. This progress discloses that the traditional definition of a “cleanroom” environment may become increasingly inadequate because prevention of particulate contamination may no longer be a critical issue. As the condensable organic airborne molecular contaminants (oAMCs) depositing on wafer surfaces, it results in deterioration on device performance and reduces semiconductor device yield.

Using auto thermal-desorption coupled with a gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS) instrument, an analytical technique for trace quantity of semi-volatile high boiling-point organic compounds was developed. The analytical methods for the determination of ambient oAMC concentrations and their surface density on wafer surfaces, as well as the outgassing analyses of materials used in the cleanroom, were also evaluated. The analytical method for the trace analyses of the target contaminants, namely diethyl and dibutyl phthalates, was capable of achieving detection limits of 0.05 $\mu\text{g m}^{-3}$ for 0.1 m^3 air samples and 0.03 ng cm^{-2} for 150-mm wafer surface density in this study.

The correlations between surface density, ambient concentration, exposure duration, and wafer surface preparation were determined from the wafer exposure studies in mini-environment. The deposition kinetics of single compound (DEP or DBP) was also developed. The results revealed that the condensable oAMCs with relatively higher molecular-weight possess greater sticking capability or potential, while those with relatively lower molecular-weight generally have greater adsorption

rate at the initial exposure stage. Consequently, for short exposure time the lower molecular-weight condensable oAMCs may be a more important contamination problem than the higher molecular-weight condensable ones.

The suggested threshold limits for the allowable maximum ambient concentrations and wafer exposure times were proposed based on the deposition kinetics and simulation. The results provide practical information on resolving the progressively device deterioration caused by the oAMCs contamination, and on the development of control technologies for micro-contaminants in semiconductor cleanrooms.



誌 謝

五年的博班生涯轉眼即逝，在此期間，承蒙恩師 白曠綾教授與鄧宗禹教授的不吝教誨與指導下，使我除了在學業與研究上獲益匪淺外，對於複雜的人際關係與處事態度上，亦使我獲得不少寶貴的經驗與知識，在此獻上我最大的感謝與敬意，同時感謝亞翔工程公司楊政諭經理，提供研究上昂貴的設備與潔淨室，使本論文能夠順利完成，也感謝洪益夫教授、蔡春進教授、柯富祥教授與胡石政教授於口試期間，提供不少寶貴建議與指正，使論文更趨於完善。

此外感謝於工研院能資所工讀期間，黃蓓芸研究員、鄭名山博士、周雅文博士與曾鵬樟主任於生活上的照顧與研究上的指導，使我在你們身上學到很多東西。而在學期間，感謝學長林家欣博士提供研究上的協助與生活上的陪伴，同時感謝育旨、建志、錦德在生活上的關懷，一起和老師到日本廣島大學訪問的回憶，我會永遠記得，學弟聖傑、小白、王董與其他壘球隊的學弟，有你們的陪伴，使我的研究生生活更加充實與健康。

最後，感謝我最親愛的家人，給了我一個這麼好環境，讓我可以無後顧之憂地鑽研於學業上，並默默的支持與鼓勵我，還有女友心嘉一路的陪伴，使我枯燥的研究生生活，豐富了許多，我想再多的言語也無法表達完我內心對你們的感激與祝福，僅以此論文獻給你們，謝謝。

謹誌於交大環工所 2005 年 7 月

目 錄

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 第一章 前言 | 1 |
| 1.1 研究緣起..... | 1 |
| 1.2 研究目的..... | 3 |
| 第二章 文獻回顧 | 5 |
| 2.1 氣態分子污染物之來源與影響..... | 5 |
| 2.2 氣態分子污染物之分類與規範..... | 12 |
| 2.3 凝結性oAMCs吸附特性與吸附模式..... | 17 |
| 2.3.1 凝結性oAMCs吸附特性..... | 17 |
| 2.3.2 晶圓表面狀況oAMCs吸附影響..... | 21 |
| 2.3.3 凝結性oAMCs吸附模式分析..... | 23 |
| 2.4 凝結性oAMCs監測技術與分析方法..... | 27 |
| 2.4.1 潔淨室環境中凝結性oAMCs分析技術..... | 27 |
| 2.4.2 晶圓表面上凝結性oAMCs分析技術..... | 29 |
| 2.5 oAMCs釋氣方法調查..... | 33 |
| 2.6 氣態分子污染物控制策略與措施..... | 37 |
| 第三章 研究方法 | 41 |
| 3.1 凝結性oAMCs微量分析技術..... | 42 |
| 3.1.1 晶圓表面微污染粒子型態與元素分析..... | 42 |
| 3.1.2 半揮發性高沸點有機性氣體定量分析..... | 43 |
| 3.1.3 樣品分析品保及品管..... | 50 |
| 3.1.4 環境中有機污染物分析方法..... | 53 |
| 3.1.5 晶圓表面分析與釋氣調查方法..... | 56 |
| 3.2 微環境晶圓曝露控制實驗..... | 62 |
| 3.2.1 晶圓曝露模擬實驗..... | 62 |
| 3.2.2 吸附沈積模式建立..... | 65 |
| 3.2.3 單分子層最大飽和沈積量(C_s, \max)..... | 66 |
| 3.2.4 黏附係數(Sticking Coefficient)..... | 68 |
| 第四章 結果與討論 | 70 |
| 4.1 凝結性oAMCs微量分析技術..... | 70 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.1 晶圓表面微污染物質之外觀形態與元素分析 | 70 |
| 4.1.2 半揮發性高沸點oAMCs定量方法探討 | 80 |
| 4.1.3 實廠潔淨室內有機性氣體分布與物種分析 | 89 |
| 4.1.4 材質釋氣調查結果分析 | 97 |
| 4.2 微環境晶圓曝露控制實驗 | 110 |
| 4.2.1 鄰苯二甲酸酯類之表面沈積行為探討 | 110 |
| 4.2.2 不同環境濃度與不同晶圓表面之吸附變化 | 115 |
| 4.2.3 DEP與DBP吸附行為差異 | 118 |
| 4.2.4 DEP與DBP吸附動力模式 | 120 |
| 4.2.5 黏附係數(Sticking Coefficient, E)計算 | 125 |
| 4.2.6 最大可允許環境濃度與曝露時間之恕限值 | 129 |
| 第五章 結論與建議 | 131 |
| 5.1 結論 | 131 |
| 5.1.1.凝結性oAMCs之微量分析技術 | 131 |
| 5.1.2.微環境晶圓曝露實驗 | 134 |
| 5.2 建議 | 131 |
| 第六章 參考文獻 | 137 |



表 目 錄

| | |
|--|-----|
| 表 2.1、潔淨室內常見有機污染物之來源與影響..... | 11 |
| 表 2.2、SEMI提出之AMCs類別及其化學污染物..... | 13 |
| 表 2.3、SEMI提出之環境中AMCs等級分類..... | 13 |
| 表 2.4、0.25 μ m製程AMC於各種製程下之濃度管理限值..... | 13 |
| 表 2.5、晶圓表面製備時所需條件(2003 年版)..... | 15 |
| 表 2.6、各製程環境之AMCs濃度限制需求..... | 15 |
| 表 2.7、常見商用濾網基材與吸附劑..... | 39 |
| 表 3.1、DEP 與 DBP 基本物理特性..... | 44 |
| 表 3.2、吸附管型號與其吸附特性表..... | 46 |
| 表 3.3、自動熱脫附儀(ATD)與 GC-MS 之操作條件表..... | 49 |
| 表 3.4、晶圓分析匣系統操作參數表..... | 57 |
| 表 3.5、晶圓表面上 oAMCs 之最大表面飽和吸附量比較表..... | 67 |
| 表 4.1、晶圓表面微粒斑點物質 SEM/EDS 分析結果統計分類表..... | 71 |
| 表 4.2、DEP 與 DBP 之檢量線與精確度分析(n= 6)..... | 81 |
| 表 4.3、DEP 與 DBP 之空白值、標準差、方法偵測極限、回收率測試結果..... | 88 |
| 表 4.4、顯影機台旁曝露 24 小時各晶圓表面之染物相對濃度比較..... | 93 |
| 表 4.5、三種墊圈(O-ring)材質之主要有機釋氣成分..... | 99 |
| 表 4.6、目前常使用於潔淨室內之釋氣材料..... | 101 |
| 表 4.7、潔淨室建材塑膠氣密壓條之釋氣成分半定量分析..... | 102 |
| 表 4.8、潔淨室內常使用矽膠墊片(Silicon)之釋氣成分半定量分析..... | 104 |
| 表 4.9、密封劑(SE5088)之釋氣成分半定量分析..... | 105 |
| 表 4.10、新切面 EPDM 墊片之半定量釋氣成分分析..... | 108 |
| 表 4.11、一段時間之 EPDM 墊片之釋氣成分半定量分析..... | 108 |
| 表 4.12、鄰苯二甲酸酯類於不同環境濃度與曝露時間之表面沈積調查..... | 111 |
| 表 4.13、晶圓表面上凝結性有機物之黏附係數調查比較表..... | 126 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2.1、晶圓表面分析系統..... | 18 |
| 圖 2.2、不同控制狀況下晶圓表面有機污染物質分析示意圖..... | 18 |
| 圖 2.3、晶圓切片採樣分析方法流程示意圖..... | 31 |
| 圖 3.1、ATD-GC/MS 分析系統儀器圖..... | 44 |
| 圖 3.2、改良式標準品汽化注射裝置示意圖..... | 47 |
| 圖 3.3、品質管制分析流程圖..... | 51 |
| 圖 3.4、個人採樣器串接吸附管示意圖..... | 54 |
| 圖 3.5、NDL 黃光區內機台位置與空氣採樣監測地點示意圖..... | 55 |
| 圖 3.6、晶圓熱脫附密閉匣分析系統示意圖..... | 57 |
| 圖 3.7、潔淨室內結構建材之塑膠壓條..... | 59 |
| 圖 3.8、潔淨室內常使用之墊片(Silicon)..... | 59 |
| 圖 3.9、潔淨室內使用之密封劑(SE5088)..... | 60 |
| 圖 3.10、潔淨室內使用之墊片(EPDM)..... | 60 |
| 圖 3.11、潔淨室內使用之密封壓條(PTFE)..... | 61 |
| 圖 3.12、微環境晶圓曝露系統圖..... | 63 |
| 圖 3.13、微環境晶圓曝露實驗流程圖..... | 64 |
| 圖 4.1、第 1 類元素組態(C-O)之 SEM/EDS 影像分析圖譜..... | 73 |
| 圖 4.2、第 2 類元素組態(C-O-Cl)之 SEM/EDS 影像分析圖譜..... | 74 |
| 圖 4.3、第 3 類元素組態(Cl-K)之 SEM/EDS 影像分析圖譜..... | 75 |
| 圖 4.4、第 4 類元素組態(C-O-K-P)之 SEM/EDS 影像分析圖譜..... | 77 |
| 圖 4.5、第 5 類元素組態(C-O-Na-Mg-Al-P-S-Cl-K-Ca-Fe)之 SEM/EDS 分析圖譜..... | 78 |
| 圖 4.6、經由不同程序下備製 DEP 與 DBP 標準吸附管之 GC-MS 結果比較圖..... | 83 |
| 圖 4.7、注射汽化裝置在不同操作溫度(A) 400°C (B) 320°C 製備 DEP 標準吸附管 GC 層析圖譜..... | 85 |
| 圖 4.8、注射汽化裝置在不同流速與三種收集間隔時間下製備(a) DEP 與(b)DBP 標準吸附管之 GC-MS 分析結果..... | 86 |
| 圖 4.9、各機台(Track system、Spin coater、Developer)附近之 GC 分析圖譜..... | 90 |
| 圖 4.10、顯影機旁曝露 12 小時之晶圓表面分析層析圖譜..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| 圖 4.11、顯影機台旁曝露 24 小時之不同晶圓表面分析圖 | 93 |
| 圖 4.12、半導體廠潔淨室黃光區環境中有機污染物之氣相層析圖 | 95 |
| 圖 4.13、三種墊圈 Kalrez®、Viton®、silicone 之釋氣 GC 分析圖譜 | 98 |
| 圖 4.14、甲苯之檢量線線性範圍 | 101 |
| 圖 4.15、潔淨室內塑膠壓條建材之釋氣 GC 分析圖譜 | 102 |
| 圖 4.16、潔淨室內常使用矽膠墊片(Silicon)之釋氣 GC 分析圖譜 | 104 |
| 圖 4.17、潔淨室內常使用密封劑(SE5088)之釋氣 GC 分析圖譜 | 105 |
| 圖 4.18、(a)新切截面(b)使用一段時間後 EPDM 墊片釋氣之 GC 分析圖譜 | 107 |
| 圖 4.19、潔淨室內使用密封材(PTFE)之釋氣層析圖譜 | 109 |
| 圖 4.20、為高/低環境濃度下 DEP 表面沈積量隨時間變化趨勢圖 | 116 |
| 圖 4.21、DEP 於 SiO ₂ 與 Si ₃ N ₄ 晶圓表面之沈積密度隨環境濃度之變化 | 116 |
| 圖 4.22、凝結性有機物(a)DEP(b)DBP 表面沈積密度與環境濃度之關係圖 | 119 |
| 圖 4.23、黏附係數常數(k_{ad})與脫附係數常數(k_{de})之敏感度分析 | 121 |
| 圖 4.24、(a)DEP 與 (b)DBP 於不同環境濃度表面沈積密度隨時間之實驗值與模擬曲線 | 122 |
| 圖 4.25、沈積吸附曲線隨不同參數(a) k_{de} 值(b) k_{ad} 值(C) S_{max} 增加之變化 | 124 |
| 圖 4.26、不同環境濃度下 DEP 與 DBP 物種之黏附係數曲線變化 | 128 |
| 圖 4.27、(a)DEP (b)DBP 於不同環境濃度下允許最大曝露時間之恕限值 | 130 |

符號說明

| | |
|------------------|--|
| C_g | 環境中氣態濃度(ng cm^{-3}) |
| $C_{g,i}$ | i 污染物之環境中氣態濃度(ng cm^{-3}) |
| C_s | 表面沈積密度(ng cm^{-2}) |
| $C_{s,bg}$ | 其他非考量污染物種與晶圓背景密度值(ng cm^{-2}) |
| $C_{s,e}$ | 最大有效單分子層飽和吸附量(ng cm^{-2}) |
| $C_{s,i}$ | i 污染物之表面沈積密度(ng cm^{-2}) |
| $C_{s,max}$ | 晶圓表面單分子層最大飽和吸附量(ng cm^{-2}) |
| $C_{s,total}$ | 表面污染沈積密度總和(ng cm^{-2}) |
| E | 黏附係數(sticking coefficient) |
| E_{ave} | 某曝露時間內之平均黏附係數 |
| $E(t)$ | 時間相依之黏附係數(time-dependent sticking coefficient) |
| J_{in} | 氣體分子撞擊表面之總質量通量($\text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) |
| k_{ad} | 吸附速率常數(cm min^{-1}) |
| $k_{ad,i}$ | i 污染物之吸附速率常數($\text{cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$) |
| k_B | 波茲曼常數(Boltzmann constant, $1.38 \times 10^{-16} \text{ dyn cm K}^{-1}$) , |
| k_{de} | 脫附速率常數(min^{-1}) |
| $k_{de,i}$ | i 污染物之脫附速率常數(min^{-1}) |
| m | 氣體分子之分子量 |
| R_{dep} | 單位面積下有效沈積速率($\text{ng cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) |
| T | 環境溫度(K) |
| u | 垂直方向之層流速度(cm min^{-1}) |
| V_T | 平均分子熱運動速度(cm min^{-1}) |
| $\bar{\omega}$ | 能量井距離內的平均振動頻率 |
| $\sum_j C_{s,j}$ | 多項污染物沈積總和 |

縮寫說明

組織與標準方法—

ASTM: The American Society for Testing and Materials

IDEMA: The International Disk Drive Equipment and Material Association

IEST: Institution of Environment Science and Technology

ITRS: International technology roadmap for semiconductor

SEMI: Semiconductor Equipment and Materials International

SIA: Semiconductor Industry Association

儀器—

APIMS: Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer

ATD-GC/MS: Auto-Thermal Desorption, Gas Chromatography-Mass Spectrometry

CPC: Condensation Particle Counter

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

FTIR: Fourier Transforms Infrared Spectroscopy

QCM: Quartz Crystal Microbalance

SAW: Surface Acoustic Wave

SEM: Scanning Electron Microscope

TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

WTD-GC/MS: Wafer Thermal Desorption- GC/MS

化學品—

DAB: diacetyl benzene

DBP: dibutyl phthalate

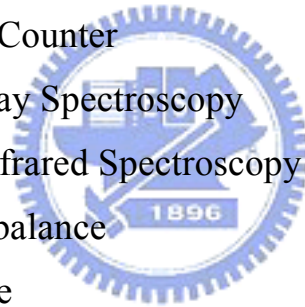
DBQ: di-*tert*-butyl benzoquinone

DEP: diethyl phthalate

DOP: dioctyl phthalate

EPDM: ethylene propylene diene monomer

PTFE: poly-tetra-fluoro-ethylene



第一章 前言

1.1 研究緣起

近年來隨著奈米科技(nano-technology)在全球如火如荼的發展下，我國在累積多年的半導體製程技術，早已進入次微米(sub-micron)的範圍，目前許多以半導體為基材的電子元件(如電晶體)及連結線寬尺寸都已縮小至 90nm 以下，並且有越來越精細縮小的趨勢，使得製程環境中所存在的微塵粒子及分子狀污染物質之敏感度相對提高，成為產品可靠性與產品良率好壞的主要因素，而未來晶圓製造之潔淨環境限制將比現在更為嚴格。

在早期半導體的潔淨室中，其潔淨度的等級劃分多止於對單位體積下微粒的粒徑大小與顆粒數量濃度上進行規範，並將室內之溫溼度、室內壓力、氣流速度與氣流分布、噪音振動及照明、靜電等控制在一定的需求範圍內，使此環境成為適合晶圓生產之高潔淨環境;然而對於環境中微量氣態分子污染物(Airborne Molecular Contaminants, AMCs)濃度，則未有任何明確的限制與規範。當追求元件精密細小的同時，積體電路製程的程序將更趨於複雜，而使用的化學原料亦將更多更複雜，因此隨著潔淨室內的氣態分子污染物質對製程良劣影響逐漸增加，使其重要性在近年來逐漸受到重視。

氣態分子污染物的多寡並未與目前的潔淨室等級形成直接關係，已有文獻報告指出class 1 潔淨室內氣態污染物之濃度可能比class 10 還大^[1]，顯示在愈先進的製程氣態分子污染物所造成問題可能更為嚴重;另外，氣態分子污染物不但對晶圓表面之潔淨程度有直接的負面影響，更有可能間接經由氣態化學反應轉形成固態粒子沈積於晶圓表面而造成元件之缺陷。

由於對潔淨度的需求提高，潔淨室的設計目前已從大廳式(ballroom

type)演變成隔間式(bayroom type)以及小環境式(mini-environment)的設計，並配合目前堪稱主流的風機濾網機組(fan-filter unit, FFU)，以期望能降低微污染對製程良率的影響與節能之目的^[2]。隨著新式製程的演進與需求，近幾年來更已朝向微小環境式與標準機械介面設計(standard mechanical interface, SMIF)系統發展，期望將粒狀污染物降至最低程度^[3]。然而，儘管經過這些努力，氣態分子污染物的控制仍是一大挑戰，原因為氣態分子污染物可以輕易穿透非化學吸附型濾網，因此這些設備與措施似乎未能完善的解決氣態分子污染物之問題。

有機性氣態分子污染物(oAMCs)一旦吸附沈積於晶圓表面上，將會導致元件缺陷及降低製程良率，由於oAMCs之吸附沈積機制相當複雜，而且並不是每一種存在於環境中之oAMCs皆會沈積於晶圓表面上造成元件缺陷^[4]，表面吸附沈積量與污染物本身之物理化學特性、晶圓表面特性、污染物環境濃度、曝露時間、環境條件等因素皆有關係，若再考量其他oAMCs同時進行吸附競爭時，對於環境中oAMCs之晶圓表面吸附行為之調查研究將顯得更為複雜與困難。

過去雖有文獻曾探討凝結性oAMCs吸附沈積行為或建立其吸附模式^[5,6,7,8]，但其皆直接將晶圓置放於實際潔淨室中進行曝露，並觀察於長時間曝露下晶圓表面污染物之吸附變化，其中部分研究之曝露時間甚至長達十天以上，然而在實際的半導體製程中，晶圓於環境中之曝露時間大部分約只在數小時內，而且即使在短時間曝露下，晶圓表面污染沈積量亦可能已達到致缺陷之界限值，故對於短時間曝露oAMCs吸附沈積行為之相關研究與資訊仍然較為缺乏。

另外，若是利用實廠中多項污染物種吸附沈積結果來求取單一分子污染物之吸/脫附速率常數或建立其吸附模式時，此結果將可能因各半導體廠與廠之間內部環境污染物組成成分與濃度不同而導致偏差，而目前對於單一污染物種之吸附/脫附速率常數，或其黏附係數大小，可獲得之資訊亦相當有限，因此本研究利用一微環境晶圓曝露模擬系統，針對單

一物種之吸附特性進行短時間曝露沈積調查，以了解各污染物種之吸/脫附速率常數、黏附係數大小與其吸附沈積行為，最後再利用吸附模式來進行晶圓表面吸附沈積潛勢預測，來提供最大可允許曝露時間或環境濃度之建議值，研究結果將可提供國內許多半導體或面板相關產業，未來在面對處理日漸嚴重 AMCs 問題或發展微污染控制技術時之參考。

1.2 研究目的

為了防止有機性微污染物質吸附沈積於晶圓表面，本研究將進行一系列相關研究工作，如凝結性有機物定量分析方法、潔淨室內環境監測分析、晶圓表面微污染分析、材質釋氣方法調查、微環境模擬控制系統(mini-environment)、凝結性 oAMCs 吸附沈積動力模式等研究，以全盤瞭解潔淨室中凝結性有機污染物之偵測技術、吸附沈積機制、表面沈積量與環境濃度、曝露時間之關係、污染物吸附特性與其黏附係數(sticking coefficient)大小，最後進行晶圓表面 oAMCs 沈積潛勢預測，以有效防止有機性凝結性污染物質沈積之目的。

因此，本研究之主要目的可總結列舉如下：

1. 針對半導體黃光微影製程區，完成晶圓表面上微污染物質之型態與元素分析，依其種類型態分類、以了解各污染微粒之外觀型態與其組成成分之關係。
2. 完成晶圓表面或潔淨室中半揮發性高沸點有機物質之微量分析方法。
3. 針對半導體黃光微影製程區，進行環境中有機性污染物之採樣監測工作，並完成晶圓曝露之表面分析實驗。
4. 進行國內半導體廠內常見之結構材質進行釋氣(outgassing)分析調查，以了解污染物之可能來源與成因。
5. 利用微環境工作平台之污染控制，模擬探討高吸附特性之有機污染物種，在不同環境濃度與不同曝露時間下，其於晶圓表面沈積量變化。

6. 同時比較不同之晶圓表面(SiO_2 、 Si_3N_4)對表面沈積物之影響，與不同有機污染物種(DEP、DBP)對其黏附係數(sticking coefficient)或沈積速率之變化。
7. 建立單一物種凝結性 oAMCs 之晶圓表面吸附沈積模式，並進行污染物吸附之潛勢分析，提供最大可允許曝露時間或環境濃度限值。



第二章 文獻回顧

2.1 氣態分子污染物之來源與影響

高科技半導體產業屬於超精密之工業，其對於原料的品質純度和廠內潔淨度的要求，更甚於其他產業，而製程中所使用到的有機溶劑、酸鹼溶劑、化學原料與塑膠結構材料等，因其具有高揮發與高釋氣等特性，故容易散佈於各製程環境中，使製程中的晶圓受環境污染而損害，並降低元件之良率與可靠度。一個成功的半導體元件製程需具有高產品良率 (product yield) 與高可靠性 (reliability)，在製程技術逐漸成熟與元件線寬持續縮小之際，空氣中之分子級污染物對於製程良率帶來之影響也隨之浮上檯面。

事實上，AMCs的潛在影響包括降低製程與元件的可靠性、員工作业安全與衛生、以及區域作業環境的破壞，早在約 15 年前就曾被提出討論^[9]，但是由於過去元件尺寸對氣態分子污染的敏感度不高，因此傳統潔淨室設計仍針對微塵顆粒進行過濾去除，而未考慮氣態污染物的防制。直到近幾年來因元件線寬小於 $0.25\mu\text{m}$ 的製程良率無法提升，才逐漸開始重視AMCs的潛在影響。而當新世代的技術要求線寬縮小至奈米尺寸 ($<100\text{ nm}$)，並希望能在單位晶圓上製作更多的元件時，AMCs的控制儼然成為主要製程環境的要求之一。

早期所著重的微粒污染控制技術，目前已有相當程度的了解，並發展出許多有效的控制技術，如高效能的空氣濾網 HEPA filter (High Efficient Particulate Air Filter) 或超低量微粒穿透濾網 ULPA filter (Ultra Low Penetration Air Filter) 來過濾空氣，以達到一定程度的改善，而商用化的空氣濾網，如 HEPA 濾網已可達到 99.97% ($0.3\mu\text{m}$ 以上) 的去除效率，而 ULPA 濾網則可達到 99.999% ($0.12\mu\text{m}$ 以上) 的去除效率，因此潔淨室內之污染微粒濃度數目能輕易受到控制與降低。

相對的，在氣態分子污染物的部份就不像微粒狀污染物容易控制與去除，主要是因為分子狀氣態污染物具有下列特性：1.較小之體積與其組成成分較複雜，2.有較快速之吸附、脫附速率，3.有較高的質量濃度值，4.較易與晶圓表面間發生反應，5.易與其他化學物質快速發生反應。因此AMCs的問題不像粒狀污染物來的單純與容易控制。

有學者針對潔淨室內分子污染物與微粒污染物沈積於晶圓表面的速率(surface arrival rate)進行研究，發現一般在潔淨室內之總有機氣態污染物濃度約略 $100\mu\text{g m}^{-3}$ (10^5 ng m^{-3})，且在愈先進的製程濃度值將會更高；而粒狀污染物濃度在等級為class 100 潔淨室中則約為 20 ng m^{-3} ，兩者在質量濃度上就相差了 5000 倍，加上氣態分子的擴散速率遠超於微粒，故氣態有機污染物沈降到晶圓表面之速率將遠高於微粒數個數量級^[10]，因此現今半導體產業之污染防治重心，將逐漸轉移到AMCs的控制上，目前也有許多研究陸續探討出AMCs來源與其對製程元件缺陷的關聯性。

在無機性AMCs之污染來源調查方面，由於一般工業化國家皆有空氣污染的問題存在，如高濃度之臭氧、硫化物、氮化物等污染，這些污染物可能經外氣空調系統進入潔淨室中，例如設置於海岸線附近之潔淨室可發現環境中有較高濃度的氯與硼污染物，而設廠於農業區附近之潔淨室則發現空氣中有不尋常濃度的胺化物，其來源應是添加入土壤的肥料散發所導致^[11]。

除了經由外氣空調系統進行潔淨室外，在廠內製程區的部分，Lue et al.^[12,13]曾利用離子色層分析儀(ion chromatography, IC)進行潔淨室內環境中無機污染物監測分析，研究結果發現在濕式潔淨區(wet station)所測得之污染物種類數量與濃度為最高，包括氫氟酸、氫氯酸、硫酸、硝酸、氨氣等與其他金屬離子如鉀離子、鎂離子等。這些酸/鹼性分子污染物容易與晶圓表面產生反應，造成金屬線腐蝕(HCl、HF、H₂SO₄)或閘極氧化層絕緣性劣化((NH₄)₂SO₄鹽粒)等問題。

製程區中除了清洗製程區存有高濃度的酸液蒸氣會嚴重劣化高敏感

度的電子儀器與元件外，離子植入製程所產生之砷、硼、磷、HCl 等污染，將成為摻雜性污染潛在來源，而蝕刻製程中所產生二氯二氟代甲烷(Freon)、四氯化碳、HCl、HF 等製程氣體亦是潛在污染來源之一。

若環境中酸性AMCs濃度過高，如HF、HCl、H₂SO₄等污染物，在經由循環系統至FFU風機濾網機組時，將會侵蝕HEPA/ULPA濾網中的硼矽玻璃纖維，因而釋出硼化物至空氣中，導致矽晶圓與多結晶矽的不純物摻雜條件改變^[1]。另外當裝置一新型HEPA濾網時，潔淨室內含磷化合物的濃度將隨之增加，並以三乙基磷酸鹽(Triethylphosphate, TEP)的形式吸附於晶圓表面上，造成不純物摻雜條件的改變，有研究指出該物質為濾網材質中的密封劑^[14]，此外若HEPA濾網中使用聚脲酯(polyurethane, PU)來黏著濾網和模組時，亦可能產生有機磷化合物(tri(β -chloroisopropyl)phosphate, Fyrol PCF)污染物質^[15]，因此在選擇HEPA濾網時，需考量材質所含成份，避免逸散於潔淨室中造成污染。

在早期微影製程(0.25 μ m)，只要透過適當的化學過濾設備，將機台內鹼性AMCs控制於數個ppb以下即可避免缺陷發生，但隨製程進展至0.1 μ m以下時，即使環境中鹼性AMCs維持在ppb濃度下，仍會對微影製程造成衝擊，其主要機制為鹼性AMCs易與深紫外線光阻劑中的光酸放大產生劑(Chemically Amplified)接觸產生中和反應，造成阻劑而不易被顯影形成「T-top」現象。MacDonald et al.^[16,17]就曾將塗覆光阻劑的晶圓曝露於含有 10 ppb N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)的空氣中，並以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察晶圓表面狀態及量測NMP附著量做比較，其結果發現無論是塗覆正光阻或負光阻，微量之NMP皆會以不同機制對微影製程產生缺陷。因此為了降低鹼性AMCs對阻劑微影的影響，目前可解決的方法即是改善修正光阻劑之化學成份或有替代性非敏感性光阻劑之測試，或提升化學過濾網之效能，並隨時進行鹼性AMCs的即時監測，以防止鹼性污染物質濃度突然升高。

在有機性氣態污染物方面，其造成的影響不亞於無機污染物，甚至

被認為可能是造成一些元件缺陷產生的主要元凶。有機微污染可導致的狀況包括氧化層不當成長、非控制性蝕刻、閘極氧化層崩潰電壓的下降等缺陷，進而降低製程良率，同時也會間接造成晶片表面條紋化(streaking)、霧面化(hazing)、或疏水化(hydrophobic surface)^[26]。

過去有機性AMCs於黃光區內曝光機台鏡片之污染影響，一直都很少受到重視，直到微影製程的曝光波光由 193nm 提升到 157nm 時，環境中碳氫類有機性物質容易吸收 157nm 的深紫外光，造成曝光不均或不足而影響製程，才也逐漸受到重視^[18]。另外，凝結性有機AMCs 吸附沈積於光學鏡面上產生霧化凝結現象，將造成曝光的光源不足或偏折，亦是造成缺陷的原因之一。

國內工研院葉銘鵬等人^[19]，曾利用不鏽鋼筒(TO-15)、氣相層析質譜儀(GC/MS)方法，針對某半導體廠作業環境進行採樣分析，由結果顯示潔淨室內可偵測到的物種約有 56 種之多，分別為長鏈式碳氫化合物、苯環類、鹵素類、醇類、醛酮醜酯類等，不過其多局限於C₃~C₁₂之有機污染物。其中除了異丙醇(Isopropanol)與丙酮(Acetone)濃度部份高於 1ppm 外，其餘污染物濃度皆小於 1ppm；蝕刻區內之總碳氫化合物濃度高於其他製程區(黃光區、薄膜區、擴散區)。潔淨室之苯、2-甲氧基-2-甲基丙烷(2-Methoxy-2-methyl- propane, MTBE)，因其在各製程區內濃度平均變化且與室外大氣量測濃度相當，且MTBE又為無鉛汽油辛烷值增加劑，故其主要應來自於室外交通工具的廢氣，於外氣補氣時進入潔淨室內。甲苯、二甲苯的來源，除了來自於交通工具之排放外，半導體製程所用之顯影劑或光阻劑內的溶劑(Solvent)亦常含有甲苯與二甲苯等物質。

潔淨室內的部分有機性結構材料物質，會因為與空氣接觸後經由空調循環系統擴散至全部廠區，成為有機性AMCs污染來源之一。因此在建構新廠或使用這些結構物質前，先期進行有機物材質之釋氣潛勢分析，將有助於減緩有機性AMCs所造成之影響與衝擊。Inoue et al.^[20]曾針對潔淨室內各結構材質進行釋氣分析，以掌握環境中有機物濃度分佈與

物種型態。由其針對新建好之潔淨室監測結果可知，在完工一個月時，廠內結構物所釋放有機污染物濃度有快速下降的跡象；而在四個月後，有機污染物濃度下降的趨勢則趨於平緩，並指出主要污染物質為 2-ethyl 1-hexanol、phthalate esters，其主要來自於乙烯基材質的塑膠容器與使用在潔淨室地板與隔板牆中塑化劑的材質。

另一學者Takeda et al.^[21]則針對新廠潔淨室環境中總有機污染物濃度進行長時間之監測，其發現剛完成時之初始濃度維持在 $780 \mu\text{g m}^{-3}$ ，六個月後降至約 $100 \mu\text{g m}^{-3}$ ，減少至 1/8 初始濃度，並於 3 年後達一平衡穩定之值，其中DOP與LMCs (low molecular- weight siloxanes)可能因有污染源存在於潔淨室中，濃度並無明顯降低之趨勢。Tanishima and Abe^[22]則發現晶圓表面之有機矽化合物與塑化劑DOP污染物，是來自於製程機台內之風機濾網機組(fan-filter unit, FFU)內部材質逸散所造成。

針對市面上販賣 300mm之晶圓儲存盒與FOUP盒材質之釋氣狀況，Hou et al.^[23]設計出一套密閉的分析系統，利用TD-GC/MS/NPD的技術來分析材質之釋氣組成成分和特性以確定污染來源，並同時將晶圓曝露於晶圓儲存盒與FOUP盒內，以了解盒內釋氣污染物質是否會沈積於晶圓表面而造成影響。

為了進一步鑑定晶圓表面上有機污染物之污染來源，Park et al.^[24]亦利用TD-GC/MS同時分析晶圓表面有機物沈積物質與晶圓生產線上所使用到之設備材質進行釋氣分析，如晶圓儲存盒、晶舟、塑膠手套、塑膠襯墊、塑膠刷子、除濕劑、條碼、透明膠帶、清潔劑等。結果顯示晶圓表面可偵測之有機物質為 acetylcycolhexanone, trimethylpyridine, glycols, NMP, caprolactam, texanol, 2,6-di-*t*-butyl-cyclohexadiene-1,4-dione, TXIB (texanolisobutylate, 2,2,4,-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutylate), tris(chloroethyl)phosphate, BHT, DEP, DBP, DOP等，再藉由不同材質釋氣之分析結果比對，將可推斷出各有機污染物之主要來源。

除此之外晶圓背部亦是另一污染來源之主因，Hayashi et al.^[25]曾發

現晶圓批次進行離子植入儀時，用於晶圓與晶圓托座間熱傳用之矽橡膠 (silicon rubber) 彈性體，因其容易吸/脫附 DOP 等有機污染物質，可藉由與晶圓背部接觸而會轉移到晶圓表面上造成缺陷。因此其研究試著以 5 種不同的 silicon rubber 與晶圓表面(背部)接觸，來比較 DOP 於轉移至晶圓表面殘存量，並評估各種矽化橡膠之適用性。

總結以上各文獻可知 AMCs 所產生之衝擊與缺陷整理如下 [26,27,28,29,30]：

- 因硼、磷污染而導致非控制性之硼化物或磷化物摻雜發生，造成臨界電壓(threshold voltage)飄移。
- 深紫外線之光阻液，其表面因與鹼性 AMC 接觸產生反應而不易被顯影，形成「T-top」現象。
- 酸性 AMC 會腐蝕濾網結構，造成 HEPA 濾網壽命的降低。
- 酸性 AMC 會造成蝕刻速率改變、元件中金屬連線與設備的腐蝕。
- 凝結性有機物若沈積於晶圓表面，造成晶矽核心不規則狀與改變 Contact 電阻值，或導致有機矽化合物(SiC)生成於晶圓表面，造成介質電壓劣化(dielectric breakdown)與漂移。
- 凝結性有機物沈積於晶圓表面產生陰霾或造成步進機機台內光學鏡面之霧化現象。
- 凝結性有機物吸附堆積於導線間之絕緣體上，會造成導線通路導通，破壞元件的電性，造成氧化膜之崩潰電壓下降，影響氧化層的密度與絕緣效果。

針對有機性 AMCs，雖然上述之負面現象已被指出，但由於來源相當廣泛與複雜，包括廠外空氣進入潔淨室中，製程使用氣體與化學品外洩、建築結構物之材料釋氣、晶圓儲存盒等聚合物質、通風過濾系統濾材污染等，因此進一步藉由污染來源、污染主要成分與其潛在影響效應之歸納，如表 2.1 所示，將有助於釐清潔淨室內有機 AMCs 之污染問題。

表 2.1、潔淨室內常見有機污染物之來源與影響

| 污染來源 | 主要有機成份 | 潛在影響之問題 |
|---|-----------------------------|---|
| HEPA/ULPA filter | organophosphates | counter doping, voltage shift |
| floor tile, paints | dioctyl phthalate | gate oxide degradation |
| gloves, O-ring, gaskets, plastic consumables, packaging films, curtain | phthalate esters | gate oxide degradation |
| sealants, adhesives | silicones, siloxane | particle formation |
| photoresist chemicals | cresol | corrosion, hydrophobic wafer surface |
| Photoresist strippers | N-methylpyrrolidone, NMP | T-topping, photolithography defect |
| rubber tubing, polymers, plastic consumables, lamine benches | hydrocarbons | hydrophobic wafer surface |



2.2 氣態分子污染物之分類與規範

AMCs的效應隨著元件線寬的縮小而越來越明顯，所導致的問題近年來才開始逐漸重視，由於過去AMCs對於各製程的影響或濃度界限值未有一個共同的標準，因此許多半導體協會或聯盟，陸續針對AMCs之類別與其所造成的污染程度進行定義。例如國際半導體設備暨材料協會(Semiconductor Equipment and Materials International, SEMI)首先將這些AMCs氣態污染物做出較明確的分類^[31,32]，其包括酸性(Acids)、鹼性(Bases)、凝結物(Condensable)、及摻雜物質(Dopants)等，如表 2.2 所示，其中酸性-定義成腐蝕性物質，具有化學反應中電子接受者之反應特性；鹼性-定義成腐蝕性物質，具有化學反應中電子提供者之反應特性；凝結物-定義為常壓下沸點高於 150°C，可凝結在表面之化學物質；摻雜物-定義為可以改變半導體材料電性之化學物質。因此AMCs亦可簡單定義為「環境中有能力與表面產生反應，或可沈積吸附於表面形成一薄膜層之氣態化學污染物質」。

表 2.3 為 SEMI 於 1996 年所提出 AMC 潔淨等級之分類，即定義各 AMC 於環境中所能容忍之最大濃度值，例 MB-100 表示所能容忍鹼性 AMC 的濃度為 100 pptM 以下；MA-1 則表示所能容忍酸性 AMC 最大濃度值為 1 pptM 以下，由於不同製程所需控制各類 AMC 濃度有所不同，故各 AMC 的潔淨等級可依其製程需求與其敏感度來加以限制。

此外，在最新 2004 年所公佈潔淨室與其環境控制技術標準 ISO/DIS 14644-8 草案中^[33]，亦明確將 AMC 等級進一步進行分類，此標準規範將不再侷限於半導體潔淨室，可延伸至航太工業、製藥工業、食品與衛生醫療等潔淨室環境。在此標準中將 AMC 種類細分成酸性(acid, ac)、鹼性(base, ba)、生物毒性(biotoxic, bt)、凝結性(condensable, cd)、腐蝕性(corrosive, cr)、摻雜物(dopant, dp)、有機性(organic, or)、氧化劑(oxidant, ox)等 8 種污染類別，而濃度等級範圍則在 $10^0 \sim 10^{-12} \text{ g m}^{-3}$ 操作條件下，

表 2.2、SEMI提出之AMCs類別及其化學污染物^[31]

| 酸性物質(A) | 鹼性物質(B) | 凝結性物質(C) | 摻雜物質(D) |
|--|--|--|--|
| HF H ₂ SO ₄ HCl HNO ₃ H ₃ PO ₄ HBr | NH ₄ OH tetramethyl ammonium tetramethyl amine tetraethyl amine N-methyl-pyrrolidinone cyclohexyl amine diethylamino ethanol methyl amine dimethyl amine ethanol amine | hydrocarbons (BP>150°C) DOP DBP DEP BHT siloxanes (D3~D9) | Boron organophosphates arsenates B ₂ H ₆ BF ₃ AsH ₃ TEP TCEP TPP |

表 2.3、SEMI提出之環境中AMCs潔淨等級^[31]

| 污染類別 | 1 | 10 | 100 | 1000 | 10000 |
|-------|------|-------|--------|---------|----------|
| 酸性物質 | MA-1 | MA-10 | MA-100 | MA-1000 | MA-10000 |
| 鹼性物質 | MB-1 | MB-10 | MB-100 | MB-1000 | MB-10000 |
| 凝結性物質 | MC-1 | MC-10 | MC-100 | MC-1000 | MC-10000 |
| 摻雜物質 | MD-1 | MD-10 | MD-100 | MD-1000 | MD-10000 |

濃度單位: pptM (10^{-12} mole/mole)

例: MB-100 表示可容忍之最大鹼 AMCs 之濃度為 100 pptM

MA-1 表示可容忍之最大鹼 AMCs 之濃度為 1 pptM

表 2.4、0.25 μ m製程AMC於各種製程下之濃度管理限值^[26]

| 製程 | 建議最大可 曝露之時間 | MA | MB | MC | MD |
|-------------------------------|----------------|--------|--------|---------|---------|
| 閘極前氧化 (pre-gate oxidation) | 4 hrs | 13,000 | 13,000 | 1,000 | 0.1 |
| Salicidation 製程 | 1 hr | 180 | 13,000 | 35,000 | 1,000 |
| contact 製程 | 24 hrs | 5 | 13,000 | 2,000 | 100,000 |
| 深紫外線光 微影製程 | 2 hrs | 10,000 | 1,000 | 100,000 | 10,000 |

濃度單位: pptM

故AMCs等級可標示ISO-AMC Class N (X)，其中 $N = \log_{10}[\text{concentration in } \text{g m}^{-3}]$ 、X即為上述 8 種類別或是某一特定污染物質，例如環境濃度為 $5 \times 10^{-8} \text{ g m}^{-3}$ 氮污染物質，等級即可標示成ISO-AMC Class -7.3 (NH₃)，而環境濃度為 $1 \times 10^{-5} \text{ g m}^{-3}$ 有機污染物質，則可標示成ISO-AMC Class -5(or)等。

為了進一步將AMCs污染程度與製程良率做關聯性探討，美國半導體製造技術產業聯盟(SEMATECH)，曾在 1995 年發表的一篇技術轉移文件^[26]中，依照SEMI所分類之AMCs，提出 0.25 μm 製程環境中AMCs應達到的潔淨度與各製程下最大可曝露之時間，如表 2.4 所示(前頁)。

SEMATECH 所提議之重點有三項：(1). 閘極氧化層形成前(pre-gate oxidation)之儲存環境應注意凝結性有機物濃度與摻雜物濃度，其分別必須小於 1000 pptM 與 0.1 pptM，(2). Salicidation 與 contact 製程對酸性物質相當敏感，尤其是一般在潔淨室的濃度，其濃度的限值分別為 180 pptM 與 5 pptM，(3). 深紫外線微影製程之環境中，鹼性污染物質應小於 1000 pptM，而各製程於環境中最大的曝露時間也有建議值。

半導體產業協會(Semiconductor Industry Association, SIA)則早在 90 年代初期，就開始針對半導體製程產業目前與未來於各製程中所可能遭受到的問題進行整合，並在SEMATECH聯盟的協助下，自 1994 年起陸續制定出半導體產業國際技術發展藍圖(International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS)^[34]1994、1997、2001、2003 等版本，提出製程技術之趨勢預測與其解決方案等，以供給相關產業技術人員參考。表 2.5 即是在最新 2003 年版ITRS中，針對未來在晶圓表面製備時所需要的條件與限制值預測。

由表 2.5 可知晶圓表面的污染濃度限制將隨著製程的提升而越來越低，以目前先進的製程技術(90nm)為例，只要表面有機物污染物質沈積量超過 1.6×10^{13} 碳原子/cm²時，就會對製程造成影響。其他污染物質，如微粒、金屬離子、殘留氧化物等規範及預測亦表 2.5 中有所示。另外，

表 2.5、晶圓表面製備時所需條件(2003 年版)^[34]

| 預測年度 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2013 | 2015 | 2018 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 線寬技術(nm) | 107 | 90 | 80 | 70 | 65 | 57 | 50 | 32 | 25 | 18 |
| 致缺陷微粒大小 (nm) | 50 | 45 | 40 | 35 | 32.5 | 28.5 | 25 | 16 | 12.5 | 9 |
| 12 吋單位晶圓上微粒個數(#/wafer) | 59 | 75 | 97 | 64 | 80 | 54 | 68 | 195 | 155 | 168 |
| 關鍵金屬: 鈉、鉀、鈣、鉻、錳、 鐵、鈷、鎳、銅、鎢、 鉬 (ions/cm ²) | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ | 5×10 ⁹ |
| 其他金屬: 鋁、鈦、 鈮、鋅(ions/cm ²) | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ | 1×10 ¹⁰ |
| 有機物/聚合物 (×10 ¹³ 碳原子/cm ²) | 1.8 | 1.6 | 1.4 | 1.3 | 1.2 | 1 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| 殘留氧化物 (氧原子/cm ²) | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ | <1×10 ¹⁴ |

Note: 陰影部份為目前尚無方法可解決



表 2.6、各製程環境之AMCs濃度限制需求(ITRS, 2003)^[34]

| 預測年度 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2013 | 2015 | 2018 |
|--|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 線寬技術(nm) | 107 | 90 | 80 | 70 | 65 | 57 | 50 | 32 | 25 | 18 |
| 微影製程-鹼 (as amine, NH ₃) | 750 | 750 | 750 | <750 | <750 | <750 | <750 | <250 | <250 | <250 |
| 開極製程-金屬 (as Cu) | 0.15 | 0.1 | 0.1 | 0.07 | <0.07 | <0.07 | <0.07 | <0.07 | <0.07 | <0.07 |
| 開極製程-有機物 (分子量≥250) | 80 | 70 | 60 | 60 | 50 | 50 | 50 | 30 | 30 | 20 |
| Contact製程-酸 (as Cl ⁻) | 10 | 10 | 10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Contact製程-鹼 (as NH ₃) | 12 | 10 | 8 | 4 | <4 | <4 | <4 | <4 | <4 | <4 |

Note: 陰影部份為目前尚無方法可解決

(濃度:pptM)

技術藍圖中，亦有針對潔淨室環境中AMCs的濃度對各關鍵製程易受到的威脅進行規範，如表 2.6 所示。例如微影製程，其對於環境中鹼性AMCs的敏感度優於其他種類AMCs，因此針對微影製程將只提供鹼性AMCs (如NH₃或amine) 濃度之限值預測。開極製程則易受環境中有機性AMCs (高分子量、高沸點)與金屬污染物所污染，濃度限值的預測分析亦如表 2.6 所示。


除了上述之標準與規範外，一些相關研究亦陸續指出AMCs對元件所造成之效應與其建議的管理濃度值，如酸性AMCs(HF、HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄等)只要在晶圓上發生殘留現象，就會使得鋁(Al)金屬配線產生腐蝕作用，因此為了防止鋁線被腐蝕，環境中具有腐蝕性的酸性物質之管理濃度就必須符合Cl⁻ < 2×10¹³ atoms cm⁻³、F⁻ < 1×10¹⁶ atoms cm⁻³之要求；另外，為了讓玻璃纖維HEPA所產生的硼(B)濃度抑制在 1ng m⁻³以下，潔淨室中之HF濃度就必須控制在 10ng m⁻³以下；而當SO₄⁻²存在於晶片曝露的環境中，其濃度必須控制在 5×10¹² atoms cm⁻³，才能防止SO₄⁻²於開極氧化膜形成之前，與NH₃反應形成(NH₄)₂SO₄而附著在晶片上，破壞氧化膜的絕緣性^[2]。而鹼性AMCs (NH₃、胺化合物)則必須控制在 sub-ppb濃度之下，以避免微量的鹼性AMCs會與光阻劑中的光酸產生劑發生反應，進而造成IC線路的線寬擴大(T-top)^[27]。

而在凝結性有機污染物質的部分，Tamaoki et al.^[4]曾以兩層多晶矽和氧化層交互排列於晶圓基材上，透過不同曝露時間所產生污染吸附沈積量，來觀察介電層之崩潰電壓下降程度，以判別元件是否已產生缺陷，其結論曾提出一片六吋(150mm)之晶圓表面，有機物之沈積量必須小於 10 ng (以C₈H₁₆為污染物)，否則將導致造成元件缺陷。Kitajima and Shiramizu^[1]則指出開極氧化層之致缺陷之有機物濃度恕限值約為 1×10¹³ 碳原子/cm² (0.2ng cm⁻²)。另外Sugimoto et al.^[35]針對有機污染物沈積於厚度 8-nm開極氧化層之電性分析，結果發現當有機污染物DOP吸附於晶圓表面超過 1×10¹³ cm⁻²時，即開始產生開極崩潰電壓下降。

2.3 凝結性 oAMCs 吸附特性與吸附模式

不同種類之 AMCs 對晶圓元件所產生之影響與形成機制不盡相同，本研究將著重於凝結性有機氣態污染物質(condensable organic airborne molecular contaminant, oAMCs)吸附於晶圓表面進行探討。由於潔淨室內有機污染物之種類繁多、濃度頗低，不同潔淨室廠房環境中又有不同的組成成分，且陸續有文獻研究指出並不是每一種存在於潔淨室中的有機性氣體皆會造成晶圓表面缺陷或是吸附危害，而只有特定物種是較易吸附於晶圓上造成缺陷，而究竟那些有機物特別容易吸附於晶圓表面上？表面薄膜特性對污染物吸附影響情形為何？其沈降吸附之機制又為何？以下則是本研究針對凝結性 oAMCs 所進行之分析調查。

2.3.1 凝結性 oAMCs 吸附特性



凝結性有機污染物(oAMCs)一般又可稱為表面分子污染物(surface molecular contaminants, SMCs)，其為有吸附於晶圓表面形成單分子層能力，且非由微粒顆粒直接沈降，並具有複雜之化學組成成分等特性。而凝結性oAMCs之吸附行為，常與環境中氣態污染物種類與濃度大小、晶圓表面物理化學特性、外界環境之狀況(溫溼度、壓力、風速流場)、曝露時間等有關。因此想了解晶圓表面凝結性有機污染物質吸附特性，最佳的方法便是直接進行晶圓表面oAMCs污染物質之分析，Saito^[36]曾利用一密閉分析匣，將曝露於潔淨室中的晶圓進行熱脫附，利用高純度氮氣載流脫附之有機物質至吸附管收集，再由GC/MS分析，示意圖如圖 2.1 所示，其分析結果發現主要吸附在晶圓表面上的物質為環境濃度極低，具有低蒸汽壓之物質如鄰-苯二甲酸二辛酯(DOP)、鄰-苯二甲酸二丁酯(DBP)、其他酯類與環狀矽化合物(cyclo- dimethylsiloxane)等物質。

Saito^[36]同時探討不同處置方法對有機污染之改善情形，如圖 2.2 所示，研究結果顯示利用區域隔離技術(儲存盒內充氮氣)將晶圓隔離在潔

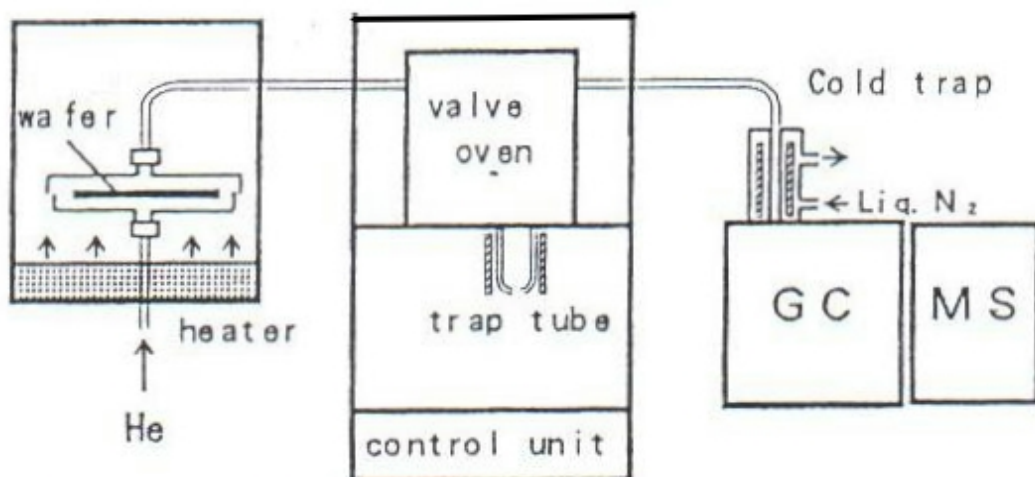


圖 2.1、晶圓表面分析系統^[36]

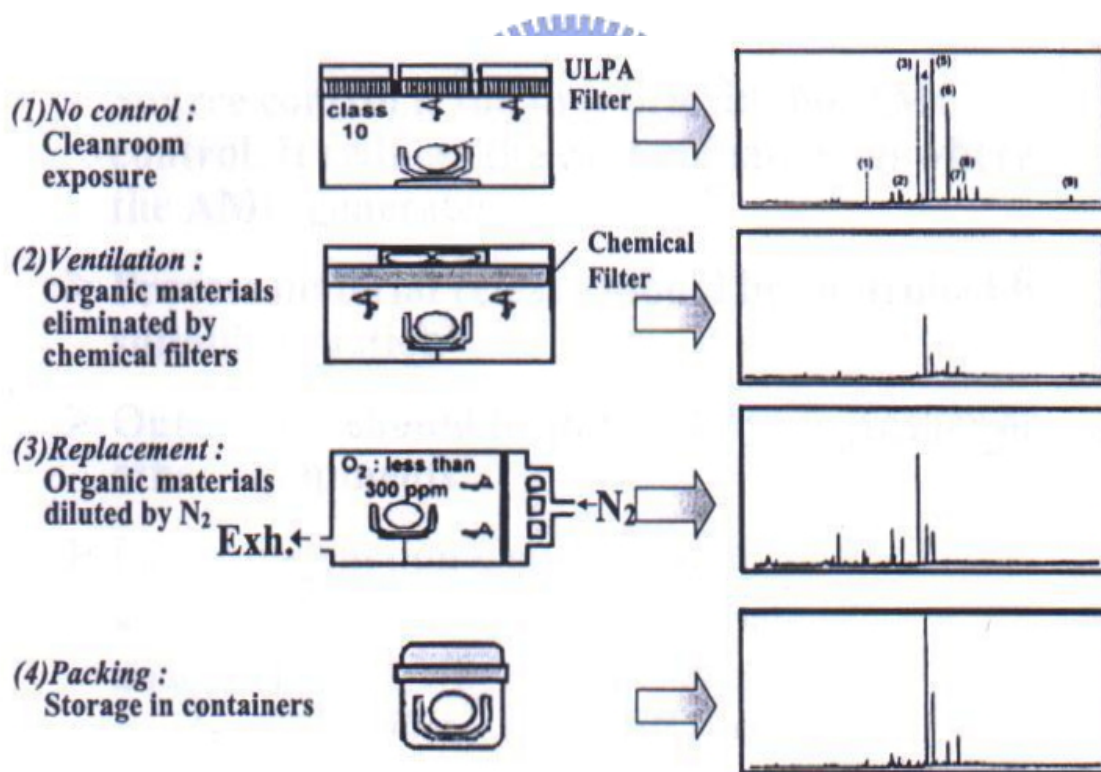


圖 2.2、不同控制狀況下晶圓表面有機污染物質分析示意圖^[36]

淨室外，或使用化學過濾器過濾空氣，皆能有效地把晶圓表面有機污染量降低 50%–75% 以上。另外潔淨室環境常見之有機溶劑，如甲苯、二甲苯，雖然其環境濃度遠高於那些具有低飽和蒸汽壓和高沸點物質，但發現此類有機物不易沈積於晶圓表面上，原因在於低分子量或高飽和蒸汽壓之有機分子，不易失去能量而吸附在晶圓表面上^[4]。

Kitajima 和 Shiramizu^[1] 亦利用熱脫附氣相層析質譜儀分析經過不同去光阻程序並曝露於潔淨室空氣中之晶圓，發現四種之有機污染物種類特別容易吸附在表面上，其分別為帶有 C=O 的苯基物 (benzenoid)、帶有 -SO₂ 的苯基物、帶有醚類環狀化合物 (cyclo-ether)、以及鄰苯二甲化物 (phthalic anhydride)。當進一步以 DOP 做為晶圓沈積探討對象時，發現經熱處理後的 DOP，其 C–O、C=O、和 C–H 鍵結都輕易被分解掉，而 C=C 鍵結則仍然存在表面，故含有 C=C 鍵結之有機物，因其不易經由熱處理程序清除，故對元件製程的影響較大。由於晶圓高溫氧化後形成之 SiO₂ 或 Si₃N₄ 薄膜皆為極性表面，因此有利於任何具極性官能機 (-OH、-C=O、=NH、-NH₂ 等) 有機物質附著表面。

Saga and Hattori^[37] 曾將晶圓置放至不同晶圓儲存盒內進行曝露，以探討晶表上有機污染物之吸附特性與機制，並以四家公司的產品做比較。研究結果發現，一般晶圓儲存盒的材質為聚乙烯 (polypropylene)、聚碳酸酯 (polycarbonate) 等塑膠聚合物 (polymeric)，材質中含有 DBP (塑化劑)、BHT (抗氧化劑) 與長鏈式脂肪族碳氫化合物等添加物質，易於常時間的使用下釋氣 (outgas)，其中由於 DBP 與 BHT 分別具有低蒸氣壓與高極性特性 (>C=O、-O-H 等官能基)，因此即使在晶圓盒內之濃度很低，小於 C₃H₈、C₆H₁₄、C₁₅H₃₂、C₁₈H₃₈、C₉H₂₀、C₁₂H₂₆ 等非聚合單體 (unpolymerized monomers)、寡聚體 (oligomers) 或 (長鏈) 脂肪族碳氫化合物，其亦仍然容易吸附於表面上。

另外由於閘極氧化層特別容易受有機污染物所污染，故高溫爐管內環境之污染狀況將直接反應在閘極氧化層的不良率上，因此有研究針對爐

管內之環境進行探討，其發現若高溫爐管內充滿氮氣反而比富含氧氣的環境更易造成閘極氧化層的缺陷，推測原因為碳基污染物(Si-C)易於富含氧氣的環境中揮發氧化，故缺陷濃度有減少的趨勢；然而在富含惰性氣體的環境中，碳基污染物則會穩定形成於晶圓表面上形成缺陷^[29]。

相似的研究則是Saga and Hattori^[38]發現在使用低壓化學汽相沈積法(LPCVD)進行氮化矽薄膜(silicon nitride film, Si₃N₄)成長時，若空氣中含有微量oAMCs時，將使得氮化矽膜厚度變薄，並指出晶圓表面之有機污染物(或碳污染)易於無氧的狀態下沈積；而在有氧的環境下，污染物則有逐漸下降或揮發消散於環境之趨勢。因此在進行氮化矽CVD製程中，雖然快速熱氮法(rapid thermal nitridation, RTD)可產生均勻氮化矽薄膜與阻止非控制性氧化層之發生，但由於環境屬於無氧狀態，故需特別小心oAMCs殘留或沈積之發生。

另外針對不同環境所造成晶圓表面之oAMCs吸附行為方面，Sugimoto and Okamura^[39]分別將晶圓置放於潔淨室內與塑膠儲存盒內之進行曝露，其發現不同污染物質會因其本身化學性質的不同而影響吸附行為，低沸點之物質會在曝露的初期很快的吸附於晶圓表面上，而高沸點的物質則需要較長時間之曝露始能於晶圓表面上沈積，而在長時間曝露的條件下表面oAMCs會發生取代現象，即低沸點有機物質會漸漸被高沸點污染物質所取代。而此競爭吸附行為，學者稱之為「水果籃現象」(fruit basket phenomenon)，因此晶圓表面污染物沈積密度將會隨曝露時間的增加而有所改變。其並指出曝露在潔淨室內的晶圓較易發生「水果籃現象」；而置放在儲存盒內之晶圓，可能因無氣體交換之動作，故只有極性物質較易吸附在晶圓表面上，並無取代之現象。

另外晶圓曝露在「全新的」與「使用一段時間後」晶圓儲存盒的比較，發現晶圓置放在「全新的」儲存盒所分析的物種較為單純，為一些原本存在於塑膠盒內的黏著劑(DAB)、抗氧化劑(DBQ)、塑化劑(DBP)等物質，而在「使用一段時間後」的儲存盒內，則發現很多與潔淨室內相

似之有機污染物，推測儲存盒內的污染物質可能來自於潔淨室的環境中。

Goodman et al.^[40]以飛行時間二次離子質譜儀(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)長時間(4個月)量測曝露於新建造class 10 潔淨室中之晶圓，以了解晶圓表面無機/有機離子態污染物之吸附變化情形，其結果發現無機物如 SO_3^- 、 Cl^- 、 PO_3^- 、 B 、 F^- 的沈積變化不隨曝露時間的增加而有明顯改變；相對的，有機物如有機胺($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}$)、氮機醇化物($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}$)在一開始(前3天)即很快的吸附在晶圓表面，之後隨時間增長而逐漸下降，而有機物DOP與其他的鄰苯二甲酸化合物吸附量則在開始前三天相對較少，之後持續增加，至一個月時達最高量，之後便再下降。甲基矽脂聚合物(polydimethylsiloxane, PDMS)則隨著時間的增長，晶圓表面上的量亦增加。

由於此研究中對於環境之污染物濃度值分佈或變化並無進一步描述，然而有些污染物質雖然表面沈積量很高，但各污染物質在表面上之吸附能力有所不同，因此表面上沈積量的多寡，無法直接外推回環境中之濃度值，而且在單分子層吸附飽和狀態下，污染物是可能發吸附競爭現象。因此表面沈積濃度隨時間的下降，是因為環境濃度減少而脫附？或是因吸附競爭作用而減少？則無法確切得知。因此最好的方式將是同步進行晶圓表面沈積密度與環境中濃度大小分析調查，才能確切掌握彼此間之關聯性與污染物種之吸附行為。

2.3.2 晶圓表面狀況 oAMCs 吸附影響

除了污染物質本身之吸附特性會影響表面沈積量外，晶圓之表面狀況，亦是主導oAMCs吸附沈積重要因子之一，Saga and Hattori^[41]曾發現在HF清洗程序後，無論是利用含水HF溶液或無水HF溶液，皆會加速有機物質吸附於晶圓表面上速率之情形，推測原因為殘留於表面之 F^- 離子(電陰性極大)改變表面極性強度所導致。由於表面殘留H與F原子，極易於矽晶圓表面形成Si-F與Si-H鍵，其雖能安定表面化學活性防止氧化層

再度形成，但也對環境中極性有機物污染物相當敏感，因此在HF清洗後進入至高溫爐管前之期間，需特別注意與防止有機污染物吸附沈積，以維持閘極氧化層之成長品質。

另外在 HF 清洗製程後，所曝露之環境狀況亦會對污染物質之吸附情形造成影響，研究指出 DBP 或 BHT 等極性有機物質，易吸附在長時間曝露於含氧環境之晶圓表面，而在無氧(純氮氣)環境中，長鏈式脂肪族碳氫化合物較易吸附，其差異性應來自曝露於含氧的環境中，晶圓表面因生成原生氧化層形成極性表面所致，因此使得有機分子之較易吸附。

Saga and Hattori^[37]進一步以 dilute HF 與 ozonized ultra-pure water 兩種晶圓清洗技術，來探討清洗後之表面狀況對污染物吸附影響。結果顯示經由 ozonized ultra-pure water 清洗後之晶圓較易被有機物吸附，因此學者建議最好利用 dilute HF 來進行清洗，隨後置放在一充滿氮氣無氧的環境內，除可防止晶圓表面形成氧化層，亦可防止有機高分子量極性物質吸附於上。

最近 Rana et al.^[42,43] 研究針對晶圓表面上存於閘極氧化層介面 (Si/SiO₂) 或是在氧化層內部之有機物質對於閘極氧化層品質的影響進行評估，並藉由污染物之物種、溫度、各項狀況控制與實際潔淨室內污染狀況相同，來探討單晶矽 (HF-last cleaned) 與二氧化矽 (as-received wafers) 等表面，在富含氧氣與富含惰性氣體的環境下所形成閘極氧化層品質。表面分析儀器與電性測試方法係分別利用 auger sputter profiling、tunneling atomic force microscopy (TAFM) 與 gate oxide integrity (GOI) 量測器進行。研究結果顯示，當晶圓在惰性氣體的環境中(如氮氣)成長氧化層時，以碳基為主的污染缺陷易發生在單晶矽 (HF-last cleaned) 之晶圓表面(疏水性)，但此時若將氧氣傳送至 ramp-up 的環境中時，表面有機污染物很可能被氧化或揮發而減少，使得閘極氧化層品質變好。然而，二氧化矽晶圓表面(親水性)，發現充滿氧氣的環境中，反而會造成缺陷密度增加品質更加的惡化。

有機污染物之環境濃度與表面沈積量之相聯性研究，Kagi et al.^[44]曾利用Tenax吸附管與GC/MS分析儀分析環境濃度值；而將晶圓破片壓碎，裝填在 1/4 吋空白吸附管內進行採樣分析，以獲得晶圓表面沈積密度，但由於破片後晶背與斷片處之面積亦可同時發生吸附之現象，因此表面積的估算與表面狀況可能無法確切掌握。而採樣流速為 500 ml min⁻¹，其流場狀況亦與實廠曝露之流場(0.4 m sec⁻¹)不同，因此表面沈積密度值可能與真實狀況的曝露結果不同。

另外Kagi et al.^[44]利用一套晶圓曝露控制系統與TD-APIMS分析儀，探討不同晶圓表面對有機物種吸附之變化。研究結果顯示，非極性物質如乙烯(ethylene)，易吸附於hydrogen terminate wafer (疏水性，非極性表面)；而極性物質如DOP，易吸附於native oxide wafer (親水性，極性表面)。水汽亦是改變表面吸附特性因子之一，一旦晶圓表面佈滿了水汽，將會改變晶圓表面極性狀態，使具極性之有機污染物更易吸附於晶圓表面上，因而加速其吸附速率或吸附能力。

2.3.3 凝結性 oAMCs 吸附模式分析

由前兩小節可知，凝結性 oAMCs 吸附於晶圓表面上主要受分子之飽和蒸氣壓、沸點高低、分子量大小、官能基(functional group)與極性特性、與表面極性狀況有關。有些有機分子能於短時間曝露下即可吸附在晶圓表面上，有些則因吸附速率較慢，並隨著曝露時間的持續增加，而取代先前於晶圓表面上之沈積物質。

為了完整描述凝結性oAMCs吸附沈積於晶圓表面之行為，已有文獻提出之晶圓表面有機分子吸附模式，Zhu^[45,46,47]曾以動力學的觀點出發，建立單一物種吸附動力模式描述環境中氣態分子沈積於晶圓表面上之速率，模式中包含吸附速率和脫附速率兩項，並假設氣態分子於控制體積內之質傳作可被省略，而分子污染物於表面完全以物理性吸附為主，忽略化學性吸附：

$$\frac{dC_s}{dt} = k_{ad}C_g - k_{de}C_s \quad (2.1)$$

在(2.1)式中 C_g 代表有機分子於環境中氣態濃度(ng cm^{-3})， C_s 為晶圓表面沈積密度 (ng cm^{-2})， $k_{ad}(\text{cm min}^{-1})$ 與 $k_{de}(\text{min}^{-1})$ 則分別代表吸附速率常數與脫附速率常數。

假設 C_g 若不隨時間改變 ($dC_g/dt=0$)，則將(2.1)式積分：

$$C_s(t) = C_g \left(\frac{k_{ad}}{k_{de}} \right) [1 - e^{-k_{de}t}] \quad (2.2)$$

由(2.2)式將可求得不同環境濃度下，各曝露時間下之晶圓表面沈積密度值 $C_s(t)$ 。學者Zhu進一步依據典型的分子與表面作用的理論基礎，估算不同物種其吸附速率常數(k_{ad})與脫附速率常數(k_{de})大小，由於分子由從表面脫附現象，必須考慮其他能量轉換(振動頻率)，因此脫附速率(k_{de})可由(2.3)式來表達：^[45,48]

$$k_{de} = \left(\frac{\bar{\omega}}{2\pi} \right) \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T} \right) \quad (2.3)$$

其中 E_a 為活化能，在能量井距離內的平均振動頻率 $\bar{\omega}$ (harmonic vibrational frequency, min^{-1})。

吸附速率常數(k_{ad})則可經由氣體分子碰撞表面通量(molecular impingement flux, $\text{ng cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)之關係式求得：^[45]

$$J_{in} = \frac{1}{4} C_g V_T = k_{ad} C_g \Rightarrow k_{ad} = \frac{1}{4} V_T \quad (2.4)$$

(2.4)式中 V_T 為分子平均運動速度(cm min^{-1})。

$$V_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.5)$$

其中 k_B 為Boltzmann constant， T 為環境溫度(K)， m 為分子量。

另外針對潔淨室中多項oAMCs吸附競爭取代行為動力模式，學者Habuka et al.^[5,6,8]則利用吸、脫附速率理論(rate theory)為基礎，建構出多

項污染物質之晶圓表面競爭吸附動力模式(multi-component organic species adsorption-induced contamination, MOSAIC)，此模式可直接應用模擬三項污染物質(如siloxane D9、propionic acid ester、di(2-ethylhexyl) phthalate)沈積於三種不同的晶圓表面(UV-O₃ oxide、Thermal oxide、H-terminated by dilute HF)^[5]，或九項不同有機污染物質吸附於氧化層表面吸附變化之模擬^[6]，以符合晶圓長時間(several days)曝露於潔淨室中，多項污染物種吸附競爭之現象。

以下即為 MOSAIC 模式之基本假設：

1. 在氣相(環境中)或晶圓表面上，有機分子間不相互作用或反應，如化學反應、凝結或聚結現象。且因環境中濃度極低，故分子間很難突破活化能產生化學反應。
2. 有機分子大部份以凡得瓦爾力或靜電力之方式吸附在晶圓表面上。
3. 吸附沈積速率正比於環境中污染物之濃度，正比於表面飽和吸附量與目前表面沈積量之差值。意即假設晶圓表面存在一單分子層飽和吸附量，當達吸附飽和時，表面可吸附位址(site)將被所有的吸附分子所佔據，且不再有氣體分子沈積吸附於表面上。
4. 脫附速率與晶圓表面之沈積密度成正比。
5. 氣相中之有機分子不吸附於沈積於晶圓表面上之有機分子。

經由以上之假設，晶圓表面單項污染物之吸附動力式可表達成；

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = (C_{s,max} - C_{s,total})k_{ad,i}C_{g,i} - k_{de,i}C_{s,i} \quad (2.6)$$

其中 $C_{s,i}$ 表示為各項污染物種表面沈積密度(ng cm^{-2})， $C_{s,max}$ 為晶圓表面單分子層最大飽和吸附量(ng cm^{-2})， $C_{s,total}$ 為表面污染沈積密度總和(ng cm^{-2})， $C_{g,i}$ 代表各項污染物於環境中氣態濃度(ng cm^{-3})， $k_{ad,i}$ 與 $k_{de,i}$ 則分別為各污染物之吸附速率常數($\text{cm}^3 \text{ng}^{-1} \text{min}^{-1}$)和脫附速率常數(min^{-1})。

由於考量晶圓曝露潔淨室時，同時會有其他非此研究探討對象之污染物種吸附於表面上，故將其他非考量之污染物種與晶圓背景密度值以 $C_{s,bg}$ 來表示，因此多項污染物種沈積總和 $\sum_j C_{s,j}$ 與其最大有效單分子層飽和吸附量 $C_{s,e}$ 將利用式(2.7)與式(2.8)獲得修正；

$$\sum_j C_{s,j} = C_{s,total} - C_{s,bg} \quad (2.7)$$

$$C_{s,e} = C_{s,max} - C_{s,bg} \quad (2.8)$$

故最後多項污染物種之吸附競爭模式將可表示成：

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = (C_{s,e} - \sum_j C_{s,j})k_{ad,i}C_{g,i} - k_{de,i}C_{s,i} \quad (2.9)$$

藉由實驗數據求得各物種之吸/脫附速率常數與最大有效飽和吸附量後，代入 MOSAIC 模式中，將可有效評估多項有機污染物沈積在晶圓表面上之吸附趨勢與競爭現象。



2.4 凝結性 oAMCs 監測技術與分析方法

2.4.1 潔淨室環境中凝結性 oAMCs 分析技術

針對環境中凝結性oAMCs之監測技術，目前仍以氣相層析質譜儀(gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)為最佳之分析儀器，理由是因為氣相層析儀(GC)能將環境中複雜之化學氣體層析分離，而質譜儀(MS)則具有良好的物種鑑定能力，且其偵測極限可達 1 pg (10^{-12} g)等級之下。若同時搭配自動熱脫附儀(auto-thermal desorption, ATD)與採樣濃縮吸附管，環境中微量有機氣體之偵測極限將可達到sub-ppb以下。而文獻上針對潔淨室內之oAMCs分析技術，皆以GC/MS為其主要之分析儀器。例如，Muller et al.^[10]利用氣相層析質譜儀(GC/MS)，針對不同潔淨室內之有機污染物做量測工作，其發現主要存在於潔淨室內的揮發性有機污染物包含脂肪族碳氫化合物、芳香族碳氫化合物、胺化物、有機矽化合物、有機性含氯化合物與有機性磷酸鹽等，類種多且濃度低，且不同之潔淨室都有其特定的污染分佈特性圖譜。

Tamaoki et al.^[4]利用氣相層析質譜儀(GC/MS)，針對潔淨室內之有機物進行監測工作，其發現在潔淨室內環境中之主要物質有甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)、乙酸正丁酯(butyl acetate)、長鏈式脂肪族碳氫化合物如癸烷(decane)與寅烷(tridecane)，且有機物之化學性質將決定其附著於晶圓表面的能力，因此影響程度各有不同，其中以半揮發凝結性有機物如鄰-苯二甲酸酯類對晶圓與元件的影響最為嚴重，而低沸點物質如甲苯，雖然其在環境中的濃度遠超過DOP，卻不易沈積於晶圓表面上。

GC/MS雖然可搭配不同的採樣方法進行分析，例如活性碳吸附管、採樣袋、不銹鋼筒等，但由於凝結性oAMCs很容易因吸附於採樣設備之表面造成樣品損失，因此上述之採樣袋與不銹鋼筒對於半揮發性有機氣體之定量分析將有所限制，最近陸續有學者針對高沸點凝結性物質之定

量分析，開發新的分析方法。如Otake et al.^[49]針對室內塑化劑有機氣體進行定性定量之分析，其方法為利用活性碳附管採樣，之後萃取至甲苯溶液中濃縮，再注入至GC/MS分析定量，並探討各鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)於活性碳吸附管中之回收率，採樣破出體積、方法偵測極限等。

Toda et al.^[50]利用一新型採樣器Water Sep-Pak PS Air Cartridge，採樣收集後使用 4 μL 丙酮來萃取分析，來量測室內環境中之鄰苯二甲酸酯類。研究指出採樣體積 2.88 m^3 之偵測極限可達為 100 ng m^{-3} 。在進行三間辦公室與四座新建的潔淨室內空氣採樣監測分析後，發現辦公室內的 dibutyl phthalate濃度值為 350 至 780 ng m^{-3} ；然而在新建的潔淨室中，phthalate esters的結果卻都在偵測極限範圍以下。

利用氣相層析質譜儀(GC/MS)監測潔淨室有機污染物，唯一的缺點為無法進行即時監測，即使利用自動連續量測方式，其最短之數據當仍需 30 分鐘以上之收集與分析時間，因而無法掌握即時現場突發狀況或濃度異常之發生。而對於環境中有機污染物即時監測之儀器，首推傅利葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)，其係利用有機氣體分子中官能基吸收特定紅外光波長之原理，因此每一有機化合物都有它獨特的吸收光圖譜，藉由圖譜比對，來辨別分子的基本結構與污染物之種類、濃度。不過由於潔淨室內之有機污染物濃度通常很低，而 FTIR 對化合物之偵測極限與光徑長度成正比，因此若欲量測低濃度之有機污染物，其光徑就需拉得很長，故在潔淨室內空間有限的情形下也常阻礙其發展性。

除此之外，潔淨室內環境中凝結性 oAMCs 之即時監測，亦可借重於表面分析偵測儀，如 SAW (surface acoustic wave)或 QCM (quartz crystal microbalance)來量測，由於凝結性 oAMCs 之表面沈積速率與其環境濃度有很大的相關性，且 oAMCs 對元件之污染程度與表面沈積量多寡與速率有直接性的關聯，而因此藉由量測表面沈積速率的快慢變化，將可隨時掌握環境中 oAMCs 濃度變化。

2.4.2 晶圓表面上凝結性 oAMCs 分析技術

閘極氧化層只要有單分子層有機污染吸附即會對元件產生缺陷，因此針對 oAMCs 表面污染物之分析儀器，就必需具有偵測分子等級 (molecular scale) 之分析能力，而目前符合此條件之儀器有大氣常壓游離質譜儀 (atmospheric pressure ionization mass spectrometer, APIMS)、傅利葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、飛行時間二次游離質譜儀 (Time-of-flight secondary ion mass spectrometer, TOF-SIMS)、表面聲波儀 (surface acoustic wave, SAW)、壓電晶體感測器 (quartz crystal microbalance, QCM)、晶圓熱脫附-氣相層析質譜儀 (wafer thermal desorption- GC/MS) 等。其中大氣常壓游離質譜儀 (APIMS) 係利用 IR 燈加熱，高溫下使吸附在晶圓表面之有機污物氣熱脫附，並導入質譜儀以分析脫附氣體之離子成分質荷比 (m/z)，雖然靈敏度佳、偵測極限低，但其對於混合物成分之鑑別或分離能力較差。FTIR 偵測儀較適合用於鑑別表面均勻薄膜之有機成分與表面材料結構鑑定分析，對於表面微量有機污染物之量測分析，在文獻上則是較少看到。

飛行時間二次游離質譜儀 (TOF-SIMS)，則為一固態表面分析技術，係利用電子束射入晶圓表面，將表面污染物質游離產生二次離子，再藉由二次離子之飛行時間與質譜儀來定性之。此儀器定性能力極佳，但定量上因檢量線製作不易，且分析時樣品試片亦須在高度真空的系統下進行，因此恐會造成部分有機物質揮發而損失，故 TOF-SIMS 較適合用於表面未知污染物分析鑑定，加上此機台也較為昂貴，而且無法同時量測環境中污染物濃度，其應用性也因此受到限制。

SAW與QCM表面偵測儀，此兩儀器偵測原理大致相同，係利用一壓電晶體材質作為感應器，當氣體分子吸附於感應器表面時，會改變感應器之振動頻率，經由計算轉換後可獲得表面吸附量，雖然SAW相當靈敏，偵測極限可達 0.02 ng cm^{-2} (QCM之偵測極限則為 6 ng cm^{-2})，但由於無法辨別出吸附於表面物種之化學組成成份 (無法定性)，故常需借助其

他儀器，如TOF-SIMS來鑑定其感應器表面上之污染物種。另外，由於SAW感應器對於環境中凝結性oAMCs氣體相當敏感，故其只適用於超潔淨之環境中量測，否則當表面吸附量快速累積達 100 ng cm^{-2} 以上時，將開始對於偵測結果產生偏差，或失去偵測能力(因表面吸附已達飽和)，而此儀器對於水汽之吸附干擾亦特別嚴重，因此在使用時需注意環境中水汽變化之影響。

由於不同的有機氣體分子，吸附沈積速率會隨其物化性而有所差異，因此 SAW 所量測之沈積速率值，將無法直接反應出環境中之污染物種與濃度值。故若在 SAW 前端搭配 GC 層析儀來進行物種之分離，將可成為一不錯之應用技術。不過由於感應器很容易因吸附覆蓋有機污染物而改變其表面特性，故感應器表面之再生、污染物清除與定期更換將顯得重要，否則 GC-SAW 分析儀將常因感應器佈滿有機物質，使得偵測訊號將發生偏差或失效。

而一般最常使用晶圓表面分析方法則是WTD-GC/MS，其方法係直接將晶圓置放至一密閉系統，如石英槽等，將表面之oAMCs熱脫附收集至吸附管中，再利用GC/MS來定性、定量，由於TD-GC/MS可同時偵測環境中污染物之種類與濃度值，故在oAMCs環境濃度與表面沈積關聯性調查研究上，將較為適合。ASTM F1982-99 亦已將而WTD-GC/MS訂為晶圓表面有機污染物之標準分析方法^[51]。本研究亦將參考此方法進行晶圓表面之oAMCs分析。

學者Ishiwari et al.^[7]為了簡化晶圓表面分析之程序，發展出一套晶圓切片採樣方法(silicon plate method)，即將完整的晶圓破片切成條狀，經由環境曝露沈積之後，直接將表面之oAMCs利用石英管加熱脫附至冷凍捕集井(cold trap)中進行GC/MS分析，此做法將比一般WTD-GC/MS方法少了活性碳吸附管吸/脫附之程序，因此減少分析時之污染風險與樣品損失、並可縮短分析時間，其實驗流程如圖 2.3 所示。經由實驗測試的結果，與一般WTD-GC/MS所得之結果並無明顯差異。藉由此分析方

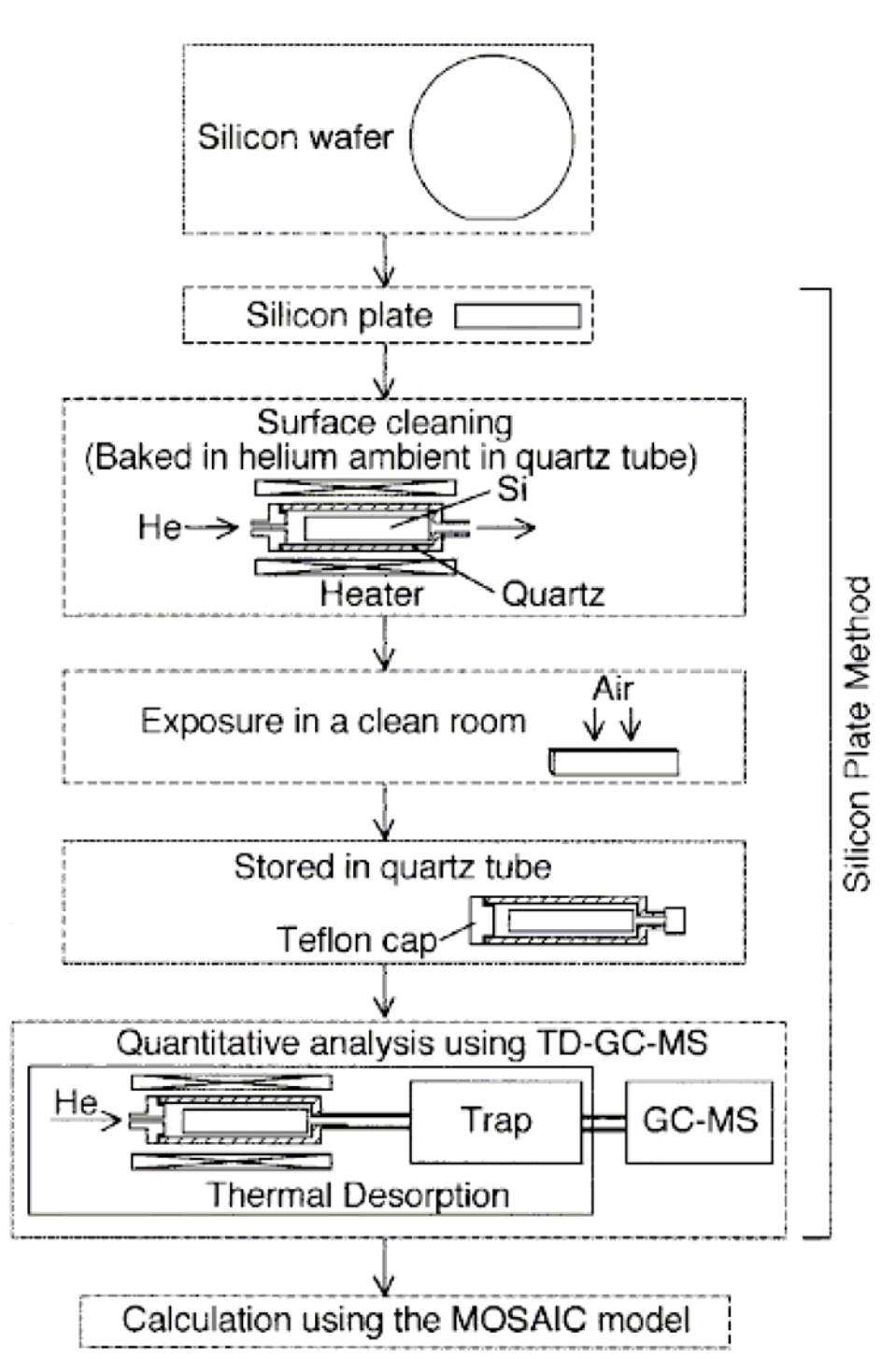


圖 2.3、晶圓切片採樣分析方法(silicon plate method)流程示意圖^[7]

法，將可更快速獲得多項有機污染物於晶圓表面吸附競爭之實驗數據，進一步做為吸附競爭模式(MOSAIC)之驗證。

而其他表面分析方法部分，Uritsky et al.^[52]首次成功將掃描式電子顯微鏡/能量分散光譜儀(scanning electron microscope/energy dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDS)應用於半導體產業中，檢測發生於鎢金屬氣相沈積製程中之污染物質，並分析探討晶圓表面上污染微粒的外觀與化學組成成份，以確定污染質發生之原因與來源進而著手防治。Liou et al.^[53]利用氣相分解法/全反射X-ray螢光技術(vapor phase decomposition / total reflection X-ray fluorescence, VPD/TXRF)監控晶圓表面上微金屬污染物質，其研究結果發現晶圓儲存在級數為Class 1 之儲存盒超過三天以上，將無法滿足晶圓表面金屬污染濃度低於 5×10^9 atom cm^{-2} 之潔淨要求，故建議應儘量降低半成品曝露在潔淨室之時間。Witte et al.^[54]曾進行TOF-SIMS使用於晶圓表面金屬污染物質分析之性能探討，並與全反射X-ray螢光表面分析儀(TXRF)做比較，結果顯示兩種儀器所偵測之結果無明顯差異。



2.5 oAMCs 釋氣方法調查

為了減少oAMCs對元件所造成之缺陷，因此針對製程環境中物質與結構材料進行釋氣分析，將可掌握潔淨室之污染源與材質釋氣潛勢，做為後續oAMCs控制上之參考依據。目前對於材質釋氣分析方法，國際磁盤驅動器設備與材料協會(The International Disk Drive Equipment and Material Association)曾制定兩項釋氣分析之標準方法，即IDEMA STANDARDS M8-98 與M11-99^[55、56]，以下分別將對此兩標準方法進行探討。

IDEMA STANDARDS M8-98^[55]靜態釋氣收集(static headspace)，此分析方法為將 0.2g釋氣樣品密封於 20ml的玻璃瓶(vial)，維持 16 小時後，抽取瓶內 1ml氣體至GC/MS分析，此方法適用於材質中高揮發性溶劑殘留值調查(如製藥工業)，優點為簡單方便，可廣泛使用於各廠牌之自動注射器;然而對於一些低揮發性及高沸點物質如silixane或DOP等，因其具有低飽和蒸汽壓之特性，易於樣品瓶內達到一飽和平衡狀態，阻礙了持續釋氣之能力，故static headspace方法，將可能導致高沸點物質釋氣量(or 釋氣速率)被低估之情形，而對於一些具反應性之化合物，或易於玻璃瓶壁面產生聚合反應等物質亦較不適合此方法分析。

IDEMA STANDARDS M11-99^[56]動態釋氣收集(dynamic headspace)是將釋氣材質置放氣體流通之密閉系統中，利用氣體載流導出至濃縮吸附管收集，因此分析系統內濃度值並不會有累積或達飽和濃度之狀況發生，而標準方法中將分析條件定為 85°C ~ 120°C，載流氣體流率約為 50ml min⁻¹，收集時間為 3 小時並視釋氣濃度而調整，由於此方法能將材質釋氣成分快速收集到吸附劑中，故可減少釋氣氣體進一步產生聚合反應或沈積在釋氣系統內。高沸點有機物質因其具有較低的飽和蒸汽壓且其釋氣速率較慢，利用此方法分析，將可不斷累積微量釋氣濃度，以精確的計算出釋氣速率。同時dynamic headspace為氣體不斷經過材質表面，因

此流場狀況與一般結構材質在潔淨室內受固定動態氣流經過相似。

除此之外，其他相關釋氣標準分析方法，本研究亦收集彙整如下：

SEMI E46-0301^[57]標準方法即在微環境(mini-environment)系統中調查內部材質釋氣之問題，其做法是將晶圓試片置放在微環境系統中，經由不同的曝露時間去收集表面有機物沈積量，分析方法則是將晶圓加熱脫附後，注入Ion Mobility Spectrometer (IMS)去定量之，然而IMS雖然敏感度很高，但其價格太貴無法普遍使用於一般微污染的調查上，因IMS機台無法針對污染物種進行定性，故經常需藉助四極柱質譜儀加以輔助。

SEMI E108-0301^[58]標準方法與SEMI E46-95 皆是針對微環境內之材質釋氣問題進行分析，但此兩方法主要差異則是分析儀器上的不同，E46-95 為使用IMS分析表面有機沈積物質；而E108-0301 則是利用GC/MS來做為表面分析與鑑定之工具。

ASTM R595^[59]標準方法係利用真空系統(vacuum system)偵測材質之總釋氣量與釋氣速率，其方法之目的在於探討材質於外太空真空狀況下，是否會產生釋氣剝落之現象，以了解太空飛行器結構之材質適用性(for NASA material / outer space application)。而其分析條件為 125 °C，24 小時，真空狀況($<2 \times 10^{-5}$ torr)，並有三項重要之數據指標：TML (Total mass loss), CVCM (collected volatile condensable material), WVR (water vapor recovery)，因此特別適合材質於真空中進行水汽或低分子量solvent釋氣調查，而對於個別釋氣物質之鑑別仍無法達成。

ASTM F1227-89^[60]標準方法則延伸改良ASTM E595 標準，其使用更多的溫度測試與結合FTIR來定性之，並延伸應用至微電子基材表面上凝結性釋氣物質之分析。

ASTM E1559-93^[61]標準方法則是利用SAW或QCM表面微量偵測儀，來量測材質釋氣中具凝結性吸附於表面之吸附總量分析，雖其無法有效鑑別污染物種類，但因儀器對質量敏感度極高，故此方法仍可應用

於元件表面污染量測。

ASTM D5116-90^[62] 主要為針對室內建材之揮發性有機物質進行釋氣分析之方法，係利用小型釋氣密閉艙(chamber)，來模擬調查材質之釋氣情況。而此標準方法較適合用於高揮發特性之溶劑釋氣調查所使用。

ASTM D6670-01^[63] 與D5116-90 相同亦針對室內建材之釋氣狀況進行調查，其差別在於此方法係利用一全尺寸釋氣密閉空間(實際比例之空間)，來進行材質之釋氣狀況模擬分析。

IEST WG-CC 031^[64] 則為國際 IEST (Institute of Environmental Sciences and Technology)組織下之一委員會，此研究群(working group)建立潔淨室內所使用之物質材質與成分等釋氣特性之調查，以制定一新的標準方法，做為潔淨室材質釋氣分析之共同標準。

文獻上曾針對潔淨室之材質釋氣研究如下，Takeda et al.^[65] 曾利用玻璃密閉分析匣(Pyrex glass sampling cell)與GC/MS分析方法，探討於潔淨室內各結構物質中有機物之釋氣速率，研究結果發現，材質之釋氣量隨著時間呈現線性增加，因此經由斜率計算將可求得材質之釋氣速率，並同時指出溫度為影響釋氣速率快慢關鍵因素之一，藉由不同溫度下結構物質之釋氣速率建立一關係式，將可進一步了解各結構材料於不同溫度下之釋氣狀況。

Camenzind and Kumar^[66] 則指出結構材質與塑膠聚合物之釋氣為潔淨室中主要有機污染源。其利用dynamic headspace分析方法，分別將溫度控制在 100°C (screening method) 與 22 °C 40% RH (engineering test) 進行釋氣分析。主要原因為在室溫下進行之釋氣調查，雖然較接近一般材質之釋氣狀況，但在對於一些高沸點物質來說，其偵測敏感度會較差，甚至偵測不到，故將溫度升至 100 °C 進行釋氣速率，除可增加高沸點物質之分析敏感度外，亦可縮短測試分析時間。研究結果顯示，使用於潔淨室內的密封劑(silicon gel seals)會釋放出環氧矽化合物(D3~D6)等，為有機污染之主要來源之一。

Camenzind et al.^[67]進一步利用dynamic headspace方法與GC/MS分析儀器，在 100°C與 30 min之條件設定下，量測某廠牌HEPA濾網之釋氣情形，其結果發現TCPP (tris(chloropropyl) phosphate)釋氣濃度約為 531 ppm，主要來自於HEPA中之滯燃劑(ployurethane)物質所逸散出來，故針對半揮發性有機磷化合物，溫度為 100 °C之釋氣測試條件，即有足夠的敏感度來偵測材質之釋氣。另外若材質之釋氣能力很強，則不需要在高溫下進行測試，例如矽膠密封劑在常溫下、塑膠手套 50°C、晶圓儲存盒(PP,PE)75°C下分析即可。而進行釋氣濃度收集時，必須考量吸附管之採樣流量或採樣體積是否適當，是否讓樣品與進/出氣流形成一穩定平衡之狀態，否則採樣流量大小將影響釋氣速率之結果。

雖然目前已有許多材料釋氣評估方法，但有些方法，如氣密匣測試方法(chamber test method)，並無法有效量測出與實際曝露相同之流場、溫溼度條件之釋氣調查，因此Tamura et al.^[68]開發一新型氣密匣，可用來量測不同材質表面之釋氣速率大小，其開發之氣密分析匣與其他測試系統不同之處在於，不須將測試材質進行切割，可直接罩於材質表面上進行釋氣調查，並可維持與潔淨室內相同之曝露狀況，而所得結果將更接近實際釋氣情形。

Fujii et al.^[69]指出隨著時間增長，塑化劑成分(phthalate esters)會漸漸由塑膠材質中釋氣出來，其研究在探討不同溫度下各種phthalate esters之釋氣速率，以評估曝露時所產生之危害風險。藉由一被動式採樣器，分析常見塑膠材質，如人造皮革、壁紙、乙烯基地板等之釋氣通量後發現，塑化劑中常見之釋氣成分以DEP、DBP、DOP為主，其溫度在 20°C與 80°C下之最大釋氣速率分別為 0.89、0.77、14 $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 與 2.8、 4.5×10^2 and $1.5 \times 10^3 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，且溫度對釋氣速率的影響遠比物質材料間之差異影響還大，而使用於車內的皮革，在日照高溫下，使所產生DOP的釋氣濃度將遠超過日本健康、勞工、福利部門所提供之建議值。

2.6 氣態分子污染物之控制策略與措施

對於目前潔淨室內所遭遇到 AMCs 問題，其基本要件是能夠經常檢測並掌握污染物種之特性與其發生原因，才能規劃出後續具體之防制措施，因此微量氣體分析技術在此將扮演極重要之角色。而在 AMCs 控制策略上，約略可分成三方向進行：

- a. 污染源控制(outgassing test、monitor)
- b. 晶圓隔離技術(SMIF、FOUP、mini-environment)
- c. 污染物去除(chemical filter、air washer)

污染源控制即是在污染發生之前，先逐步對潔淨室內可能釋出污染源加以控制，由於不同之潔淨室、其污染成因可能不同，因此藉由製程上使用之化學品調查、廠內各材質之釋氣調查與廠外周界之污染監測調查，將可當污染發生時迅速掌握污染來源與其發生成因。尤其是新建完工之潔淨室，最需建立廠內氣體濃度分佈與組成之基準線(baseline)，並利用即時監測系統，隨時監控環境中 AMCs 之濃度變化，一旦污染濃度突然上升，將可在最短的時間內發揮預警之效果，使製程產品之損失降到最低。當廠內有新設備或材質更新時，必需透過精密釋氣測試來選擇其適用性；而在外氣補氣進入潔淨室時，亦需經過空氣濾淨處理，使外氣中所含的污染物濃度降至最低。

晶圓隔離技術則是利用一潔淨度高之區域環境(mini-environment)或是以內充氮氣之晶圓儲存匣系統如FOUP(Front Opening Unified Pod)^[70,71]等，將晶圓與高污染環境進行隔離之動作，使晶圓處在一超潔淨環境中。因此區域環境設計應成為未來半導體廠主要製程環境之趨勢，其優點在於能將超高潔淨度於集中在較微小之區域微環境中，整個潔淨室或廠房將不再需要高潔淨等級之環境，故其整體潔淨效能與節能效益將比現行之潔淨室為優。不過此技術仍存在某些問題需突破，如FOUP材質的選取如何避免釋氣問題產生、匣內溼度與水氣控制的問題，如何避免

水氣透過側壁貫穿出去或吸附在側壁上，匣門開啟的速率限制、內充氮氣的流速與均勻度、匣內粒狀污染物之產生與影響、區域環境均勻性氣流控制等^[72、73]，待這些問題都獲得解決後，區域環境隔離控制系統將成為下一個世代晶圓製造必備之系統。

污染物去除控制通常在外氣空調系統、廠內FFU循環系統或製程機台內部，加裝化學濾網(chemical filter)來過濾去除各類AMCs污染物^[74]。化學濾網的設置，必需同時考量處理之AMCs類型與其濃度範圍，否則污染物之去除效率或化學濾網之壽命將難以掌控。目前市場上已陸續有高效能之化學濾網被開發，其中約略可分為物理性吸附濾網與化學性吸附濾網兩大類型，其與AMCs的種類有相當大的關聯性。針對潔淨室中凝結性oAMCs部份，目前仍利用傳統之物理性吸附劑來去除，濾網組成包含不織布纖維、活性炭纖維、活性炭顆粒、有機黏著劑等^[75]。無機酸鹼性AMCs的部份，則主要係利用改質吸附劑與無機酸/鹼AMCs中和反應來進行去除。例如去除鹼性AMCs(如氨氣)氣體，一般會使用含浸磷酸之酸性吸附劑;而去除酸性AMCs則使用過含浸錳酸鉀或氫氧化鉀等鹼性吸附劑，而對於潔淨室中去除無機酸/鹼AMCs之吸附劑選用，實可借鏡大氣擴散型採樣設備(Diffusion Denuder)相關吸附劑之開發經驗。表 2.7 即是常見之商用濾網基材擔體與化學塗敷物^[76]。

因此濾網之吸附能力將受到吸附劑孔洞與比表面特性、改質吸附劑化學特性、AMCs 特性與濃度大小、於濾網之停留時間、環境中溼度等所影響，故藉由調整吸附濾材之孔洞結構、選擇更適之化學溶劑來進行吸附劑改質、掌握廠內 AMCs 之特性與濃度變化、或是增加停留時間，將有助於提升化學濾網對 AMCs 之去除效率。

除了使用化學濾網(chemical filter)去除環境中之AMCs外，學者Wakamatsu et al.^[77]針對潔淨室循環系統之空氣，發展出一套污染氣體控制系統—溼式氣體洗滌器(chilled pure water showering method)，其利用氣-液相接觸傳輸的作用來去除氣態分子污染物，並以 NH_4^+ 與Amine類等高水溶性之化學物質為主。研究結果指出由於此系統具有構造簡單、

表 2.7、常見商用濾網基材與吸附劑^[76]

| 基材擔體 | 吸附劑塗敷物 | 基材主要形狀 |
|---------|--------|--------|
| 活性碳顆粒 | 過錳酸鉀 | 顆粒狀 |
| 活性碳纖維離子 | 氫氧化鉀 | 蜂巢狀 |
| 交換纖維 | 碳酸氫鈉 | 纖維狀 |
| 活性氧化鋁 | 陰/陽離子基 | 打摺形 |
| 陶瓷纖維 | 磷酸 | |



低耗能與低保養維護費用等優點，因此就控制設備本成之觀點，將可比傳統乾式化學濾網節省 30%以上之費用。

另外，Danel et al.^[78,79]研究群開發一種新穎、快速、非接觸光熱去除晶圓表面上吸附之有機物質，並與傳統之污染去除潔淨方法做比較。結果顯示利用快速燈照法(rapid optical surface treatment, ROST)，能夠在於很短的時間內(約 30 秒內)，將晶圓表面升溫至 300°C，並能有效的去除從晶圓盒內或潔淨環境中吸附於晶表之有機物質。

Tsai et al.^[80]曾提出鹵素燈之光子，其能量足以破壞有機物與表面間物理吸附，以提供有機分子再脫離表面之能量，因此利用白色鹵素燈照射晶圓表面之有機污染分子，將可達到去除效果，不過去除效率又與有機物之型態、環境狀況、曝露時間長短有關。研究指出對於較短時間的曝露，去除效率和傳統的溼洗法相當，但當在長時間的曝露下，或是在特定的污染環境中，此方法不見得比傳統溼洗法有效。儘管如此，研究結果仍指出於閘極氧化層製程前進行此處理程序，可有效的提升晶圓良率與產品可靠度。

第三章 研究方法

為了有效防止凝結性 oAMCs 吸附沈積於晶圓表面造成元件缺陷，本研究將針對凝結性 oAMCs 之表面吸附沈積行為進行探討，藉由微環境(mini-environment)晶圓曝露模擬實驗，來獲得 oAMCs 表面沈積量與各項參數之關係，如環境濃度、曝露時間、晶圓表面狀況、污染物吸附特性等，並建立單一物種凝結性 oAMCs 吸附沈積動力模式，以進一步應用於預測製程時晶圓之最大允許濃度與曝露時間恕限值，以輔助 oAMCs 之控制來達成提升製程良率之目的。

由於凝結性 oAMCs 的控制必須先仰賴三方面的偵測技術，其分別為環境中之有機污染物監測技術，晶圓表面上污染之偵測技術，與潔淨室內材質釋氣分析等。因此本研究在進行微環境晶圓曝露模擬實驗前，分別先針對此三項偵測技術進行研析探討，以全盤性了解 oAMCs 控制與其相關之分析技術。

故本研究將分成兩大研究主題進行，第一部分為 oAMCs 之微量分析技術，其包含半揮發性高沸點有機物定量分析技術探討、實廠環境中之有機污染物監測、晶圓表面上污染物分析技術、材質釋氣成分分析調查。實廠環境監測分別選定為國內兩大晶圓代工半導體廠內與國家奈米元件實驗室(NDL)等做為潔淨室內環境污染之相關研究，內容包括 1.晶圓曝露後表面微污染物質(斑點)之形態與元素組成分析，2.黃光區(class 10)微影製程機台附近有機性污染物之分布，3.曝露於黃光區之晶圓表面 oAMCs 分析。

第二部分則為微環境(mini-environment)污染控制之晶圓曝露實驗，藉由 oAMCs 之濃度與溫溼度的控制，來模擬晶圓盒內或密閉微環境系統內 oAMCs 於晶圓表面上之吸附行為，進而求得 oAMCs 之表面沈積量與各參數(環境濃度、曝露時間、晶圓表面特性)之關係。茲將此二部份之研究方法與進行步驟說明如後：

3.1 凝結性 oAMCs 之微量分析技術

3.1.1 晶圓表面微污染粒子型態與元素分析

半導體工業的迅速發展與其線路尺寸急速縮小，其對表面量測及分析儀器之要求愈來愈高，傳統之光學系統早已不能滿足需求，而由電子式顯微鏡取而代之，其中又以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)因其試片製備較為簡易、景深(depth of field)較長與空間解像能(spacial resolution)高等特點，已成為半導體工業快速檢驗及分析工具，若同時結合 X-ray 光譜量測儀，如 energy-dispersive spectrometer, EDS，將可進一步獲得物質之化學元素組成，因此本研究利用 SEM/EDS 來分析晶圓表面之微污染物質，以了解其主要型態與組成成份。

由於晶圓表面之微污染斑點物質會因曝露在潔淨室中而形成，因此為了解晶圓上微污染物之形成原因與組成物質，分別將全新的晶圓控片直接置放於某積體電路廠內黃光區，時間為 0 小時、12 小時、24 小時與長時間(2~3 天)，並同步利用微粒計數器(condensation particle counter, CPC)與製程即時微粒監測器(in situ particle monitor, ISPM)對潔淨室內的微粒(particles)進行監測，以了解成因。

在晶圓曝露於潔淨室環境後，則利用高解析度場射掃描電子顯微鏡(high resolution SEM/EDS, S-4700I, Hitachi, Japan)，進行晶圓表面上微污染斑點之照相及成份分析，即可獲得斑點物質主要組成之元素成份。此外亦同時利用電子探測光顯微分析(electron probe X-ray micro-analysis, EPMA, XA-8800M, JEOL, Japan)，做為驗證微污染物質成份分析之對照。

3.1.2 半揮發性高沸點有機性氣體定量分析

美國OSHA與NIOSH所發展出的環境中揮發性有機化合物之分析標準方法，大部份針對作業環境之危害性有機物質為主，由於偵測範圍在ppm以上，故很少以GC/MS進行監測分析。而美國環保署(EPA)所制定以GC-MS儀器分析之標準方法(TO-15,17)，係分別規範環境微量揮發性有機物之採樣、定性/定量分析，其對象則著重於低沸點、高揮發性物質。然而在潔淨室中低沸點有機物對元件的擊衝危害遠不及高沸點有機物，而且目前對於環境中高沸點半揮發性有機物之定量分析方法，仍無一明確標準方法可依循，因此對於此類高沸點有機物質，如鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)，多半只能參考環保署環檢所公告針對液體和固體基質(地下水、土壤、污泥和沈積物等)中之各鄰苯二甲酸酯類或多環芳香族碳氫化合物(PAHs)之檢測方法^[81,82,83]，利用溶劑萃取之方式，將待測污染物與基質分離，再利用LC/MS或GC/MS注射口注入分析。

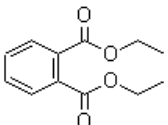
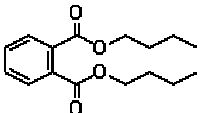
因此本研究擬利用 Tenax 吸附採樣管，結合自動熱脫附-氣相層析質譜儀(ATD-GC/MS, Perkin Elmer, USA)，如圖 3.1 所示，嘗試發展出一套半揮發性有機物定量分析方法，以縮短樣品前處理時間與增加分析之可靠度，並應用在潔淨室環境濃度、晶圓表面濃度、材質釋氣之定量分析上。對於分析時使用到各項設備條件與技術方法之細項詳述如後。

針對半揮發性有機物質之定量分析，本研究選定常見之塑化劑DEP (diethyl phthalate)與DBP (dibutyl phthalate) (Acros, USA)做為分析探討對象，其基本特性如表 3.1 所示，分子量分別為 222g mole^{-1} 與 278g mole^{-1} ，沸點為 299°C 與 340°C 。由於高沸點物質在市面上並沒有所謂的標準氣體可供購買，因此所有這類型高沸點物質之標準氣體皆由液態標準品配製汽化而成，故本研究分別將DEP與DBP，分別溶解甲醇(methanol)與正己烷(n-hexane)(Acros, USA)中稀釋 10^4 倍至 10^5 倍，之後再將稀釋溶液分別注入汽化器由吸附管收集，為了達到sub-ppb ($< 1\ \mu\text{g m}^{-3}$)偵測極限



圖 3.1、ATD-GC/MS 分析系統儀器圖

表 3.1、DEP 與 DBP 基本物理特性

| Compound | Molecular formula | Molecular structure | Boiling point (°C) | Liquid density (g/ml) | Molecular weight | Melting point (°C) | Vapor pressure (mm Hg) |
|-------------------------|-------------------|---|--------------------|-----------------------|------------------|--------------------|--|
| Diethyl phthalate (DEP) | $C_{12}H_{14}O_4$ |  | 299 | 1.118 | 222 | -40.5 | 2.1×10^{-3} (at 25°C) ^[84] |
| Dibutyl phthalate (DBP) | $C_{16}H_{22}O_4$ |  | 340 | 1.043 | 278.3 | -35 | 2.01×10^{-5} (at 25°C) ^[85] |

之目的，若採樣升數設定在 10~100 升，則 DEP/DBP 之標準品檢量線之線性範圍需於 5 ~ 100ng 範圍內。污染物濃度之單位轉換計算公式如下：

The contamination concentration (ppb)

$$= \frac{\text{mass (ng)}}{\text{contaminant M.W.(g)}} \times \frac{24.2 \text{ (molar volume at } 22^\circ\text{)(L)}}{\text{sampling air volume (L)}}$$

本研究使用之採樣吸附管為 Tenax™ GR (0.635 cm O.D. × 8.9 cm long, Supelco Co., USA)，其材質為不銹鋼內含吸附劑床約 6 公分長，吸附劑為 2,6-diphenylene- oxide plus 30% graphite，比表面積約為 35 m² g⁻¹，屬於一弱吸附質，適合用於吸附有機分子沸點為 100 °C to 450°C 與 *n*-C₇ to *n*-C₃₀ 之高沸點物質採樣吸附^[86]。同時由於此吸附劑亦屬於疏水性材質(hydrophobic)，因此可避免採樣過程中水汽之干擾，其他吸附管型號與其吸附特性如表 3.2 所示。為了降低分析時之干擾與空白值，Tenax™ GR 吸附管於使用前，將利用 ATD (TurboMatrix, Perkin Elmer, USA) 自動熱脫附儀，設定流速 300 ml min⁻¹，溫度 320°C，加熱進行調理(conditioning)約 8 小時。

針對檢量線製作部分，本研究嘗試以兩不同方法進行標準吸附管之製備，分成為直接注入式與經改良式汽化注射裝置(quasi-vaporizer)，其中直接注入式為即稀釋標準液直接注入吸附管內(約 1μL)，並以 PTFE 蓋密封靜滯一小時以上再進行分析；改良式汽化注射裝置，如圖 3.2 所示，其為 GC 儀器上常用之注射器所改良獲得，同時具有溫控功能可將溫度控制為 345 °C，足夠將 DEP 或 DBP 汽化揮發，再利用高純度 99.999% 氮氣，以流速在 50~200 ml min⁻¹ 載流導出至末端吸附管，在注射器與 Tenax™ GR 間之傳輸管，則以 270 °C 加熱帶保溫，以避免樣品於傳送的過程凝結管壁造成損失，最後末端之吸附管則是包覆在一含冰水的棉布中，使高溫樣品因冷凝而吸附在管內。檢量線的製作將以五種不同的濃度來校正之，並涵蓋所有待測樣品濃度值。

表 3.2、吸附管型號與其吸附特性表^[86]

| 吸附管型號 | 適合的有機物種 | 最大溫度上限 | 比表面積 (m ² /g) | 適合分析對象 |
|--|--|---------|--------------------------|---|
| CarbotrapC TM CarbopackC TM | n-C ₈ to n-C ₂₀ | >400 °C | 12 | Alkyl benzenes and aliphatics ranging in volatility from n-C8 to n-C16. Do not use for monoterpenes. |
| Tenax TM TA | bp 100 °C to 400 °C n-C ₇ to n-C ₂₆ | 350 °C | 35 | Aromatics except benzene, non-polar components (bp>100 °C) and less volatile polar components (bp>150 °C). Suitable for monoterpenes. |
| Tenax TM GR | bp 100 °C to 450 °C n-C ₇ to n-C ₃₀ | 350 °C | 35 | Alkyl benzenes, vapor phase PAHs & PCBs and as above for Tenax TA. Do not use for monoterpenes. |
| Carbotrap TM CarbopackB TM | (n-C ₄) n-C ₅ to n-C ₁₄ | >400 °C | 100 | Wide range of VOCs incl., ketones, alcohols, and aldehydes (bp>75 °C) and all apolar compounds within the volatility range specified. Perfluorocarbon tracer gases. Do not use for monoterpenes |
| Chromosorb TM 102 | bp 50 °C - 200 °C | 250 °C | 350 | Suits a wide range of VOCs incl. oxygenated cpds and haloforms less volatile than methylene chloride. Do not use for monoterpenes. |
| Chromosorb 106 | bp 50 °C - 200 °C | 250 °C | 750 | Suits a wide range of VOCs incl. hydrocarbons from n-C ₅ to n-C ₁₂ . Also good for volatile oxygenated cpds. Do not use for monoterpenes. |
| Porapak Q | bp 50 °C - 200 °C n-C ₅ to n-C ₁₂ | 250 °C | 550 | Suits a wide range of VOCs including oxygenated compounds. Do not use for monoterpenes. |
| Porapak N | bp 50 °C - 150 °C n-C ₅ to n-C ₈ | 180 °C | 300 | Specifically selected for volatile nitriles; acrylonitrile, acetonitrile and propionitrile. Also good for pyridine, volatile alcohols from EtOH, MEK, etc. |
| Spherocarb ^x | -30 °C - 150 °C C ₃ to n-C ₈ | >400 °C | 1200 | Good for very volatile compounds such as VCM, ethylene oxide, CS ₂ and CH ₂ Cl ₂ . Also good for volatile polars e.g. MeOH, EtOH and acetone. |
| Carbosieve SIII ^x TM Carboxen 1000 ^x TM | -60 °C to 80 °C | 400 °C | 800 | Good for ultra volatile compounds such as C ₃ & C ₄ hydrocarbons, volatile haloforms and freons |
| Molecular Sieve ^{xx} | -60 °C to 80 °C | 350 °C | | Used specifically for 1,3-butadiene and nitrous oxide. |
| Charcoal ^x | -80 °C to 50 °C | >400 °C | >1000 | Rarely used for thermal desorption because metal content may catalyze analyte degradation. Use with care for ultra volatile (C ₂) C ₃ , C ₄ hydrocarbons. |

× These sorbents exhibit some water retention. Safe sampling volumes should be reduced by a factor of 10 if sampling a high (>90%) relative humidity.
 xx Significantly hydrophilic. Do not use in high humidity atmospheres unless silicone membrane caps can be fitted for diffusive monitoring purposes.
 CarbotrapTM, CarbopackCTM, CarbopackBTM and Carbosieve SIIITM are all trademarks of Supelco, Inc., USA.
 TenaxTM is a trademark of Enka Research Institute.
 ChromosorbTM is a trademark of Manville Corp.

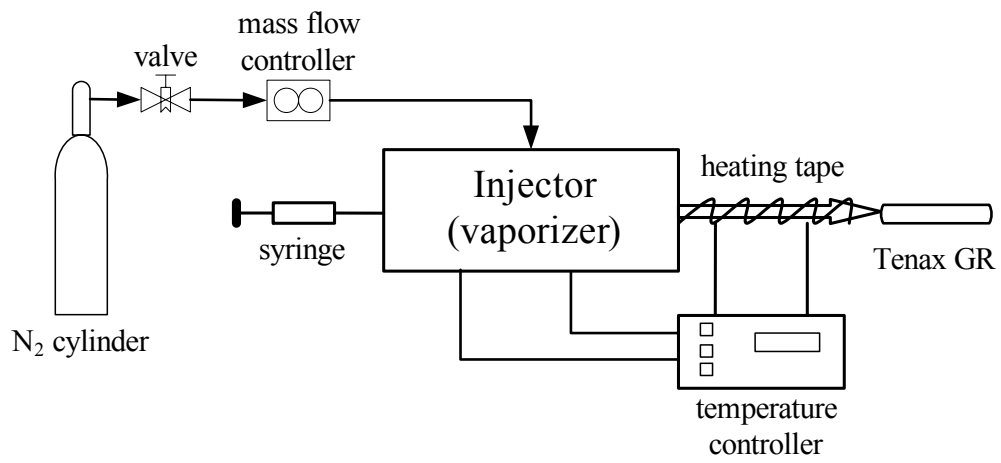


圖 3.2、改良式標準品汽化注射裝置示意圖



至於儀器分析條件，表 3.3 即為本研究使用之自動熱脫附儀(ATD)與GC-MS操作條件表。為了提高分析之方法偵測極限與質譜儀之訊雜比(signal-to-noise ratio, S/N)，在自動熱脫附儀兩階段脫附流速之分流比上，將調整至最佳比例。即在第一階段脫附(tube-to-cold trap)時，採取樣品all-in的方式，將吸附管至捕集阱(cold trap)之進口分流流速(inlet split)關閉，以讓吸附管中的樣品脫附後全部進入捕集阱中；而第二階段脫附(cold trap-to-GC column)時，捕集阱至GC分離管柱之出口分流流速(outlet split)，因考量進入GC分離管柱之流量約只有 1 ml min^{-1} ，但捕集阱的脫附流速必須大於 10 ml min^{-1} ，才能有效把樣品集中進入GC分離管柱，否則將造成部分樣品殘留於捕集阱中，或造成層析圖譜的訊號峰(peak)變寬不集中，故在第二階段脫附部分，將設定 10 ml min^{-1} 做為出口流速分流流速。

自動熱脫附儀之脫附溫度與時間之設定，亦如表 3.3 所示，將第一階段吸附管之脫附溫度與時間設定為 290°C 和 10 min ，捕集阱之溫度設定為 -30°C ；第二階段時，捕集阱則以升溫速率($40^{\circ}\text{C sec}^{-1}$)，快速將樣品集中脫附至GC層析管內分離，使圖譜尖峰更為細窄集中，捕集阱之脫附溫度與時間則分別為 325°C 與 15 min ，以確保分析樣品不會殘留在捕集阱內，樣品所經過的傳輸管皆維持在 220°C ，以防止樣品吸附於管壁上。

本研究使用之氣相層析分離管柱為Rtx-5MS (5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane, length 30 m, i.d. 0.25 mm, film thickness 0.25 μm , Restek Co. USA)，適用於鄰-苯二甲酸酯類(phthalate)與高沸點有機物質層析分離。升溫程式則設定為以 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 由 40°C 升至 280°C ，並維持在 280°C 約 10 min 。質譜儀內含有四極柱來偵測游離離子質荷比，離子源溫度則控制在 200°C ，並全幅掃描電子離子化模式(full scan electron ionization (EI) mode)進行掃描，掃描範圍 50-400 m/z，足以涵蓋所有分析物種之離子斷片，例DEP分子為m/z 149、177、195；而DBP則為m/z 149、205、223 等。

表 3.3、自動熱脫附儀(ATD)與 GC-MS 之操作條件表

| ATD | |
|------------------|---|
| 設備裝置 | 操作條件 |
| 第一階段脫附溫度、時間、流速 | 290 °C , 12 min, 50ml min ⁻¹ |
| 捕集阱(cold trap)溫度 | -30 °C |
| 第二階段脫附溫度、時間、流速 | 320 °C , 14 min, 10ml min ⁻¹ |
| 傳送管與閥件溫度 | 220 °C , 200 °C |
| GC/MS | |
| 設備裝置 | 操作條件 |
| 層析分離管柱 | Rxt-5MS (30m×0.25mm I.D.×1.5µm) |
| 升溫程式設定 | 40°C→10°C/min→280°C(10min) |
| 載流氣體與流速 | He, ~ 1 ml min ⁻¹ |
| 游離離子源溫度 | 200 °C |
| 偵測器 | 四極柱質譜儀 |

3.1.3 樣品分析之品保及品管

由於本研究所探討之oAMCs樣品分析濃度皆為極微量，故需藉由品保及品管(QA/QC)作業來確保數據分析的可信度與正確性，因此本計畫將進行之品保及品管分析包括空白值測試、方法偵測極限、回收率及重覆分析等分析，品質管制分析流程圖如圖 3.3 所示^[87]。

3.1.3.1 空白值

為了避免採樣吸附介質本身的殘留背景值影響樣本之分析結果，因此必需進行空白樣本分析；空白樣本分析可分為靜態空白及動態空白，前者為實驗室內對吸附管所進行之背景值量測，後者則與樣本實際採樣步驟相同，惟未進行抽氣採樣，只是靜置於採樣點至採樣結束後與採樣樣品經同樣的處理程序運回實驗室處理，此乃用來檢查裝在運送及現場狀況所產生之污染。吸附管之空白分析，其步驟與樣本相同，若空白值超過 2 倍方法偵測極限時，則顯示吸附管內或於採樣過程中遭受污染，需重新調理清除管中污染物。

3.1.3.2 方法偵測極限 (Method of Detection Limit, MDL)

方法偵測極限(MDL)的確認，目的在確保分析結果具有可靠度，因此利用最低濃度標準品進行重覆 7 次分析，所得結果再進行標準差 (standard deviation) 計算，據統計學上樣品採樣之 T-分布理論，樣品分析結果($n = 7$ 時)會有 99% 的可靠度落在約在 3 倍的標準差範圍內，因此美國 EPA 即定義方法偵測極限約為 3 倍最低濃度值重覆分析 7 次之標準差，以確保在低濃度分析時，分析結果的差異性控制在可相信的範圍內。由最終實驗結果發現，本研究製作之檢量線最低濃度值仍高於方法偵測極限值，故可應用於環境 oAMCs 濃度或晶圓表面污染物濃度量測上。

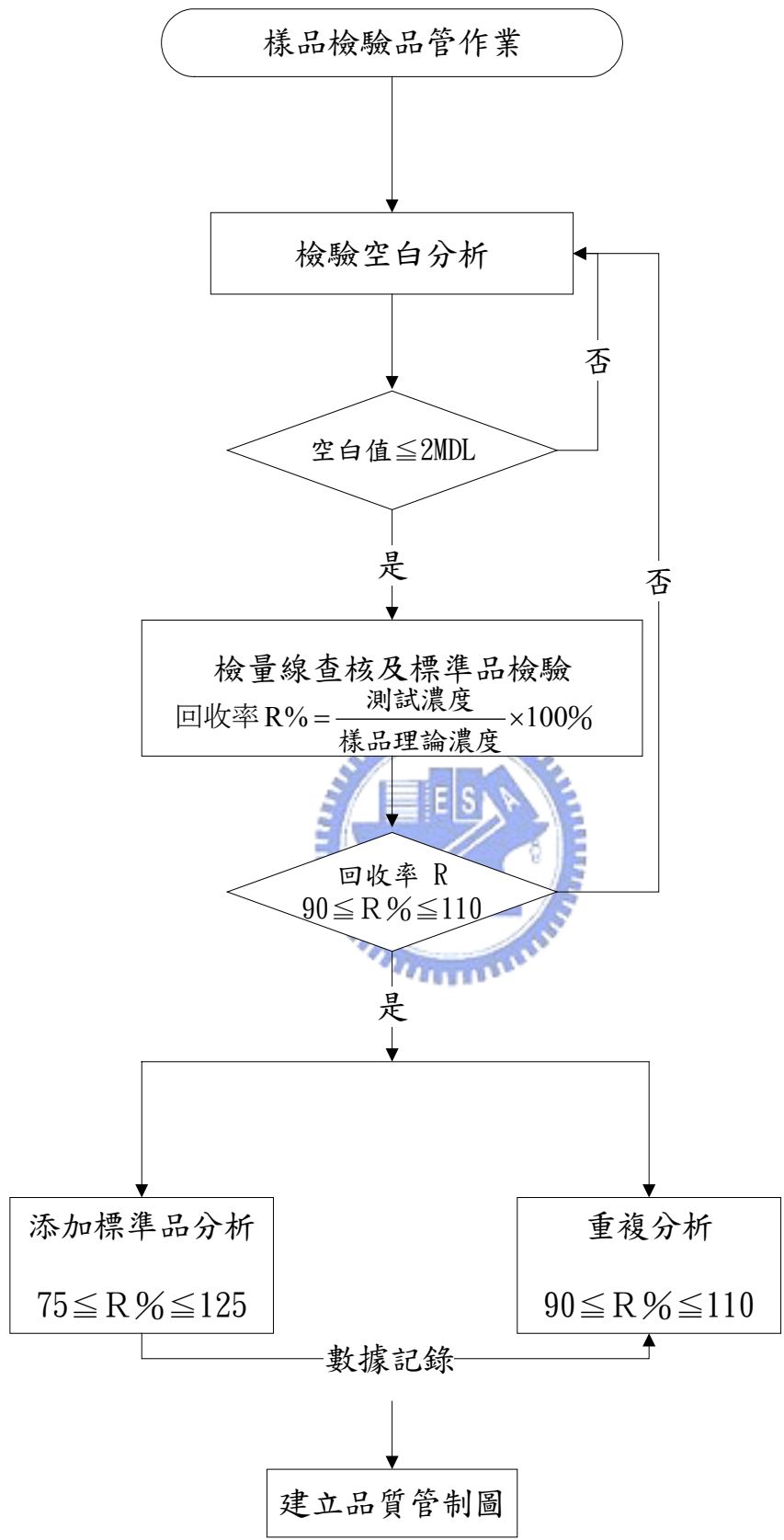


圖 3.3、品質管制分析流程圖

3.1.3.3 脫附效率(回收率)

脫附效率(回收率)實驗之進行，其目的在於確認氣體樣品經採樣介質吸附後，是否會與介質本身產生反應造成樣本之損失，故對於最終形成正、負偏差之結果，脫附效率一般要求在 80%-120%之間。故本研究之 Tenax GR 吸附管脫附效率實驗，係利用已知濃度約為 1 μ g 之 DEP 與 DBP 標準品溶解於正己烷中，經由注射汽化裝置汽化，收集至吸附管中，以吸附管前後二次脫附殘留之分析，並與標準樣品直接經由 GC 注射器(不經吸附管吸附程序)之結果比較，以獲得脫附效率之大小。本研究 DEP 與 DBP 之吸附管回收率均在 95%以上，其值皆符合 80% - 120%之要求範圍內。

3.1.3.4 重覆分析

依據分析之品管要求(每一批次樣本或每分析十個樣本時，依規定須從中選擇一個樣本進行重複分析)，在每分析 10 個樣本後任意選擇該 10 個樣本其中之一進行重複分析，但由於吸附管之分析不像採樣袋或不銹鋼筒，內充相同濃度之氣體樣品可重覆進行分析，吸附管之分析以一次為限。由於重覆分析之目的在於檢查儀器是否穩定與其分析結果之再現性是否良好，故本研究之重覆分析實驗，係利用已知同一稀釋濃度標準液，經改良式汽化器，製備相同濃度之吸附管，來進行重複分析。若重複分析後之相對偏差值不超過 $\pm 10\%$ 之管制上下限時，則此重複分析視為可接受，若超過管制上下限則須重新對儀器(氣相層析質譜儀)進行校正。

3.1.4 環境中有機污染物之分析方法

潔淨室環境監測之採樣方法，將參照美國環保署之周界空氣中毒性有機化合物之測定方法(EPA/625/R-96/01b TO-17)^[86]，利用吸附管(Carbotrap 349 or Tenax GR)，串接個人採樣器(personal pump, Gilian)進行採樣分析，如圖 3.4 所示，流速範圍必須控制在 $10\sim 200\text{ ml min}^{-1}$ 內，以避免氣態樣品發生逆向擴散(流速過慢)或迅速貫穿吸附管(流速過快)之情形，待樣品完成收集後，最後以ATD-GC-MS進行分析。

針對國家奈米元件實驗室(NDL)黃光區內之有機污染物採樣監測，本研究在不同製程機台附近進行採樣，以了解各機台旁有機污染分布狀況，其地點分布如圖 3.5 所示，其分別為：(1).顯影機台旁(Developer)，(2).光阻旋轉塗佈機台旁(Spin Coater)，(3).自動化光阻劑旋轉塗佈及顯影系統(Track System, TEL MK-8)等。採樣時間與流速設定分別為 100 min 與 100 ml min^{-1} ，總採樣體積約為 10L。另外針對國內某半導體廠內黃光微影製程區域，其以採樣體積則為 0.1 m^3 ，採樣流速與時間分別為 200 ml min^{-1} 、500 min，主要針對微量高沸點物質進行監測。其中為了避免發生破出現象，採樣初期以兩管串聯方式串接，並偵測第二根吸附管是否有破出之現象發生，採樣前後重複確認吸附管與個人採樣幫浦之流速，並執行樣品分析之品保/品管等步驟，以確保實驗結果之可信度。

晶圓曝露實驗則與上述NDL環境監測同步進行，以評估出環境中污染物分布狀況與晶圓表面污染吸附沈積量之關聯性，因此本研究將使用 6 吋P-type (100)型晶圓，分別以四種不同晶圓表面薄膜，分別為raw silicon (Si)、thermal silica (SiO_2 , 980°C , 550nm)、silicon nitride (Si_3N_4 , 780°C , 150nm)、polycrystalline silicon (Poly-Si, 620°C , 200nm)，括號內數字代表製程溫度與晶圓表面上薄膜厚度，置放在顯影機台(developing machine)旁曝露 12 與 24 小時，做為時間與吸附量變化之探討。

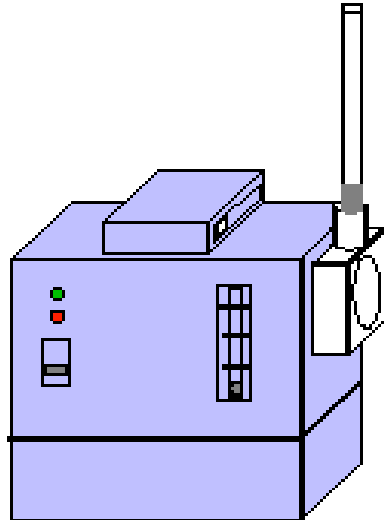


圖 3.4、個人採樣器串接吸附管示意圖



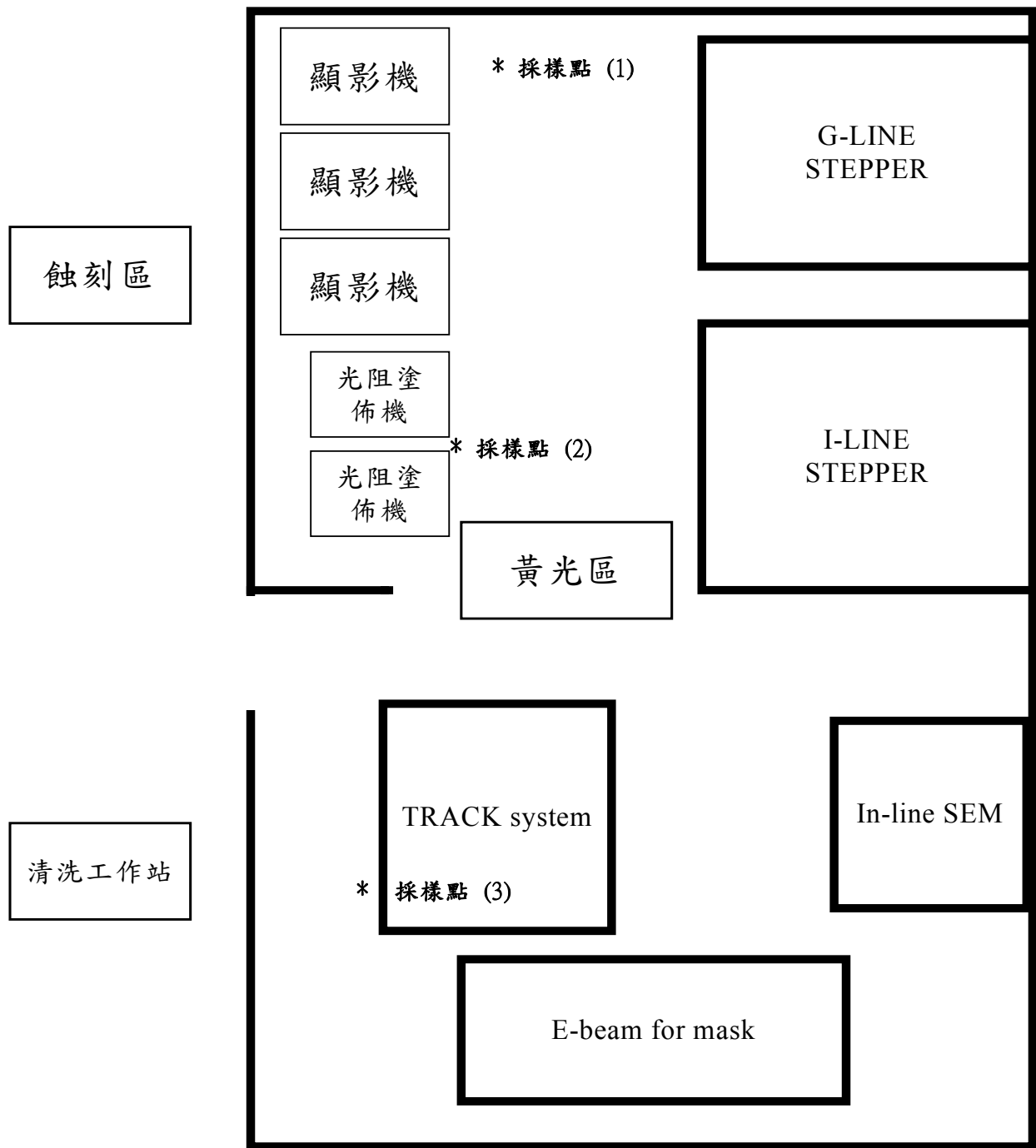


圖 3.5、NDL 黃光區內機台位置與空氣採樣監測地點示意圖(91-92 年)

在晶圓儲存盒內濃度之採樣方面，由於六吋晶圓盒內無法將吸附管與個人採樣器置入其中，故以氮氣導入導出的方式，將晶圓儲存盒內之氣體收集至吸附管中，氣流流速 50 ml min^{-1} ，採樣時間為 200 min，以了解其盒內濃度分布情形。

3.1.5 晶圓表面分析與釋氣調查方法

在晶圓表面之有機污染分析部分，本研究將參考標準方法 ASTM F1982-99^[51]與市售晶圓表面分析儀器(Silicon Wafer Analyzer SWA-256, GL Science Inc.)，自行研發設計一不銹鋼內鍍鐵氟龍薄膜之晶圓熱脫附密閉匣分析系統(wafer desorption compartment)，如圖 3.6 所示，將曝露後之晶圓置放於分析匣內鎖緊，底層利用加熱面板(hot plate)將整個圓盤分析匣加熱至 200°C 並維持恆溫，以高純度氮氣(N_2)做為載流氣體將晶圓表面上脫附物質載流到 Tenax GR 吸附管中，最後再以 ATD-GC/MS 分析之，表 3.4 為此晶圓表面分析系統之其他操作條件，如脫附時間為 100 min，氣體流速為 200 ml min^{-1} ，脫附體積為 20L，約是分析匣內部體積 60 倍等。為確保此方法之可行性，在實驗前後，進行空白分析與脫附後之分析實驗，以確保晶圓表面上之物質完全脫附乾淨，而晶圓置換過程皆在 Class 1000 以上之潔淨室內進行。

值得注意的是為了達到晶圓熱脫附分析匣內之氣密性與可重覆裝卸特性，匣層間無可避免地須使用一軟質彈性墊圈(O-ring)，然而多數 O-rings 材質為橡膠、或矽膠等易釋氣之材質，故在使用上必須注意釋氣成分所帶來之干擾，因此本研究選用三種不同材質之 O-ring 進行釋氣分析，以了解材質釋氣成分與其適用性，其分別為高熱阻抗之 Kalrez®(model 4079, DuPont Dow Elastomers, USA), Viton® (DuPont Dow Elastomers) 與 Silicone (Dow Corning, USA)，而這三種材質之墊圈也常常被使用於半導體廠房中。墊圈的大小約為 $190 \text{ mm (i.d.)} \times 3.53 \text{ mm (cross section)}$ ，以符合晶圓熱脫附分析匣大小。

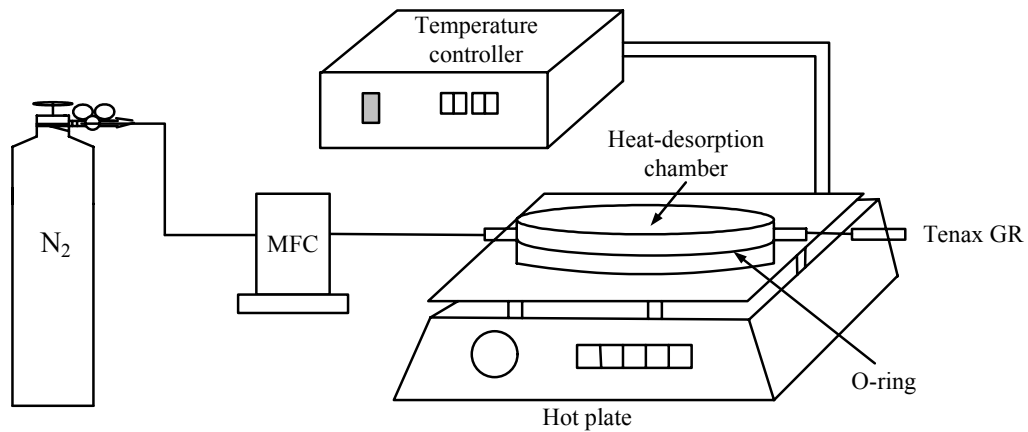


圖 3.6、晶圓熱脫附密閉匣分析系統示意圖

表 3.4、晶圓分析匣系統操作參數表

| |
|---|
| <p>分析匣內體積約為 330 cm^3 (直徑=180mm;高=13mm)</p> <p>通入氮氣氣體流速約為 200 ml min^{-1}</p> <p>分析匣溫度為 200°C</p> <p>升溫後熱脫附時間為 100 min</p> <p>進入匣內氣體約為分析匣體積之 60 倍</p> <p>吸附管溫度控制低於室溫 ($< 20^\circ\text{C}$)</p> |
|---|

由於潔淨室內建材的覆被面積大，材質釋氣(outgassing)將成為 oAMCs 主要來源之一，而最佳的防制方法即針對潔淨室內所使用建材材質進行釋氣調查，以了解各材質之釋氣速率與其可能產生之污染物質。因此本研究將利用潔淨室建造商所提供之建材材料與密封劑，進行釋氣分析研究，以做為評估材質適用性參考，來防止 oAMCs 形成。

針對釋氣分析方法，將參考標準方法IDEMA STANDARDS M11-99^[56]，將材質樣品置放入一中空不銹鋼吸附管(0.635 cm O.D. × 8.9 cm long)中，利用ATD熱脫附儀器溫度與流量控制，將釋氣成分直接收集至捕集阱中，再進行後續GC/MS分析。其中載流氣體流速約為 50 ml min⁻¹，時間經測試評估後選定為 20 min，使得總收集體積約為 1L，溫度則設為 60 °C，以加速材質逸散出有機物質。為了進行材質釋氣之半定量分析，本研究亦完成甲苯之檢量線製作，藉由各分析物種之積分面積，經由甲苯之response factor(積分面積/重量)，換算成甲苯之相對含量，以了解各材質其總釋氣量之大小與污染潛勢。

圖 3.7 至圖 3.11 分別為潔淨室內建築材料之塑膠壓條、墊片與密封劑等材質外觀，各材質大小將統一製備成約 L×W×H=12mm×2.5mm×2mm 長方體，以做為後續釋氣量之評估與比較。

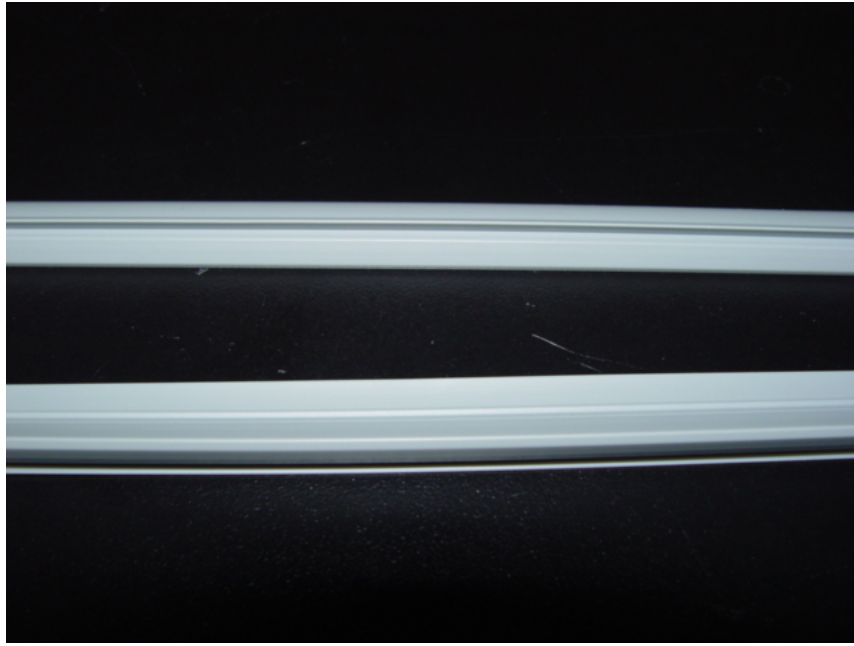


圖 3.7、潔淨室內結構建材之塑膠壓條

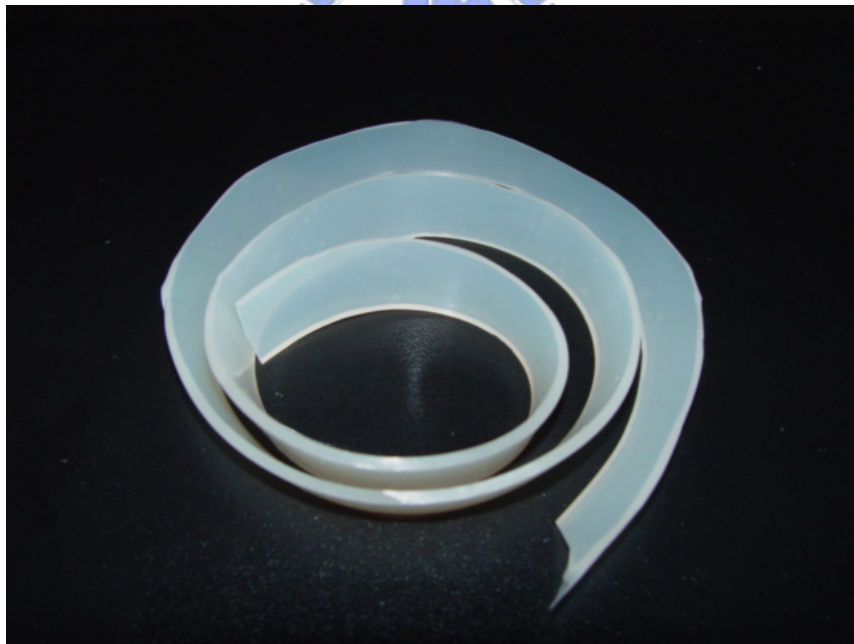


圖 3.8、潔淨室內常使用之墊片(Silicon)



圖 3.9、潔淨室內使用之密封劑(SE5088)

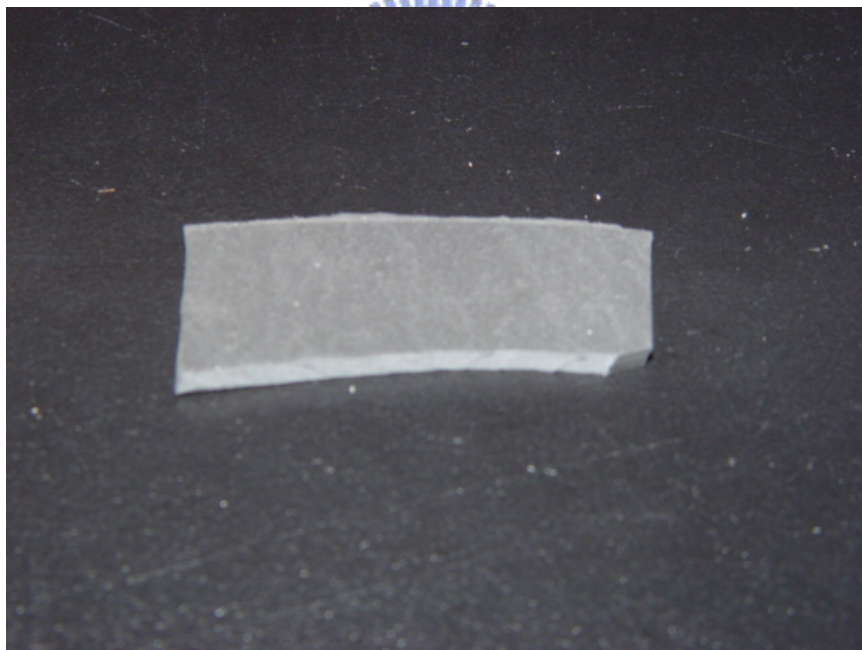


圖 3.10、潔淨室內使用之墊片(EPDM)



圖 3.11、潔淨室內使用之密封壓條(PTFE)



3.2 微環境晶圓曝露控制實驗

3.2.1 晶圓曝露模擬實驗

鑑於各潔淨室因製程與化學品使用的不同，加上結構材質亦不同，故環境中 oAMCs 組成成分與濃度，各半導體廠之間將有所差異，因此在探討各污染物種吸附特性時，將較無法掌握單一凝結性有機物之晶圓表面吸附沈積行為。因此本研究將利用一微環境密閉系統，控制單一物種之環境濃度與溫溼度值，來探討短時間 1~4 小時曝露下，表面沈積速率與曝露時間、環境濃度、表面薄膜特性等之關聯性。微環境(mini-environment)晶圓曝露系統如圖 3.12 所示，其內部大小約為 180cm (高)×120cm (寬)×60cm (深)之密閉空間，系統內裝設風機過濾機組(含 low outgassing HEPA/ULPA 濾網)進行迴風循環過濾，使內部潔淨度可達 class 10 等級以上。

為了確保微環境系統內之氣體潔淨與減少其他污染物質之吸附干擾，因此在每批次實驗進行前，將以快速進氣管路(express air, 30 ~ 40L min⁻¹)，即高壓空氣經活性碳濾床與HEPA濾網，進行微環境內部氣體潔淨程序(purge)，並維持約 1 天以上，再利用溼度調理管路(adjust air, 2L min⁻¹)，將系統內部溼度調整至 40%±3%左右。當微環境晶圓曝露系統完成潔淨調理後，oAMCs濃度控制，以熱蒸發方式(thermal evaporation)，將標準液 10~200 µg (DEP/DBP)經由注射汽化裝置(injector)汽化，注入於微環境曝露系統內，並開啟內部迴風過濾循環風機，以輔助標準氣態污染物DEP/DBP快速擴散於系統中，待 5~10 分鐘後，關閉循環風機，將潔淨晶圓(SiO₂, 980 °C, 550nm 或Si₃N₄, 780 °C, 150nm)與氣體採樣設備(air sampling system)同步置放於微環境系統中，並封閉曝露系統以開始進行實驗。為了評估晶圓於儲存盒內或微環境中之曝露模擬，故本研究先以停滯狀態(stagnant state)進行模擬，以排除流場對沈積吸附速率之影響。此微環境晶圓曝露系統將置放於class 1000 潔淨室內，以減少晶圓於載卸至晶圓熱脫附分析匣過程中遭受污染。晶圓模擬曝露之實驗流程圖如圖 3.13 所示。

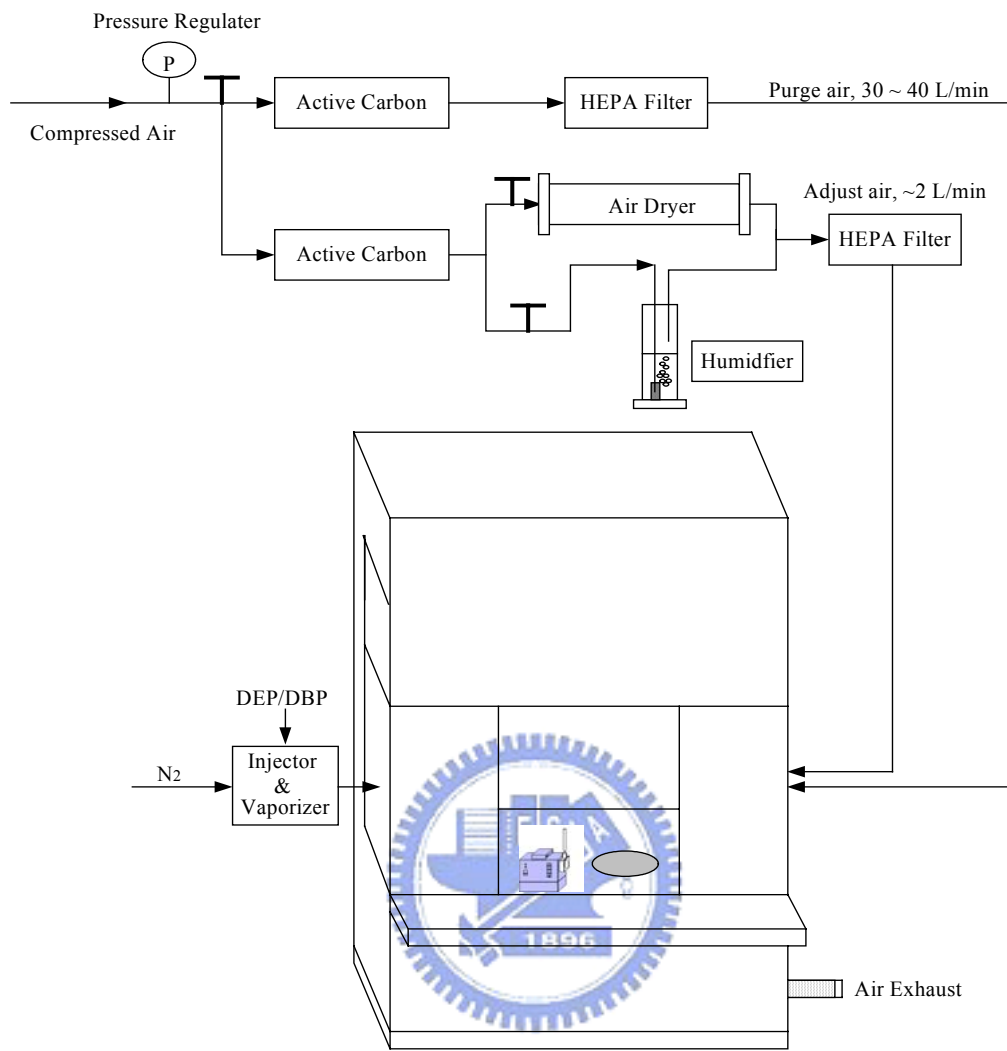


圖 3.12、微環境晶圓曝露系統圖

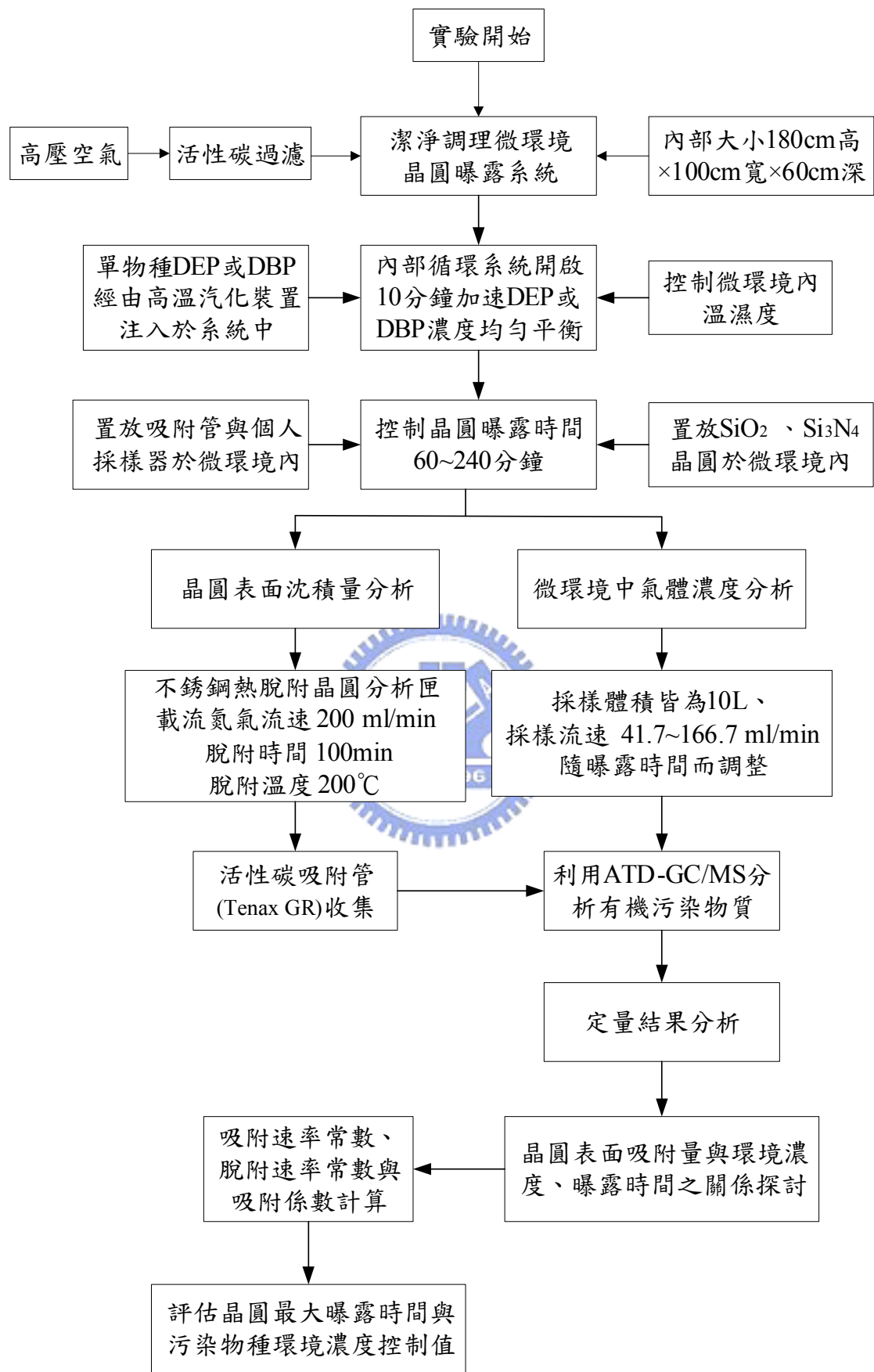


圖 3.13、微環境晶圓曝露實驗流程圖

3.2.2 吸附沈積模式建立

oAMCs沈積於晶圓表面之機制可說是相當複雜，各污染物種隨其本身之物理與化學特性的不同，將影響其吸附能力大小與吸附平衡時間長短，因此藉由污染物吸附沈積模式的建立，將有助於了解oAMCs於晶圓表面吸附行為。本研究將建立單一物種晶圓表面沈積動力模式，包含一階吸附速率常數(k_{ad})與脫附速率常數(k_{de})，來描述晶圓表面沈積量隨曝露時間之變化情形^[5,6]。

$$\frac{dC_s}{dt} = (C_{s,max} - C_s)k_{ad}C_g - k_{de}C_s \quad (3.1)$$

其中 C_s 表示為表面沈積密度(ng cm^{-2}); $C_{s,max}$ 為晶圓表面單分子層最大飽和吸附量(ng cm^{-2}); C_g 為環境中氣態濃度(ng cm^{-3}); k_{ad} 與 k_{de} 則分別為吸附速率常數($\text{cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$)和脫附速率常數(min^{-1})。此模式之基本假設為氣體分子皆以物理性吸附(凡得瓦爾力或靜電力)沈積於表面上，並存在一單分子層飽和吸附量，當表面沈積密度接近此最大飽和吸附量時，將不再有其他氣體分子沈積於表面上。此單分子層飽和吸附量($C_{s,max}$)之求取，將於下一小節探討。因此進一步將(3.1)式積分後，可獲得其解：

$$C_s(t) = \left(\frac{C_{s,max} k_{ad} C_g}{k_{ad} C_g + k_{de}} \right) \left[1 - e^{-(k_{ad} C_g + k_{de})t} \right] \quad (3.2)$$

利用試誤法(trial and error)與最小平方法(least-squares method)，將微環境晶圓曝露之實驗結果($C_s(t)$ versus C_g)與最大飽和吸附量($C_{s,max}$)代入模式進行模擬迴歸，將可獲得各污染物種之吸附速率常數與脫附速率常數值。最後(3.2)式將可表達出各污染物之表面沈積量與環境濃度、曝露時間關係式。

3.2.3 單分子層最大飽和沈積量($C_{s,max}$)

由於凝結性oAMCs通常為高分子量有機物、故其分子大小、鍵結形狀與吸附於晶圓表面上之形態位置較不易掌握，加上單分子層飽和吸附量($C_{s,max}$)相關數據相當缺乏，故本研究將彙整文獻上曾針對晶圓表面單分子層飽和沈積量之結果，進行吸/脫附速率常數之敏感度分析，並利用理論推估出單一物種單分子層均勻分布於表面時之最大飽和沈積量($C_{s,max}$)，以做為吸附沈積模式模擬時之參考。

表 3.5 為文獻上曾針對晶圓表面最大飽和沈積量推估比較表^[5-8]，其值約在 2.5 至 54 ng cm⁻²之範圍，而造成這些推估值之差異，可能來自於各文獻中使用之晶圓表面結構的不同、吸附探討物種之種類與數量不同、實驗分析方法的不同(定量或半定量)所產生。

為能迅速獲得單一物種之單分子層飽和吸附量($C_{s,max}$)，以應用於模式的推導，本研究將假設DEP與DBP分子形狀為圓球狀，並以單分子層厚度均勻佈滿整個晶圓表面，來進行最大飽和附量($C_{s,max}$)之求取。由於液態分子間之空隙遠小於分子所佔據之空間，故忽略其大小，因此利用液態密度值 1.118 g cm⁻³ (DEP)與 1.043 g cm⁻³ (DBP)與其分子量來推算液態molar體積(cm³ mol⁻¹)，再將液態molar體積(cm³ mol⁻¹)除以亞佛加厥數(Avogadro's number, 6.02×10²³)，即可約略計算出分子半徑^[88]，其值分別為 4.287 Å(DEP)與 4.729 Å(DBP) (碳元素半徑 0.77 Å;氧元素半徑 0.66 Å;氫元素半徑 0.3 Å)，藉由分子最密堆積之計算，將可估計出單分子層飽和吸量，因此本研究推估 $C_{s,max}$ 之值分別為 57.9 ng cm⁻² (DEP)與 59.6 ng cm⁻² (DBP)，做為模式模擬時之參考值，以比較DEP與DBP兩物種間之吸附/脫附係數常數之差異。

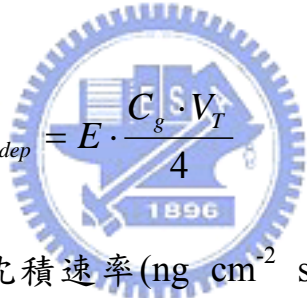
表 3.5、晶圓表面上 oAMCs 之最大表面飽和吸附量比較表

| Author | Co-existence on wafer surfaces | Maximum surface adsorption capacity ($C_{s,max}$) | Notation |
|-----------------------------------|--|--|--|
| Habuka ^[5] (2000) | Propionic ester, Siloxane(D9), DOP | 6 ng cm ⁻² (UV-O ₃ oxide) | A.Quantification as hexadecane B.Calculated from MOSAIC model. |
| | | 4.6 ng cm ⁻² (Thermal oxide) | |
| | | 2.5 ng cm ⁻² (H-terminated) | |
| Habuka ^[6] (2001) | DOP,DBP,DEP, TCEP,TPP,TEP, DOA,DBA,BHT | 10 ng cm ⁻² | A.Native oxide film B.Calculated from MOSAIC model. |
| Ishiwari ^[7] (2001) | DOP, DBP | 28 ng cm ⁻² | A.Native oxide film B.Assumed by observing the largest amount of the total organic species on the wafer. |
| Habuka ^[8] (2003) | DOP, DBP, Three other esters | 54 ng cm ⁻² | A.Determined by silicon plate sampling method. B.Calculated from MOSAIC model. |
| This Study | Single organic species | 57.9 ng cm ⁻² (DEP) 59.6 ng cm ⁻² (DBP) | Estimated from the molecular radii of DEP/DBP covering sufficiently on monolayer wafer surface. |

3.2.4 黏附係數(Sticking Coefficient)

由於氣體吸附行為不像粒狀污染物(particles)在經過一固體界面時會有較強的表面吸附力，加上氣體分子的熱運動速率遠大於微粒在氣相中的擴散/傳輸速率，因此氣體分子碰撞到表面上，很容易因仍具能量而再度彈回氣相中或由表面脫附出來。故以黏附係數(sticking coefficient)來代表著氣體分子在經過或足夠接近固體表面時，因物理性吸附沈積在表面之機率或吸附能力(sticking probability)，其理論值介於 0~1 間。

因此在獲得各污染物種之黏附係數後，將可進一步預測污染物種之吸附沈積潛勢，而美國半導體製造技術產業聯盟(SEMATECH)也曾針對氣態污染物吸附於晶圓表面上的吸附行為，定義出黏附係數(sticking coefficient, E)，其公式如下^[26]：


$$R_{dep} = E \cdot \frac{C_g \cdot V_T}{4} \quad (3.3)$$

其中 R_{dep} 為單位面積有效沈積速率 ($\text{ng cm}^{-2} \text{s}^{-1}$); C_g 為環境中氣態濃度 (ng cm^{-3}); V_T 為氣體分子熱運動速度 (cm sec^{-1})，其中分子平均熱運動速率為：

$$V_T = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (3.4)$$

其中 k_B 為波茲曼常數 ($1.38 \times 10^{-16} \text{ dyn cm K}^{-1}$)， T 為絕對溫度 (K)， m 為氣體分子之分子量。

理論上(3.3)式右邊第二項 ($C_g \cdot V_T/4$) 即可代表著停滯狀態(stagnant air)下氣態分子撞擊表面之總質量通量 (J_{in})。而沈積速率 R_{dep} 可利用晶圓曝露之實驗結果 ($\Delta C_s / \Delta t$) 代入計算，因此黏附係數 (E) 可轉換成以下公式：

$$E = \frac{R_{dep}}{C_g \cdot \frac{V_T}{4}} = \frac{\Delta C_s / \Delta t}{J_{in}} \quad (3.5)$$

若流場並非為停滯狀態，而是有一垂直方向之層流速率，則分子的運動將由外部流場所主導，而污染物之表面通量則為：

$$J_{in} = C_g \cdot u \quad (3.6)$$

其中 u 則為垂直方向之層流速率值(cm min^{-1})。

故在層流流場之情形下，黏附係數將可以表達成^[89]：

$$E = \frac{\Delta C_s / \Delta t}{C_g \cdot u} \quad (3.7)$$

由於污染物於曝露過程中，表面沈積速率值(R_{dep})會隨著表面覆蓋率增加，隨曝露時間慢慢減小，因此黏附係數於曝露過程中應不為固定值，其於曝露初期呈現最大值，並隨著時間增加與表面沈積量變多，而漸漸接近零，尤其當吸附已達平衡狀態。

利用(3.1)式或將(3.2)微分後代入(3.5)式中，時間相依(time-dependent)之黏附係數($E(t)$)將可寫成：

$$E(t) = \frac{\frac{dC_s}{dt}}{C_g \cdot \frac{V_T}{4}} = \frac{C_{s,\max} k_{ad}}{\frac{V_T}{4}} \cdot e^{-(k_{ad} C_g + k_{de})t} \quad (3.8)$$

因此利用(3.8)式的計算，將可獲得在停滯流場下，黏附係數隨時間變化情形，以進一步探討污染物於曝露過程中之沈積速率變化。

第四章 結果與討論

4.1 凝結性 oAMCs 之微量分析技術

一套完整 AMCs 微污染防治技術，必須經由物種鑑定、效應確定、濃度監測、來源控制與處理技術等程序來完成，而其中微量分析技術更扮演重要的角色，因此本研究已完成晶圓表面微污染物質之形態與元素分析、凝結性有機物定量分析方法、實廠環境中有機污染物監測、晶圓表面污染物分析技術、材質釋氣成分調查等，各部分之結果與探討如下：

4.1.1 晶圓表面微污染物質之外觀形態與元素分析^[90]

本研究針對日前於某家半導體廠內發生晶圓表面污染進行分析，研究背景為當晶圓曝露於製程黃光區的環境數小時後，晶圓表面開始有污染物斑點沈積現象發生，而微粒斑點需經由加熱後才能消除，因而增加製程之複雜性。因此本研究利用 SEM/EDS 共進行 34 個污染斑點分析，由元素分析結果發現，晶圓表面之污染沈積物約略可分成三大類，分別為有機性、無機性、有機/無機混合型之斑點物質，如表 4.1 所示。其中有機性斑點物質又可分成兩類，分別為碳-氧組態(C-O)與碳-氧-氯組態(C-O-Cl)，而有機/無機混合型亦可分成碳-氧-鉀-磷組態(C-O-K-P)與碳-氧-鈉-鎂-鋁-磷-硫-氯-鉀-鈣-鐵組態(C-O-Na-Mg-Al-P-S-Cl-K-Ca-Fe)兩類，無機性斑點物質則純粹由氯-鉀組態(Cl-K)所組成並無任何碳-氧元素於其中。因此本研究將晶圓表面之污染斑點物質依其元素組態約分三大類五種型態。

由於 SEM 分析儀並無法提供微粒計數之功能，且本研究亦針對不同曝露時間之晶圓表面隨機選取某一部分之斑點微粒，因此各類型態之斑點物質之實際數量將無法獲得，只能藉由一相對數量來表示各類型態斑點產生機率之多寡，而由表 4.1 則可看出，純有機性或純無機性之斑點數量(第 1,2,3

表 4.1、晶圓表面微粒斑點物質 SEM/EDS 分析結果統計分類表。

| 有機性 | | 無機性 ^x | 有機/無機混合型 | |
|---|---|--|--|---|
| (I). C-O | (II). C-O-Cl | (III). Cl-K | (IV). C-O-K-P | (V). C-O-Na-Mg-Al- P-S-Cl-K-Ca-Fe |
| 1×1 μm^2 1×2 μm^2 2×2 μm^2 | 1×3 μm^2 1×4 μm^2 2×2 μm^2 4×4 μm^2 5×7 μm^2 | 1×2 μm^2 6×5 μm^2 7×10 μm^2 15×20 μm^2 20×20 μm^2 | 1×2 μm^2 1×2 μm^2 1×3 μm^2 2×3 μm^2 2×4 μm^2 3×3 μm^2 3×4 μm^2 3×4 μm^2 5×10 μm^2 6×10 μm^2 | 3×3 μm^2 3×6 μm^2 5×5 μm^2 6×9 μm^2 10×15 μm^2 15×20 μm^2 25×35 μm^2 30×30 μm^2 20×50 μm^2 30×40 μm^2 25×50 μm^2 |

^x在第 3 類元素組態(Cl-K)中，由其SEM圖中可看到許多小微粒(<1×1 μm^2)形成主微粒於周圍附近。



類元素組態)遠少於有機/無機混合型之微粒斑點(第 4、5 類元素組態)。而在所有微粒斑點之 SEM 分析結果中，可明顯看出有機類微粒斑點之形態皆小於無機類和有機/無機混合類之微粒斑點。

在 EDS 分析結果部分，可發現所有分析圖譜中皆含有相對高量矽元素訊號，經由矽晶圓之背景值分析後，確認其為電子束貫穿微粒斑點打進矽晶圓基板上，而產生矽元素之訊號，因此微粒斑點上之 Si 元素成分，將因背景值之干擾而無法辨別。

為了進一步了解各類斑點元素組態之型態與特徵，將利用各類微粒斑點之 SEM/EDS 分析圖，並配合表 4.1 來探討。圖 4.1 為第 1 類元素組態(C-O)之 SEM/EDS 影像分析圖譜，此類元素組態大部份只有碳和氧元素所組成，圖 4.1 中雖亦偵測到鈣元素，但根據 EDS 分析結果發現碳元素的重量比例為鈣的 22 倍多，故仍將此斑點歸類成有機性微粒斑點。第 1 類元素組態的大小($<2 \times 2 \mu\text{m}^2$)皆小於其他類元素組態，此可由表 4.1 看出。而在圖 4.1 中可發現此類元素組態之外形呈現一不規則、厚度很薄且平滑的表面，推測其可能經由氣態凝結換化過程(vapor condensation)而形成斑點物質，而其來源則可能是由潔淨室中的最有高沸點之有機性氣體，因吸附於晶圓表面發生能量轉換成凝結沈積在晶圓表面上。

由表 4.1 中可看出第 2 類元素組態(C-O-Cl)的大小仍小於其他無機性或混合類之微粒斑點，而在圖 4.2 中則可發現氯元素(Cl)似乎能夠把細小之微粒聯繫起來形成一較大片狀或薄霧狀的形態。在第 3 類元素組態(Cl-K)中，因不含有任何碳與氧元素於其中，因此可確定其為無機性物質，而此類元素組態的大小，由表 4.1 可知其分佈由最小的 $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ 到最大 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ，較沒有一固定值或範圍，但所有的形狀卻都類似，即都有分支的結構產生，或是有較小之微粒分散於主微粒附近(可能由小微粒漸漸聚集形成一大微粒)，如圖 4.3 所示。值得注意的是，此類斑點其外觀形狀較其他類為明亮些，且有很多小微粒遍佈於主微粒周圍附近，因此由此推測第 3 類元素組態極有可能因許多小微粒之聚集凝結(coagulation)成一較大之微粒。

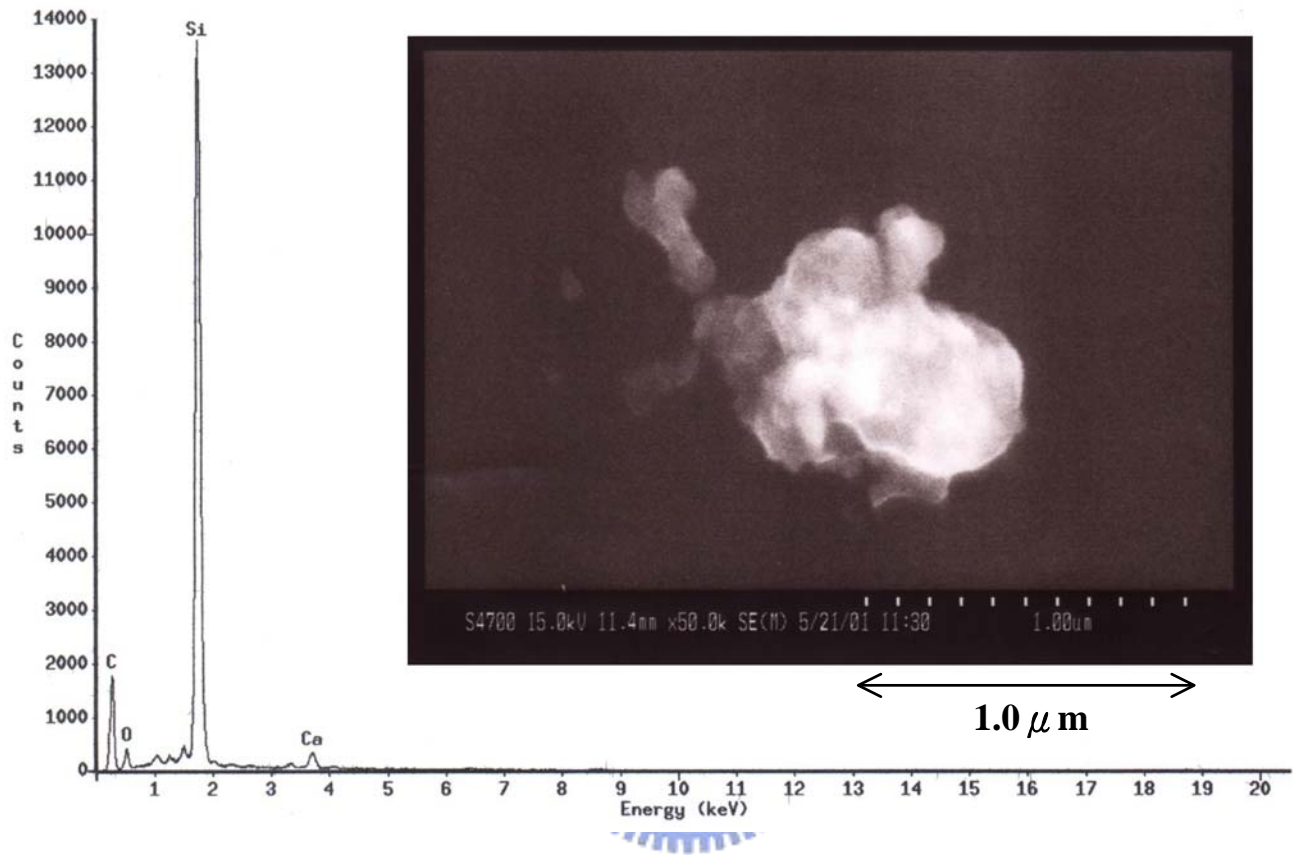


圖 4.1、第 1 類元素組態(C-O)之 SEM/ EDS 影像分析圖譜

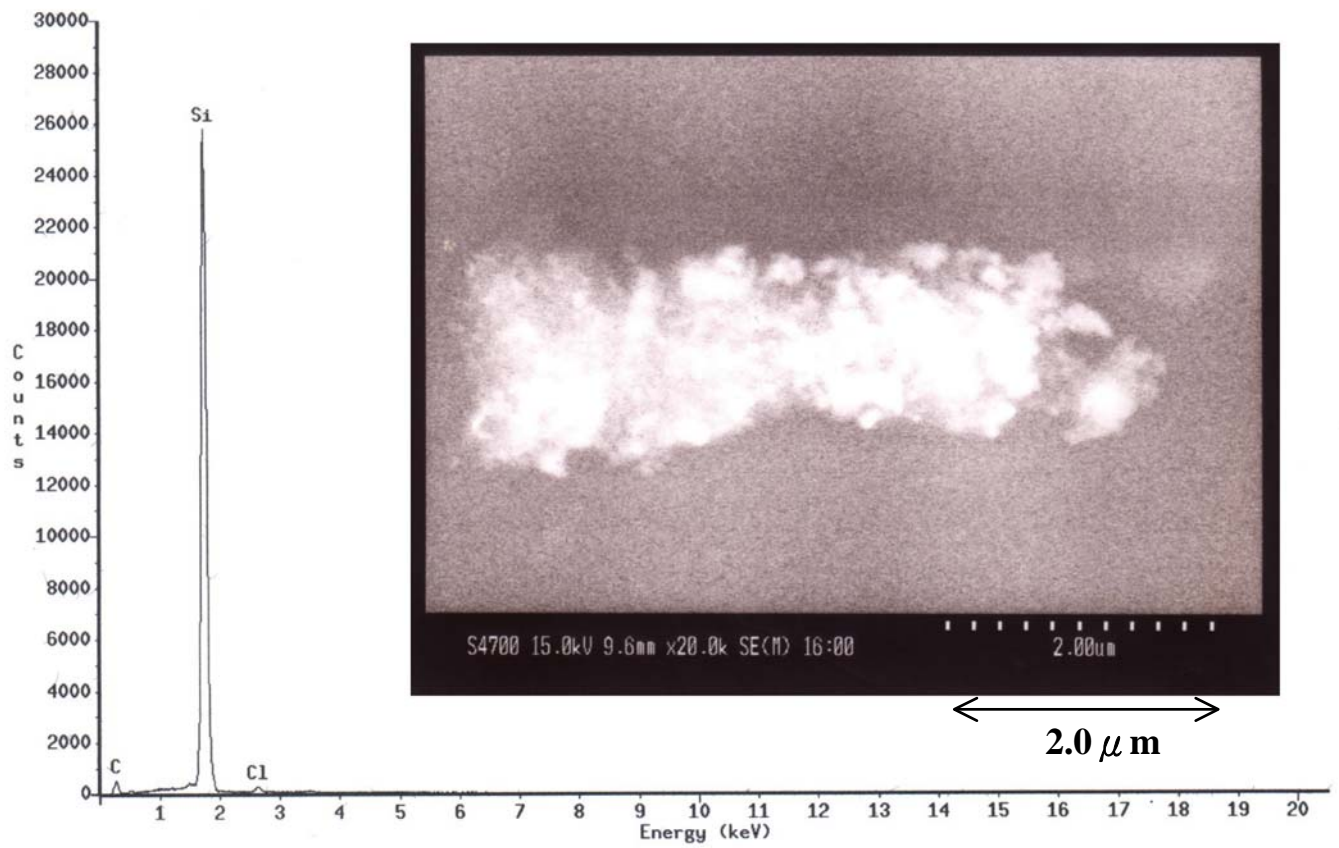


圖 4.2、第 2 類元素組態(C-O-Cl)之 SEM/ EDS 影像分析圖譜

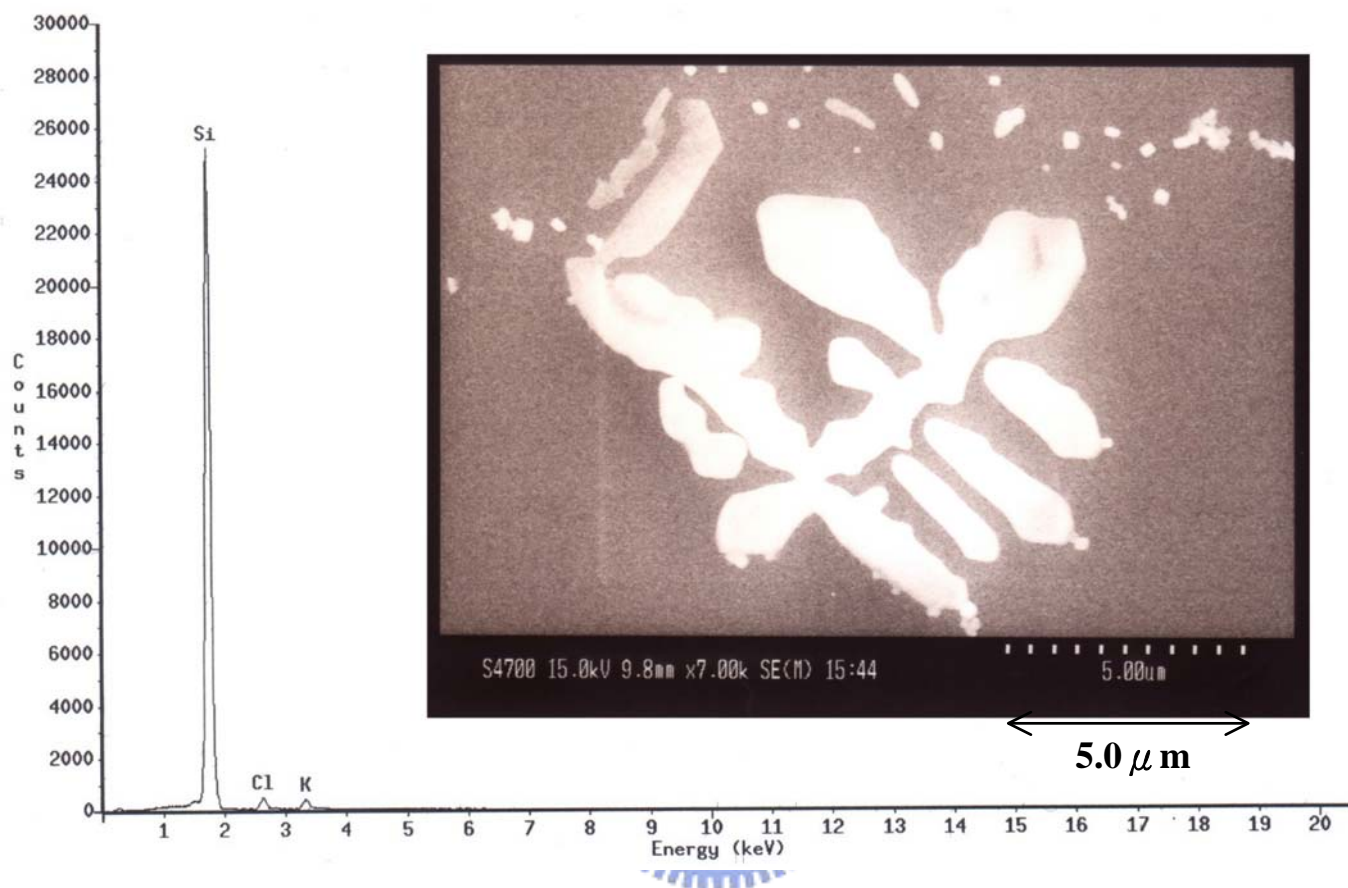


圖 4.3、第 3 類元素組態(Cl-K)之 SEM/ EDS 影像分析圖譜

第 4 類(C-O-K-P)與第 5 類(C-O-Na-Mg-Al-P-S-Cl-K-Ca-Fe)元素組態之微粒斑點皆由無機性與有機性元素所組成，但第 4 類之微粒斑點其元素組成較為單純且個數較少，只有碳-氧-鉀-磷元素，而不像第 5 類元素組態集合凝聚了各種不同之元素於其中，另外由表 4.1 亦可看出第 4 類之微粒斑點的大小($<6 \times 10 \mu\text{m}^2$)平均而言皆比第 5 類之微粒($<25 \times 50 \mu\text{m}^2$)為小。第 4 類元素組態(C-O-K-P)的形態特點在於其皆具有孔隙的結構，但形狀卻沒有一固定形式，有些微粒成圓柱狀、傘菌狀或其他不規則形，如圖 4.4 所示，則在右手邊有呈現一類似球形之形狀等。

第 5 類元素組態其大小是所有類型微粒中最大的，而由微粒之 EDS 分析的結果發現，此類中的每一微粒元素組態不盡相同，元素比例亦沒有一定的關係存在，故其形態與大小皆有所差異，在圖 4.5 第 5 類元素組態(C-O-Na-Mg-Al-P-S-Cl-K-Ca-Fe)之 SEM/ EDS 影像分析圖譜中，則可明顯的看出微粒型態與其表面佈滿著許多更細微之微粒，不同之元素亦被 EDS 偵測出來。值得注意的是在此類型態的微粒斑點中，只要能夠偵測到鈣元素，都可發現微粒周圍有類似結晶形式小微粒存在。

而在 34 個污染斑點分析中，第 4、5 類元素組態即佔了 22 個之多，顯示大部份產生於晶圓表面之污染斑點，皆以有機/無機混合型之元素組態出現。而形成之原因可推測是由有機性氣體先行於晶圓表面發生凝結沈降而形成初期斑點物質，之後環境中的無機性離子或分子再進行吸附或凝聚於初期斑點上，並逐漸成長為一較大型之微粒。因此晶圓表面上之斑點才會以第 4、5 類元素組態(有機/無機混合型)微粒型式居多。

而在晶圓曝露於潔淨室時間對表面斑點形成之影響方面，本研究分別控制曝露時間在 0 小時、12 小時、24 小時與長時間(2~3 天)，以獲得一晶圓表面斑點形成之趨勢。研究結果發現在曝露時間為 0 小時，晶圓表面上並沒有任何微粒斑點被發現，而在 12 小時內，晶圓上之斑點沈積物密度分佈並不高，斑點之密度約 $10 \text{ 顆}/\text{cm}^2$ 以下，且以小於 $10\mu\text{m}$ 之微粒斑點較容易測得，並隨著曝露時間的增長，斑點之沈積密度隨之提高。而在長時間

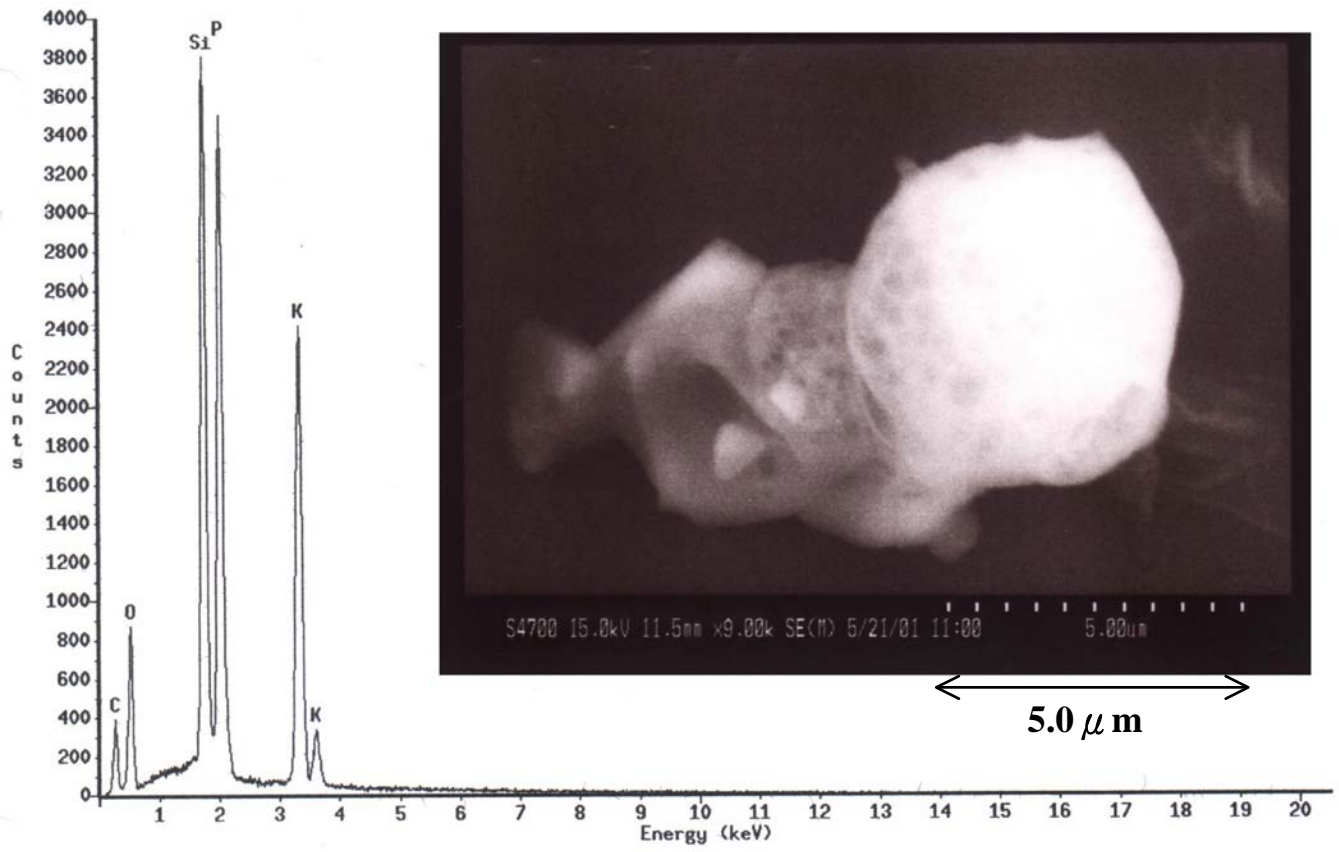


圖 4.4、第 4 類元素組態(C-O-K-P)之 SEM/EDS 影像分析圖譜

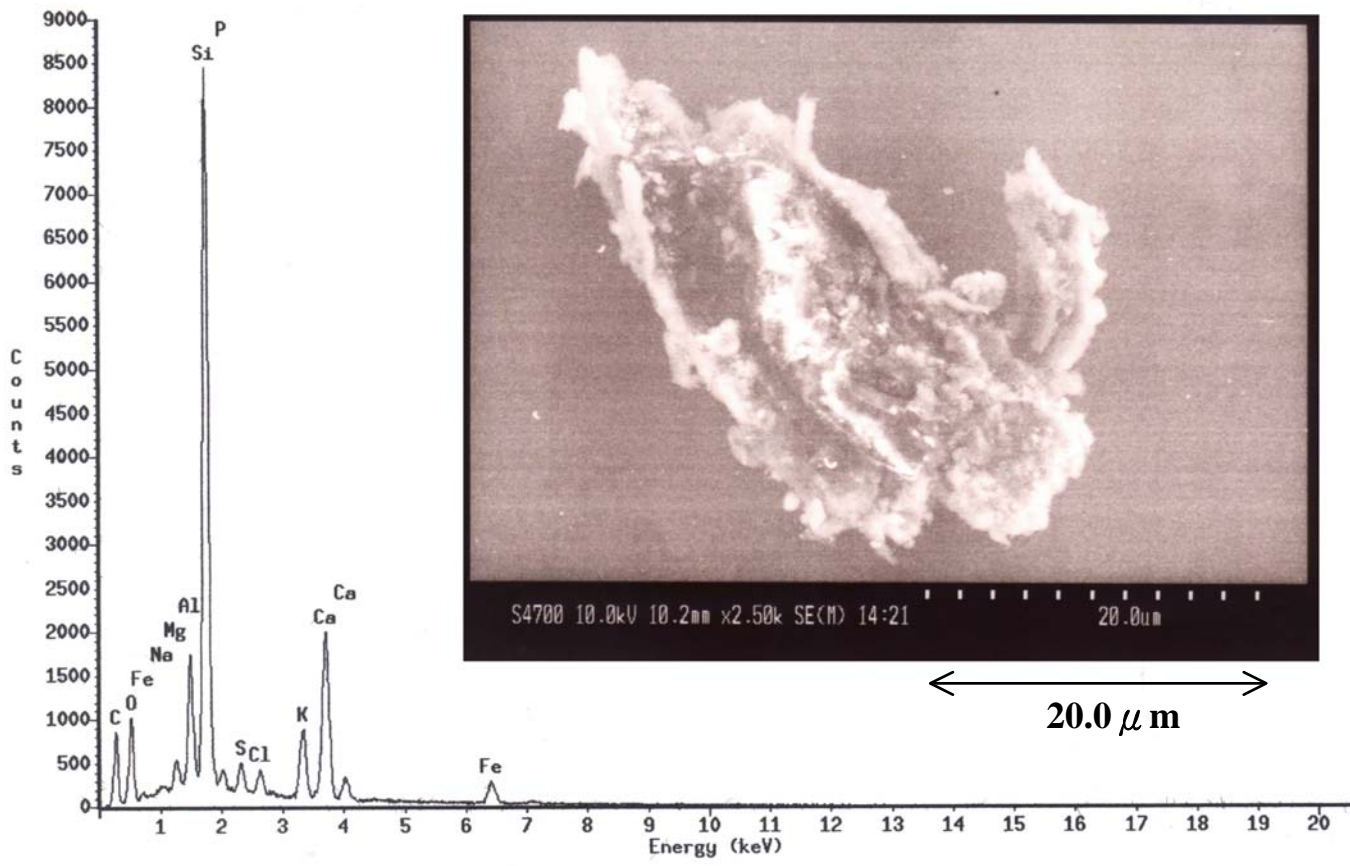


圖 4.5、第 5 類元素組態(C-O-Na-Mg-Al-P-S-Cl-K-Ca-Fe)之 SEM / EDS 影像
分析圖譜

(2 - 3 天)的曝露後，晶圓表面斑點沈積物之濃度分佈可達到 100 顆/cm²左右。另外，第 5 類元素組態之微粒斑點，其在長時間之曝露時間狀況下被發現的機率為最大。

為了進一步探討晶圓表面之污染微粒來源是否因環境中之懸浮微粒沈積形成，因此本研究利用微粒計數器(condensation particle counter, CPC, TSI model 3010)同步對潔淨室內的環境中之微粒濃度進行監測，並與廠內設有偵測微粒濃度之裝置--製程即時微粒監測器(In Situ Particle Monitor, ISPM)做比較，以了解潔淨室環境中微粒的分佈。經由兩次CPC量測結果發現，於等級為class 1 潔淨室內其環境中微粒之平均濃度分別為 0.06±0.02 顆/cm³與 0.07±0.03 顆/cm³，故微粒平均濃度皆小於 0.1 顆/cm³(>0.01 μm)。因此本研究初步推定，晶圓上之微污染物質並非由潔淨室內之微粒沈積至晶圓表面上，而是可能經由環境中之分子污染物空降至晶圓表面累積形成。

在最新 2003 年版的半導體產業的國際技術發展藍圖(International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS)^[34]中，曾提到在 80 nm DRAM 製程下晶圓表面製備時前段製程之需求限制，其建議表面有機物/高分子物質需小於 1.4×10^{13} C atom cm⁻²之限制，如表 2.5 所示。而本研究所進行微粒之元素分析中，其元素原子的半徑皆介於 0.5 至 2.5 Å之間，碳原子的半徑為 0.77Å。故假設當晶圓曝露時間為 12 小時後，其表面之污染微粒濃度約為 10 顆/cm²，並以 1~10 μm為主要微粒斑點大小，則可推算出晶圓表面上的污染密度約為 $2 \times 10^{13} \sim 2 \times 10^{16}$ C atom cm⁻²，其值已超過晶圓製備表面有機分子污染物之限制值，因此當晶圓曝露於環境中超過 12 小時，表面污染微粒之沈積密度將可導致元件缺陷。

4.1.2 半揮發性高沸點oAMCs定量方法探討^[91]

4.1.2.1 標準吸附管製備方法探討

如 3.1.2 節研究方法所述，由於無法直接獲得半揮發性高沸點氣態標準品，故在標準品的製備上，本研究利用直接注入法與經由改良式注射汽化裝置(quasi-vaporizer，圖 3.2 所示)兩種方式，將高沸點液態標準品(DEP 與 DBP)注入於 Tenax™ GR 吸附管中，做為標準吸附管以進行檢量線之製作。若能以此方法順利完成檢量線製備，未來在潔淨室環境濃度之定量分析上，吸附管採樣將成為具有快速性與方便性之採樣分析方法，除省去繁雜之溶劑萃取濃縮(solvent extraction)前處理步驟外，並具有重覆使用之優點，很適合進行例行性採樣分析工作，而後續晶圓表面定量分析亦可應用。

表 4.2 即為經由不同程序下檢量線分析結果比較表，表中分別為兩種不同注入方式與不同稀釋溶劑進行比較，由分析結果顯示所有程序下之檢量線，在該質量範圍下的線性關係良好，其相關係數(r^2)皆大於 0.995。為了進一步探討各方法之精確度，本研究利用變異係數(relative standard deviation, RSD)的結果，其定義為標準差(standard deviation, SD)除以平均校正因子(mean calibration factor, \overline{CF})，來比較各種配製方法之精確度。由結果顯示，利用注射針直接注入的方式，其RSD值很高，皆約略為 50%左右，因此利用此方式製作DEP與DBP檢量線之精確度較差，而經由注射汽化裝置之結果呈現較佳之RSD值，DBP不管利用正己烷或甲醇溶劑來稀釋，其RSD值皆小於 10%，然而DEP之結果似乎大了一些，分別為 14%與 26%，推測其原因可能為注射汽化裝置溫度 345 °C所致，部分標準品已可能開始產生熱裂，造成RSD值相對偏高之現象。

在相同的分析條件下，利用注射針直接注入之 DEP/DBP 訊號積分面積皆小於經由注射汽化裝置之訊號面積(detector peak areas, DPAs)，如表 4.2 所示，此結果意謂直接以注射針注入吸附管中，會產生部分標準品損失，其原因可能來自於液態標準品在室溫下無法完全汽化，因此無法完全被吸

表 4.2、DEP 與 DBP 之檢量線與精確度分析(n= 6)

| Compound | Preparation of standards | Dilution solvent | Linear range (ng) | Correlation coeff., r^2 | RSD ^a (%) | DPAs ^b | |
|----------|--------------------------|------------------|-------------------|---------------------------|----------------------|-------------------|--------|
| | | | | | | 10 ng | 100 ng |
| DEP | Direct injection | <i>n</i> -hexane | 5.0 ~ 110 | 0.9964 | 53.6 | 61 | 2230 |
| | Quasi-vaporizer | <i>n</i> -hexane | | 0.9984 | 14.0 | 354 | 2845 |
| | | methanol | | 0.9956 | 25.9 | 357 | 2844 |
| DBP | Direct injection | <i>n</i> -hexane | 5.0 ~ 100 | 0.9926 | 47.1 | 202 | 4674 |
| | Quasi-vaporizer | <i>n</i> -hexane | | 0.9972 | 6.3 | 418 | 4937 |
| | | methanol | | 0.9978 | 7.2 | 484 | 4787 |

a. The precision is indicated as relative standard deviation (RSD), defined as the ratio of standard deviation (SD) to the mean calibration factor (\overline{CF}) expressed in the following equations, where CF_i is the ratio of signal peak area to the standard mass for a particular analysis.

$$RSD (\%) = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100\% \quad \text{and} \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_i^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}, \quad \overline{CF} = \frac{\sum_i^n CF_i}{n}$$

b. The detector peak areas (DPAs) are calculated based on the corresponding linear regression curve.

附劑所吸附，由於注射針頭無法插入吸附管之吸附劑中，至多只能注射到吸附管內用於支撐吸附劑之細鐵紗網(gauze)上，因此在細鐵紗網上未汽化之標準品，因無法被細鐵紗網所吸附，當 ATD 儀器在常溫下進行 purge air program 去除吸附管內之水汽或空氣時，特別容易發生樣品汽化損失。

而利用注射汽化裝置來製備標準吸附管時，將可避免如注射針直接注射方式產生樣品損失，同時標準樣品是以氣態而非液態的狀況下被吸附劑所吸附收集，此方式將較於類似一般環境採樣之狀況，故後續在定量校正分析程序上，利用此改良式注射汽化裝置來製備吸附管將較為適合。

另外在稀釋溶劑的選擇方面，本研究以兩種溶劑，分別為具有極性之甲醇(methanol)與非極性之正己烷(*n*-hexane)，來探討不同溶劑的選擇是否對檢量線的製作產生影響，其過程亦皆利用注射汽化裝置來完成，結果發現利用此兩種方式來進行標準品的稀釋，對檢量線的影響並不大，且訊號面積(DPAs)亦相當一致，差異不大，如表 4.2 所示。

4.1.2.2 注射汽化裝置(Quasi-Vaporizer)之最佳操作條件

在注射汽化裝置使用初期，曾發現注射器在多次使用之後，注射器的空白背景值持續增加之趨勢，推測可能為前數次所注入之標準品累積在內部或後段不銹鋼傳輸管中，因此當傳輸管間添加加熱帶保溫之後，背景殘留現象得以改善。另外，由於每次在注射後，發現有部分標準液體殘留在注射針頭上，因此增加一些玻璃棉於石英管中，將標準液吸附在玻璃棉上，除了可以減少針頭之殘留外，亦可增加標準液加熱汽化之停留時間，以避免標準液來不及汽化而被載流氣體帶出至注射汽化裝置外。

圖 4.6 即為注射汽化裝置經不同改善方法後訊號面積之比較，分別為初始未添加任何物品、添加玻璃棉後、添加玻璃棉與加熱帶，並以注射針直接注入之分析結果做為一基準值。由結果顯示，添加玻璃棉或加熱帶，對於 DEP 或 DBP 之訊號面積均有正面提升的效果，而且當此兩項均添加時，其改善後的訊號積分面積更高於以注射針直接注入之訊號結果。

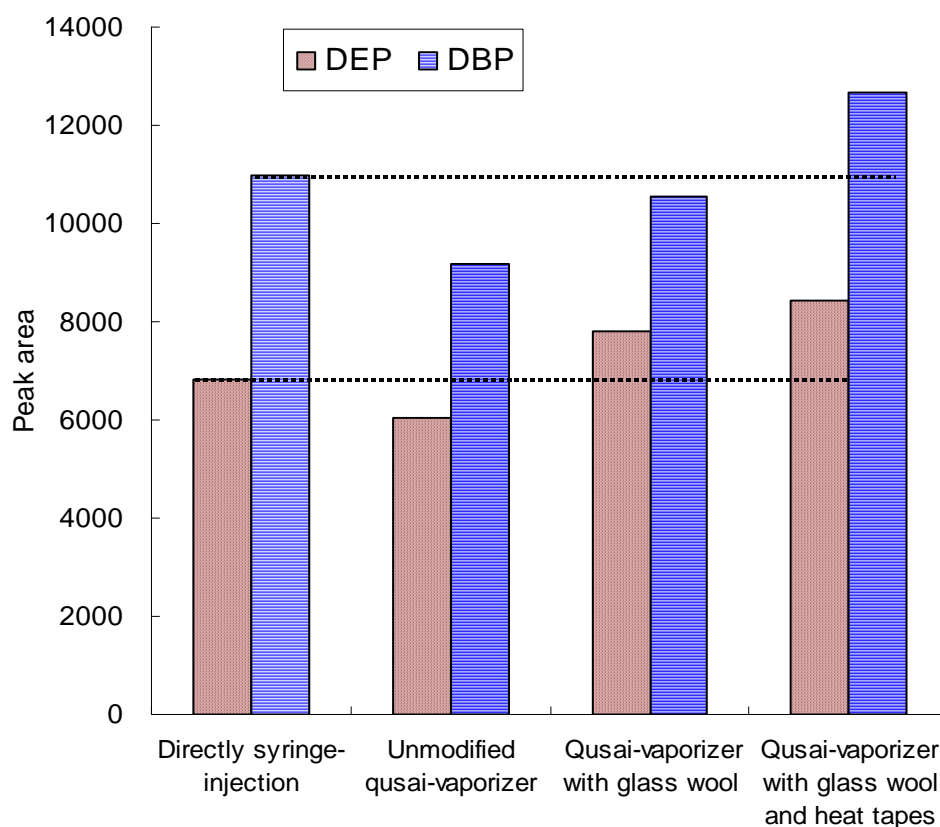


圖 4.6、經由不同程序下(1)注射針直接注入(2)未修正注射汽化裝置(3)添加玻璃棉於注射汽化裝置(4)同時添加玻璃棉與加熱帶，備製DEP與DBP標準吸附管之GC-MS結果比較圖 (注入量: DEP 332 ng, DBP 310 ng;載流流速: 200 ml min⁻¹;收集時間 5 min).

注射汽化裝置之溫度設定，亦可能影響分析準確度的潛在因素之一，由於溫度太高將造成高分子有機物裂解情形損失，故在汽化時即必須注意溫度對於標準吸附管備製之影響。圖 4.7 即為不同溫度下(320 °C與 400 °C)汽化DEP之GC分析圖譜，由圖譜中明顯的可看出溫度所造成之差異，400 度的高溫下，部分DEP(C₁₂H₁₄O₄)有機物質將熱裂解成石腦油精(naphthalene, C₁₀H₈)，並隨著DEP濃度的增加，裂解的程度與總量亦有增加的趨勢。而文獻亦曾發現過相同之情形，即DOP(dioctyl phthalate)在高溫汽化過程中，將熱裂解成鄰苯二甲酸酐(phthalic anhydride, C₈H₄O₃)與正辛醇(octanol, C₈H₁₈O)^[92]。原因在於高沸點物質通常分子較大，分子與分子間之凡得瓦爾力總和可能會超過單一鍵結之能量，因此當提高溫度給予能量汽化脫附的同時，高分子所獲得之汽化能量已超過單一結鍵裂解之能量。因此在汽化成氣態分子之前，部分分子已裂解成小分子之狀態。因此為了避免熱裂解的情形發生，本研究將設定注射汽化器溫度為 345 °C，以同時進行DEP與DBP液態標準品汽化程序。

注射汽化裝置內部之載流氣體流速與吸附管收集時間會影響 GC-MS 之分析結果，愈低載流氣體流速可使液態標準品在裝置內獲得更久之停留時間，使樣品得以完全揮發，但同時也必須耗費較長時間來收集樣品。因此本研究進行了不同載流氣體流速與收集時間來評估其最佳操作條件。

圖 4.8(a)(b)分別為各種不同流速下(20~200 ml min⁻¹)與收集時間(0-5、5-10、10-15 min)之DEP與DBP分析訊號結果，以顯示液態標準品是否已完全汽化而收集至吸附管中。實驗設計以每 5 分鐘快速更換吸附管的方式進行，以了解收集時間對分析訊號值的影響。實驗結果顯示，對於DEP的汽化收集，載流氣體流速大於 100 ml min⁻¹，5 分鐘的收集時間，即能有效將樣品完全收集，其收集效率可超過 97.4%。而低流速(20 ml min⁻¹)則需較長的收集時間(10 min)才能達到約 97%之收集效率，如圖 4.8(a)所示。

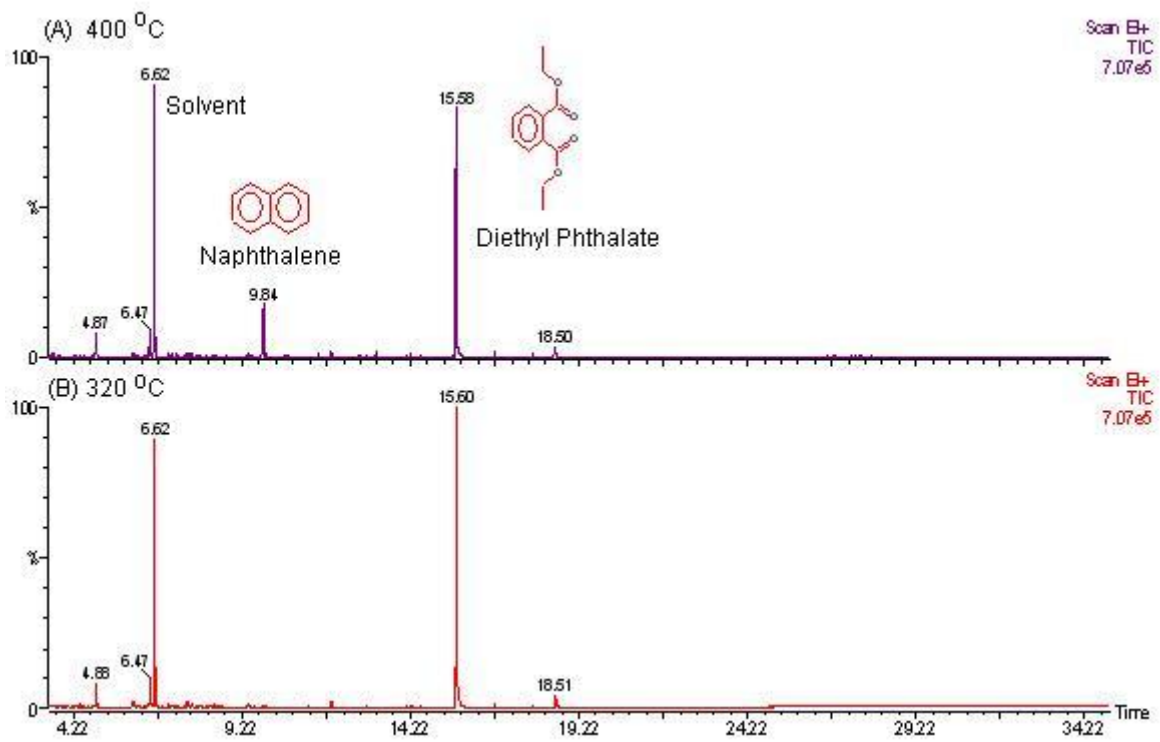


圖 4.7、注射汽化裝置在不同操作溫度(A) 400°C (B) 320°C 下製備 DEP 標準
 吸附管之 GC 層析圖譜



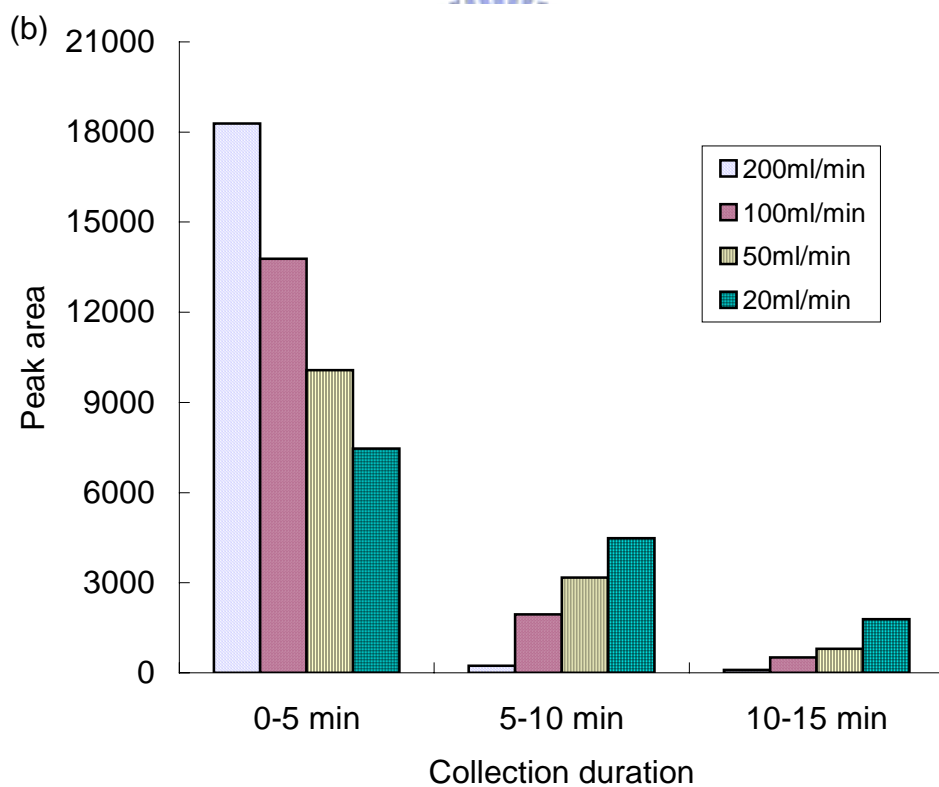
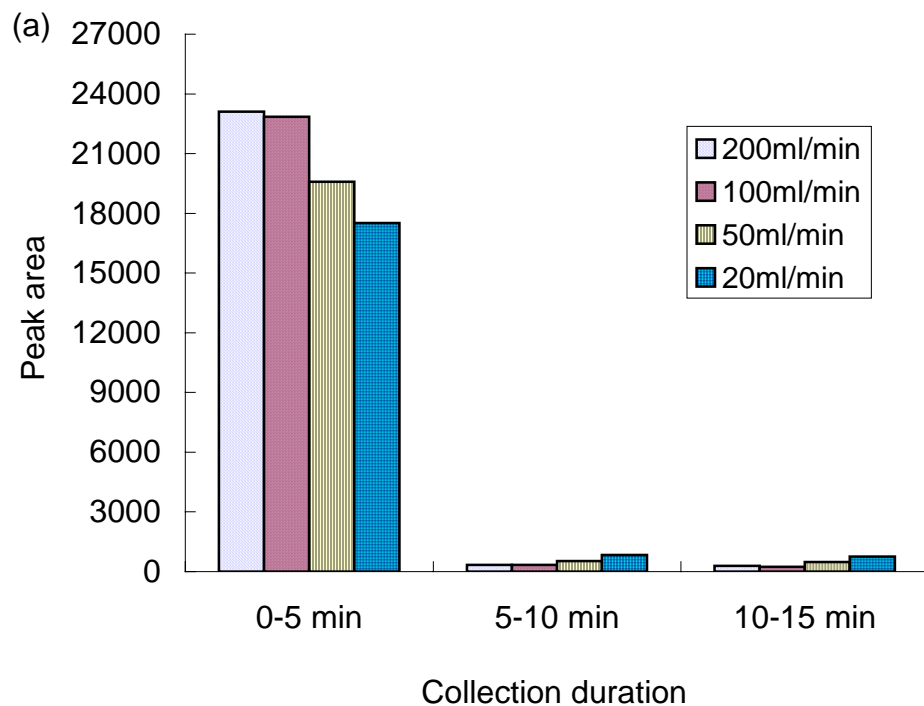


圖 4.8、注射汽化裝置在不同流速與三種收集間隔時間下製備(a) DEP 與 (b)DBP 標準吸附管之 GC-MS 分析結果。

另一方面，載流氣體流速對物種收集效率的影響DBP明顯高於DEP，以5分鐘收集時間為例，DBP必須在流速 200 ml min^{-1} 下才能達到約98.2%之收集效率，而其他流速下則必須花更多收集時間才能達到95%以上收集效率。因此在製備DEP與DBP標準吸附管時，其注射汽化裝置之最佳載流流速與收集時間分別為 200 ml min^{-1} 與5分鐘，即可完整收集汽化標準品。

4.1.2.3 方法偵測極限(MDL)與回收率

表4.3為DEP與DBP之平均空白值(blank)、標準差(SD)、方法偵測極限(MDLs)、回收率測試結果，其中平均空白值包含從注射汽化裝置至吸附管再到ATD內捕集阱(cold trap)之程序空白，由結果可知DBP之平均程序空白值遠大於DEP的空白值，原因可能來自於DBP沸點更高，飽和蒸汽壓較DEP為小，因此DBP更容易殘留於吸附管或捕集阱吸附劑內，故在設定分析條件時，需注意熱脫附時間是否足夠讓沸點更高的物質完全脫附乾淨。由於平均空白值均小於本研究之方法偵測極限，因此DEP與DBP的殘存量應該不致造成後續分析上之干擾。

本研究之方法偵測極限(MDL)係利用最低濃度標準品(約5ng)進行重覆7次之分析後，以其3倍標準差(S.D.)計算方式獲得，因此實驗結果顯示DEP與DBP物種之方法偵測極限分別約為3ng與4ng，若環境中的採樣體積為 0.1 m^3 時，則偵測極限可達 $0.05 \mu\text{g m}^{-3}$ ；而對於六吋(150-mm)之晶圓，其表面沈積密度之偵測極限則可達 0.03 ng cm^{-2} 。

至於回收率的部分，將分別以33.2ng之DEP與31.0ng之DBP標準品注入至吸附管中，進行回收率測試，測試方法為經由ATD熱脫附儀與GC上注射口直接進入GC/MS分析，以比較其兩者之面積差異。而由結果顯示其回收率分別為96%與94%，顯示Tenax GR吸附管與ATD-GC/MS之分析方法，將可應用於DEP與DBP定量分析之研究上。

表 4.3、DEP 與 DBP 之空白值、標準差、方法偵測極限、回收率測試結果

| Compound | Blank (ng) | SD (ng) | MDLs ^a (ng) | Recovery rate ^b (%) |
|----------|------------|---------|------------------------|--------------------------------|
| DEP | 0.05 | 0.96 | 2.9 | 96 ^c |
| DBP | 0.14 | 1.4 | 4.1 | 94 ^d |

a. Method detection limits (MDLs) are defined as three times the standard deviation of the standard at the lowest dilution level (n=7).

b. Recovery rate is defined by the ratio of signal peak areas between analysis via standard tube and that via direct injection of a known mass of sample (n=3).

c. Tube spiked with 33.2 ng DEP.

d. Tube spiked at 31.0 ng DBP.



4.1.3 實廠潔淨室內有機性氣體分布與物種分析

4.1.3.1 NDL 潔淨室之環境監測與晶圓表面分析

針對國家奈米元件實驗室(NDL)潔淨室之黃光區，同步進行各機台旁定點採樣監測，其結果發現存在於黃光製程區內之有機性污染物濃度頗低且種類眾多，其涵蓋長鏈式烷類、苯環類、酮類、醇類、酯類與矽化合物類 50~60 種等高低沸點有機物質，但大部分仍以低沸點有機物質為主，而每次採樣結果，會因採樣時間的不同而有所變化，有些物種有時可偵測到，有時卻沒有，但仍有些物種如丙酮、異丙醇、甲苯等有機物質則在每次採樣中皆可被偵測到。

為了比較黃光區內微影製程機(track system)、塗佈機、顯影機附近有機物分布之差異，本研究利用同步採樣與相同分析條件下，藉由圖 4.9 各機台附近環境之層析圖譜分析比較，推估其相對濃度大小，由於機台與機台間之環境區隔不是很明顯，層析圖譜分析結果皆很相近，但仍可看出部分差異存在，如分析圖譜中滯留時間大於 10min 後，可明顯看出顯影機台(developer)之分析波峰(peak)較其他機台相對為高，且 peak 數量亦較多些，分別為三甲基庚烷、異丁基苯、乙基苯、二甲苯、三甲苯、甲基乙基苯等物種，其多數為使用於微影製程中光阻劑、顯影劑、去光阻劑之有機溶劑(solvent)成分，因此由圖譜分析結果顯示顯影機台旁污染物種較其他機台 track system 或 spin coater 附近為多，推測此與潔淨室內之流場、機台本身之材質或是其氣密性有關，故在顯影機機台附近作業之晶圓需注意其在環境中之曝露時間，以避免有機性氣體沈積於晶圓表面造成後續製程之缺陷。

在完成NDL潔淨室黃光區之各機台旁採樣監測分析後，由於有文獻曾指出^[4]，造成晶圓表面沈積污染，多半不是存在於潔淨室內較高濃度之低沸點物質，而是具有半揮發性、高沸點之有機物質，因此研究將進一步著重於晶圓表面之有機性污染物質沈積，以了解何種污染物較易吸附沈積於

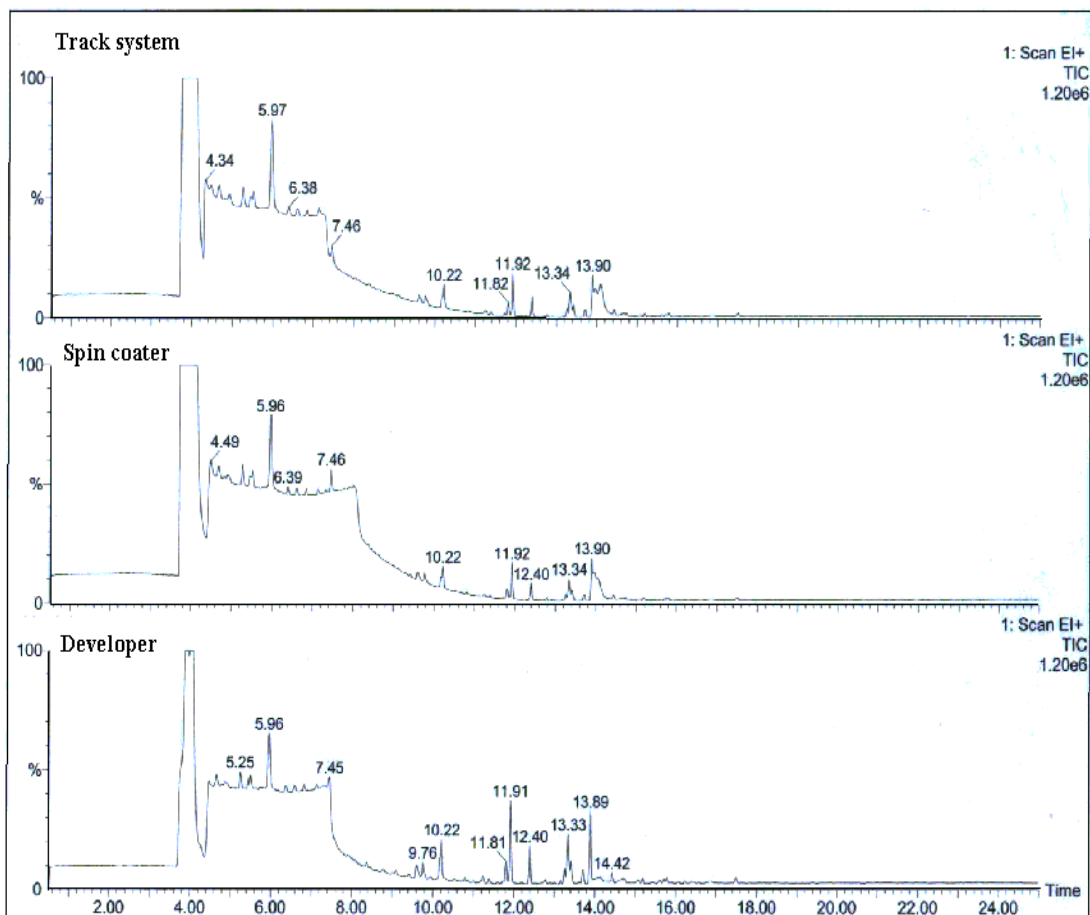


圖 4.9、各機台(Track system、Spin coater、Developer)附近之 GC 分析圖譜

| 滯留時間 | 可能成分 | CAS NO. |
|-------|----------------------------|-----------------|
| 9.76 | Heptane, 3-methyl- | 589-81-1 |
| 10.22 | Isobutylbenzene | 538-93-2 |
| 11.81 | Ethylbenzene | 100-41-4 |
| 11.91 | p-Xylene | 106-42-3 |
| 12.40 | o-Xylene | 95-47-6 |
| 13.33 | Benzene, 1-ethyl-2-methyl- | 611-14-3 |
| 13.89 | Benzene, 1,2,4-trimethyl- | 95-63-6 |
| 14.42 | Benzene, 1-ethyl-4-methyl- | 622-96-8 |

晶圓表面上。故本研究分別利用不同晶圓表面(Si、SiO₂、Si₃N₄、poly-Si)，在相同環境與曝露時間下，探討污染物吸附沈積變化情形。

本研究完成 4 種不同表面於顯影機台旁之晶圓曝露實驗，而其曝露時間分別控制為 12 與 24 小時。在晶圓表面分析時，為了確保重複裝填晶圓時仍保有熱脫附分析匣內高度氣密性，因此在晶圓熱脫附匣外緣加裝一條墊圈(Viton O-ring)，然而經由空白實驗測試後發現 O-ring 在高溫時會有無法避免的有機成分釋氣出來，因此本研究將利用晶圓熱脫附結果(圖 4.10(a))與空白背景值(圖 4.10(c))差異，來斷定出晶圓表面之分析物質，並比較脫附後晶圓之重覆分析結果(圖 4.10(b))是否與空白值相同，以確保晶圓上之沈積物質完全脫附出來。由分析結果顯示，於 12 小時曝露在顯影機旁的該次實驗，明顯測量到相當高濃度的鄰苯二甲酸乙酯(diethyl phthalate, DEP)沈積量於各晶圓表面上，其中在環境中亦可採集到高濃度之 DEP 存在於黃光區顯影機台旁;而後續的 24 小時的曝露實驗，環境中 DEP 的濃度卻沒有像之前的濃度一樣高，顯示在 12 小時那次曝露實驗時，該段時間內環境中 DEP 有異常濃度發生，並快速沈積於晶圓表面上。

在完成顯影機台旁 24 小時曝露分析後，結果如圖 4.11 所示，其中有些 peak 的出現會隨著不同晶圓表面而呈現出差異，如在 Si 表面 32min 時有 ethylhexanol (C₈H₁₈O)與 56.9min 有 diphenylamine (C₁₂H₁₁N)出現，而其他晶圓表面則沒有;而 Si₃N₄ 在 52 ~ 55 min 時有一寬帶之長鏈脂肪族碳氫化合物出現，其他晶圓表面卻沒有發現。

表 4.4 則四種不同晶圓表面之主要有機污染物積分面積比較表，其中 phthalic anhydride 為鄰苯二甲酸酐，此為 DOP 之衍生物，即 DOP 在高溫的狀態下會裂解成 phthalic anhydride 與 C₈H₁₈O 等物質，不幸的是，此物種亦出現在空白值分析中，顯示 O-ring 中的材質釋氣會對此一物種的分析造成干擾，故在若想更準確分析此一物種濃度時，則須考量更換無 phthalic anhydride 釋氣之 O-ring 材質來避免分析時之干擾。

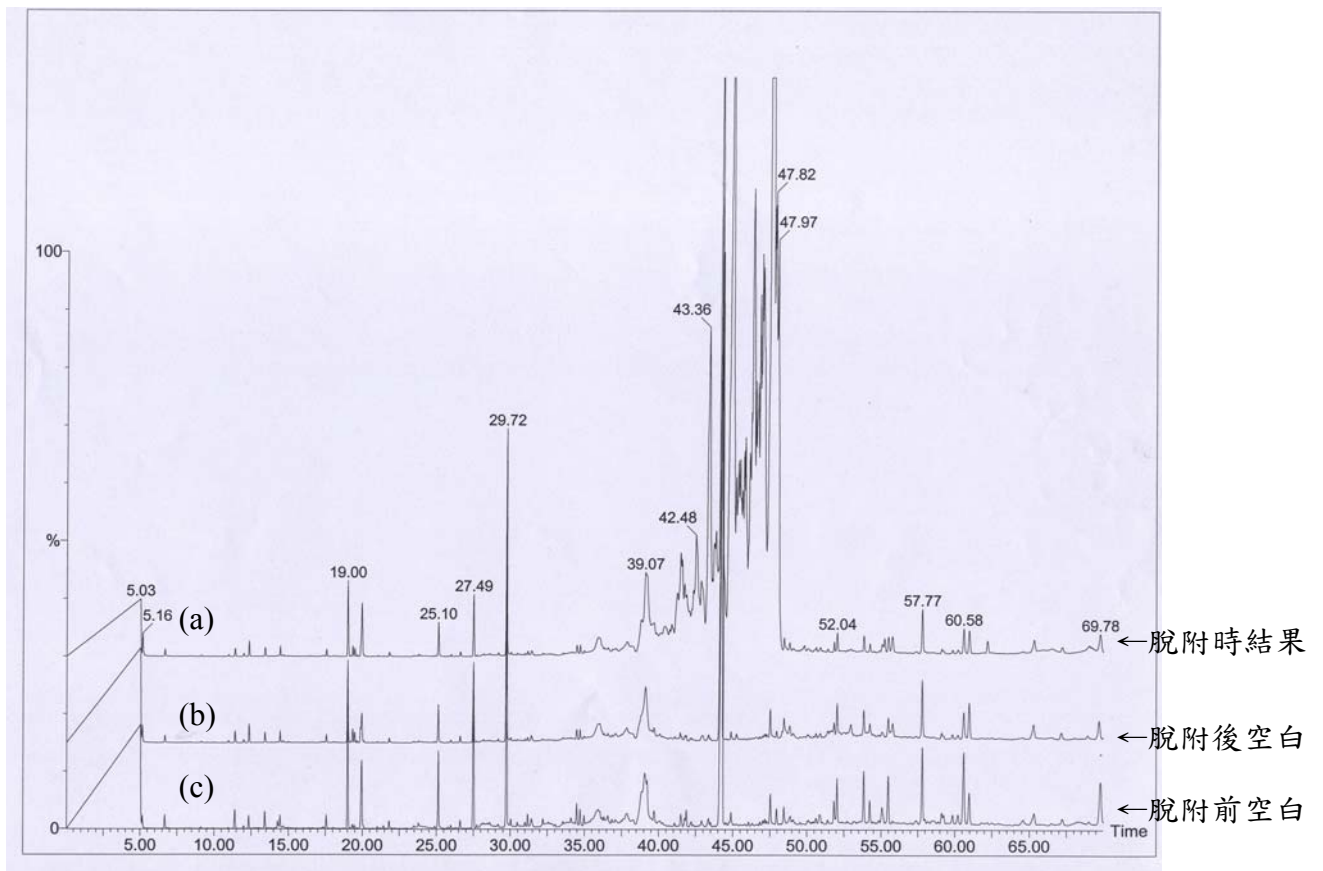


圖 4.10、顯影機旁曝露 12 小時之晶圓表面分析層析圖譜(GC column:DB-624)

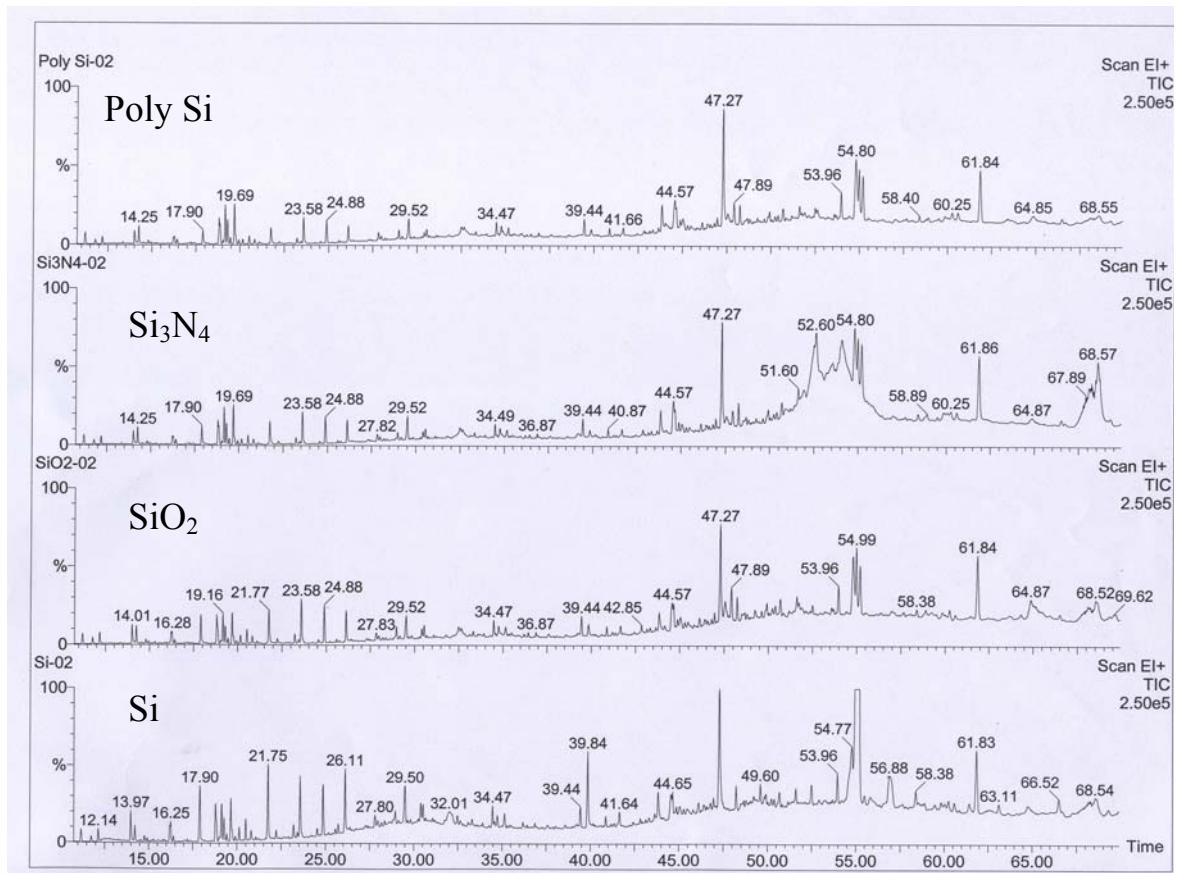


圖 4.11、顯影機台旁曝露 24 小時之不同晶圓表面分析圖(GC column:DB-624)

表 4.4、顯影機台旁曝露 24 小時各晶圓表面之染物相對濃度比較

| 有機物種 | phthalic anhydride | DEP | DBP | siloxane | DOP |
|--------------------------------|--------------------|------|-------|----------|------|
| 滯留時間 | 47.3 | 47.9 | 54.8 | 61.8 | 68.5 |
| 晶圓 | 積分面積 | | | | |
| Poly Si | 4323 | 1495 | 1350 | 2659 | 2297 |
| Si ₃ N ₄ | 3775 | 1170 | 1638 | 3456 | 8429 |
| SiO ₂ | 3356 | 2371 | 1567 | 3247 | 3158 |
| Si | 5189 | 0 | 25762 | 3171 | 2506 |

另外由表 4.4 中可發現在Si表面上測得之物質相較於其他表面具有差異性，如DBP濃度明顯超過其他晶圓表面之沈積量，而DEP物質則在該次分析時測不到；DOP物質似乎較容易吸附在Si₃N₄的表面上，含量約是其他表面的 2~3 倍。

4.1.3.2 潔淨室內與晶圓儲存盒內之 DEP/DBP 濃度定量分析

為了進一步瞭解實際半導體製程廠房中之半揮發性高污染物質濃度分布，本研究將進行某半導體代工廠之黃光區環境採樣監測，此外亦針對常使用聚丙烯(polypropylene)材質晶圓盒，進行內部採樣與實際晶圓曝露研究。圖 4.12 顯示典型潔淨室內之環境組成分布之氣相層析圖，除了低揮發物質被偵測出來外，值得注意的是滯留時間為 19.5min 為高沸點DBP物質，經由檢量線校正計算後，其濃度值約為 $0.12\mu\text{g m}^{-3}$ ，而在環境中並無偵測到任何DEP污染物質。而DBP的環境濃度值與學者Veillerot et al.^[89]針對某一潔淨室環境內採樣結果($0.06\text{-}0.37\mu\text{g m}^{-3}$)相近。而另一學者Toda et al.^[50]雖其發展之採樣方法可達 $0.1\mu\text{g m}^{-3}$ 之方法偵測極限，但對於潔淨室的環境採樣上，則無偵測到鄰苯二甲酸酯類污染物，因此環境中凝結性有機污染物濃度將因不同的潔淨室而有所差異。

圖 4.12 亦可看環境中大部分之有機物質，仍以低沸點物質如xylene (C₈H₁₀) 與 3-phenyl-2-butanol (C₁₀H₁₄O)等為主，其訊號之積分面積亦遠高於其他高沸質物質，推測黃光區內常使用的一些光阻劑或顯影劑、去光阻劑中有機溶劑之揮發逸散可能為主要污染來源之一。

而在晶圓儲存盒內部環境濃度，DBP物種可測得約 $0.45\mu\text{g m}^{-3}$ 之濃度，而DEP仍在此分析中無法偵測出來，晶圓儲存盒內部之環境濃度約為廠內潔淨室濃度的四倍，故儲存盒材質中應具有DBP塑化劑成分，漸漸由材質中釋出。雖然晶圓儲存盒可以保護晶圓不受粒狀污染物所污染，但因儲存盒內之污染濃度值遠高於環境中之濃度，因此將晶圓置放於儲存盒中將比曝露於潔淨室環境中，更容易受到有機污染物之威脅。故晶圓儲存盒內部

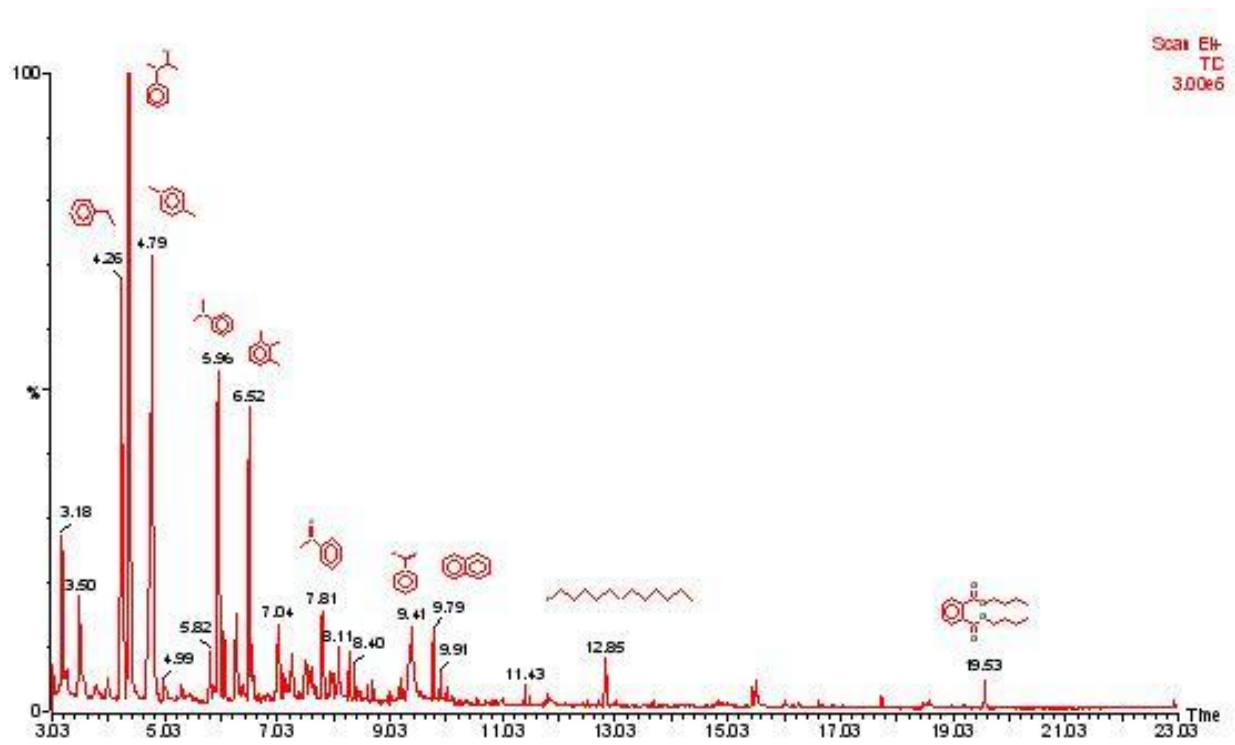


圖 4.12、半導體廠潔淨室黃光區環境中有機污染物之氣相層析圖



之氣體淨化，或找尋一低釋氣材質替代，將可成為減少晶圓於儲存盒內受凝結性 oAMCs 污染之方法。

為進一步驗證晶圓表面DBP污染沈積量，本研究將利用一片六吋為SiO₂表面薄膜之晶圓置放於儲存盒中，待24小時之後取出，量測其表面濃度值。分析結果可偵測到晶圓表面約有0.67ng cm⁻²之DBP污染物種沈積。而根據半導體產業國際技術發展藍圖(ITRS)^[34]，針對90奈米的製程下晶圓製備時，其表面污染濃度必須控制在小於0.3 ng cm⁻²之污染濃度值，否則將導致元件產生缺陷。而Kitajima and Shiramizu^[1]亦曾提出若閘極氧化層污染濃度值0.2 ng cm⁻²將造成崩潰電壓下降，產生缺陷。故本研究之晶圓儲存盒內之曝露結果，將直接顯示置放超過24小時於密閉的晶圓盒內，製備晶圓之表面潔淨程度已無法達到要求，並可能於後續製程中產生缺陷。



4.1.4 材質釋氣調查結果分析

4.1.4.1 晶圓熱脫附匣內之墊圈(O-rings)釋氣實驗

本研究為了達到晶圓熱脫附分析匣內之氣密性與可重覆裝卸特性，匣層間無可避免地須使用一軟質彈性墊圈(O-ring)，然而多數O-rings材質為橡膠、矽膠等易釋氣之材質，故在使用上必須注意釋氣成分所帶來之干擾，因此本研究選用三種不同材質之O-ring (Kalrez®、Viton®、Silicone)進行釋氣分析，以了解材質釋氣成分與其適用性。

研究方法則將三種不同的O-rings分別安裝於晶圓熱脫附分析匣內，以正常分析操作程序(溫度 200 °C，20L N₂載流氣體)，量測其釋氣物種與濃度大小，分析結果亦如圖 4.13 所示，而圖 4.13 中主要peak之污染種類亦彙整於表 4.5 中，由於分析條件皆相同，因此三種O-rings之圖譜積分面積將可代表其相對含量。由圖譜中明顯可看出滯留時間為 25.6 min之DOP物質，在三種O-rings的材質上皆會釋氣產生，推測其應該為彈性材質中必備之添加物質成分，而不同材質之釋氣量或釋氣程度有明顯之差異，其中以silicone矽膠材質之墊圈釋氣量最大，因此最不適合用於本研究之晶圓熱脫附匣上。而另一個高沸點物質DBP則出現在silicone and Viton®材質中，而Kalrez®材質中則無。由於Kalrez®材質中完全偵測不到環氧矽化合物(siloxanes, D3-D8)，而silicone and Viton®材質中則富含此類物質，因此潔淨室常偵測到一些環氧矽化合物濃度，其來源應該為此類物質之釋氣產生，故在材質的選擇上須特別注意。

經分析結果後，本研究將選擇 Kalrez®材質之 O-ring 使用於晶圓表面熱脫附分析匣內之密封材，此結果亦可提供給半導體廠，若當需要進行高溫且具氣密之製程時，Kalrez®材質之墊圈或密封材料，將是不錯的考量與選擇。

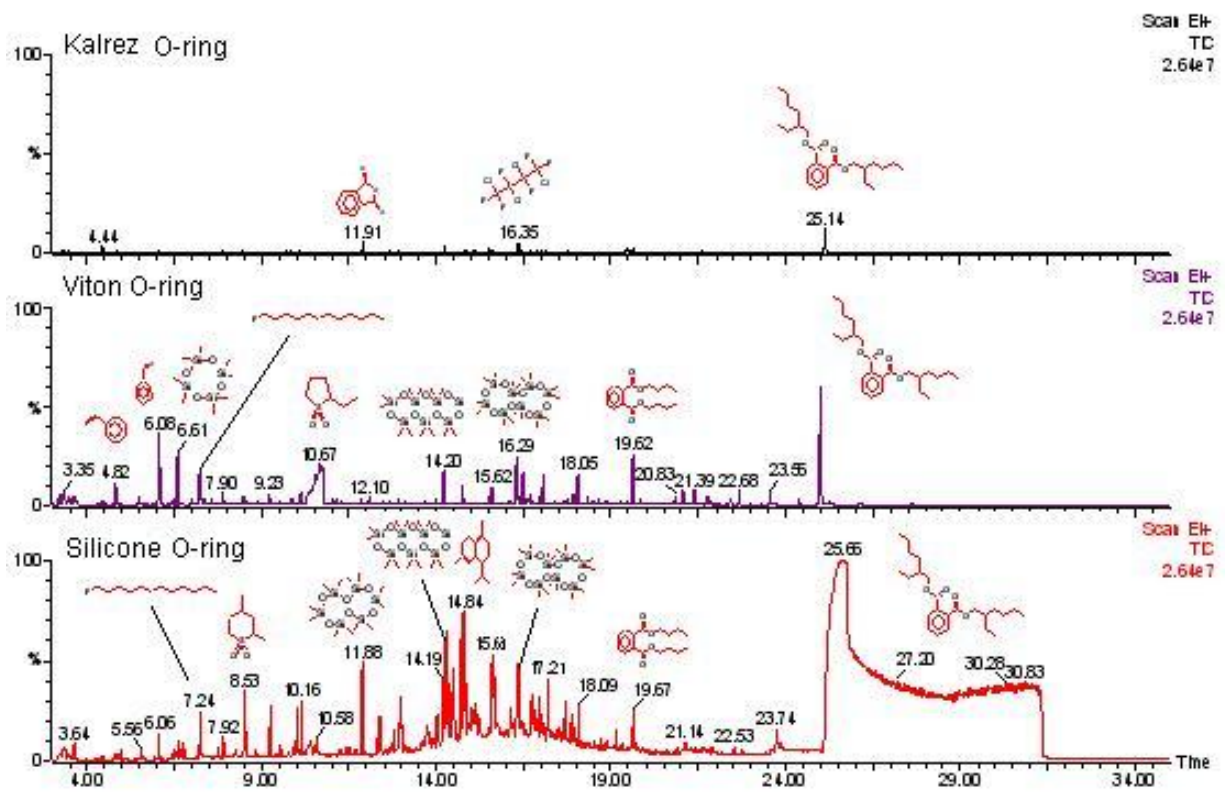


圖 4.13、三種墊圈(a). Kalrez® O-ring, (b). Viton® O-ring 與(c) silicone O-ring 之釋氣成分之氣相層析圖 (GC column:Rxt-5MS)

表 4.5、三種墊圈(O-ring)材質之主要有機釋氣成分

| Kalrez® | Viton® | silicone |
|---|---|--|
| Dioctyl phthalate; Benzaldehyde; p-xylene; Phthalic anhydride; 1,2,3,4-tetrachloro-1,1,2,3, 4,4 - hexafluorobutane; n-Heptadecane | Dibutyl phthalate; Dioctyl phthalate; 1-[2-(Isobutyryloxy)-1-methylethyl]-2,2-di methylpropyl, 2-methylpropanoate; D3,Hexamethylcyclotrisiloxane; D4,Octamethylcyclotetrasiloxane; D5,Decamethylcyclopentasiloxane; D6,Dodecamethylcyclohexasiloxane; D7,Tetradecamethylcycloheptasiloxane; D8,Hexadecamethylcyclooctasiloxane; Hexadecamethylheptasiloxane; 2-Ethylthiolane, S,S-dioxide; Benzaldehyde; Dodecyl fluoride; cis-Stilbene; Stilbene; Styrene; | Dibutyl phthalate; Dioctyl phthalate; 1-[2-(Isobutyryloxy)-1-methylethyl]-2,2- dimethylpropyl 2-methylpropanoate; D3,Hexamethylcyclotrisiloxane; D4,Octamethylcyclotetrasiloxane; D5,Decamethylcyclopentasiloxane; D6,Dodecamethylcyclohexasiloxane; D7,Tetradecamethylcycloheptasiloxane; D8,Hexadecamethylcyclooctasiloxane; Hexadecamethylheptasiloxane; 1,2-Diethoxycyclohexane; 8-Isopropenyl-1,5-dimethyl-1,5-cyclodeca diene; Tetradecamethylhexasiloxane; Cyclotrisiloxane; Mono (2-ethylhexyl) phthalate; Trans-2,4-dimethylthiane,S,S-dioxide; Naphthalene |

4.1.4.2 潔淨室室內材質釋氣分析調查

表 4.6 為潔淨室內常見之釋氣材料，由於其種類眾多，故 oAMCs 之污染來源可說是無所不在，為了減少潔淨室中 oAMCs 之釋氣污染以提升產品良率，結構建材或各製程材料的選擇將更顯重要，除了考量材質本身之總釋氣量(outgassing amount)與其釋氣速率(outgassing rate)外，值得注意的是在材質釋氣成分中，是否高沸點有機物質所佔的比例較高，而此部分的釋氣總量才是值得關切的重點。

因此本研究已完成國內某潔淨室建商所提供的一些建材、氣密壓條與密封劑之釋氣調查，以了解各物質於潔淨室中使用所可能產生之釋氣物種與其釋氣量，為了進一步定義出各釋氣成分之相對量，本研究利用甲苯檢量線(圖 4.14 所示)，來進行材質釋氣成分之半定量分析，檢量線的校正範圍為 8~860(ng)，訊號積分面積在 557×10^4 至 48442×10^4 之間，線性相關係數 $R^2 = 0.995$ ，最後各釋氣成分經甲苯之檢量線計算後，將可求得材質之釋氣量(as toluene)與單位面積下之釋氣速率。

圖 4.15 為潔淨室建材中常使用之氣密壓條釋氣GC分析圖譜，由分析結果可知，此材質之主要釋氣成分分別為 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester ($C_{16}H_{22}O_4$)與DBP (dibutyl phthalate)之塑化劑成分，其中 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester與DBP為同分異構物，其釋氣量於 60°C 下分別為 465ng (as toluene)與 436ng (as toluene)，而其他成分亦可藉由NIST分析資料庫(NIST Mass Spectral Database)比對後，將顯示各訊號peak所代表最大可能成分，如表 4.7 所示，並以訊號積分面積大小來排序，以顯示材質釋氣氣體成分比例。進行分析時材質之總表面積為 1.18cm^2 ($12\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 2\text{mm}$)，釋氣收集時間為 20 min，因此由表 4.8 結果顯示，此材質於 60°C 之釋氣速率約為 $4.26 \mu\text{g cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$ (as toluene)。而此氣密壓條亦可能成為DBP主要污染來源之一，故應減少使用於潔淨室內。

表 4.6、目前常使用於潔淨室內之釋氣材料^[93]

| 建材 | 密封材 | 製程材料 | 管路 |
|---|--|---|--|
| paints; coatings; wall coverings; epoxies; floor tiles; curtains; light fixtures; fire retardant materials; thermal or sound insulation | sealants; caulks; silicones; adhesives; tape; elastomers; gaskets; O-rings; EPDM; gel seals | bag; filters; antistatic coverings; plastics used in wet benches or equipment; HEPA filters; gloves; wafer carriers/shippers; photoresists; polyimides; disk drive components; reactor component | cables; pipes; ducting; tubing; |

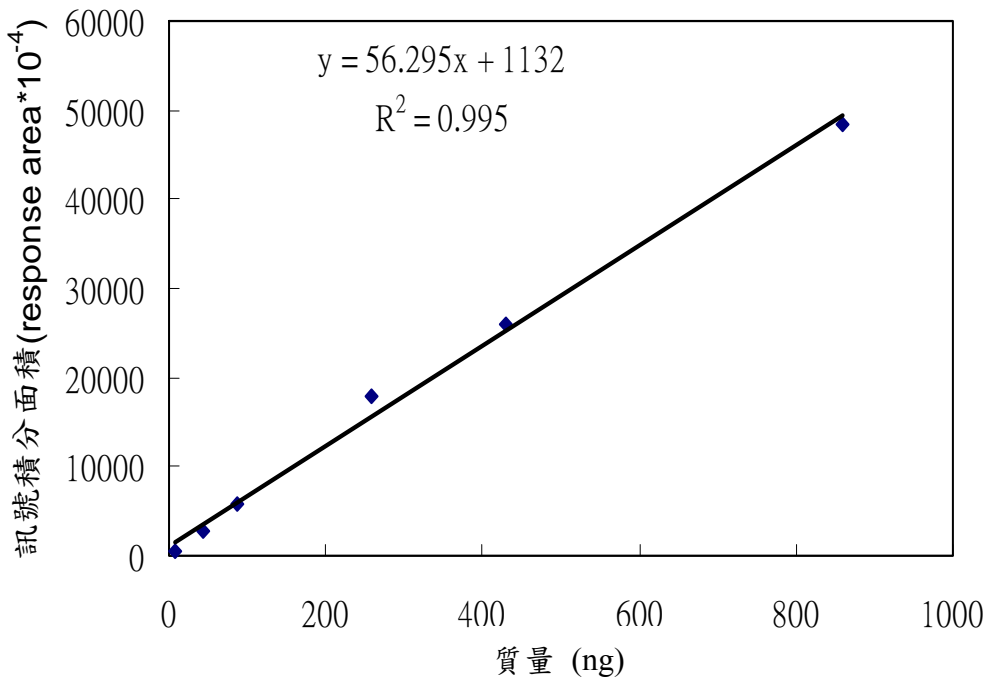


圖 4.14、甲苯之檢量線線性範圍(8~860 ng)

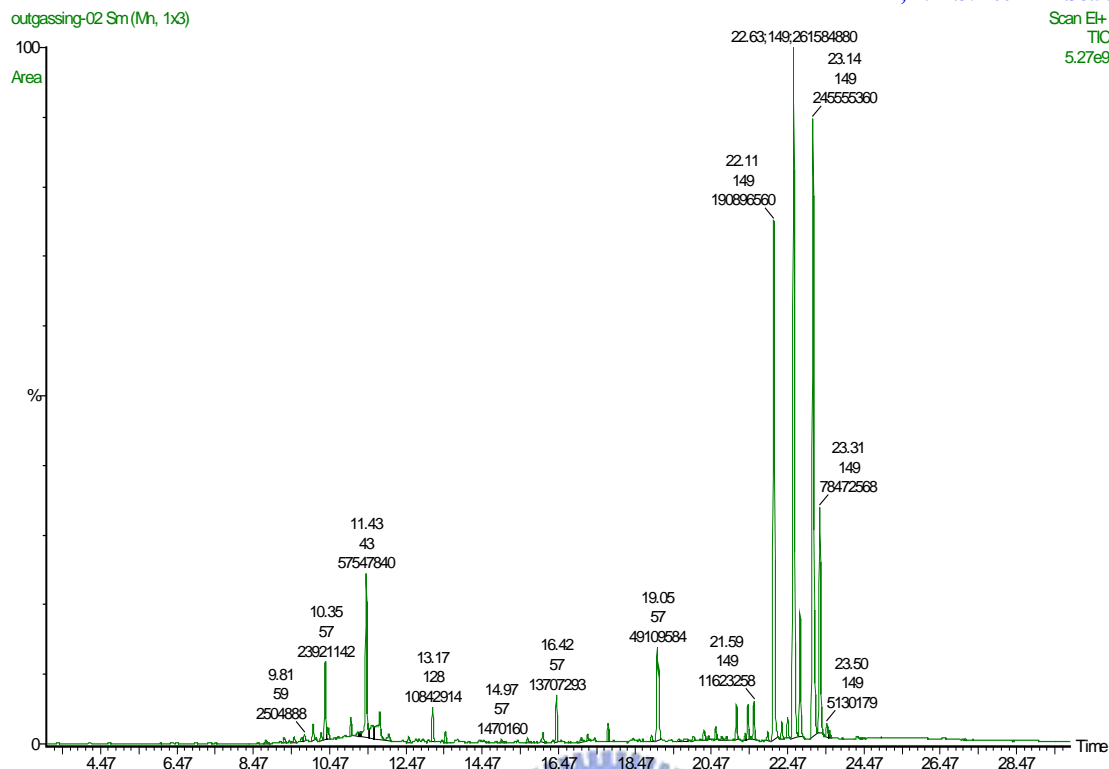


圖 4.15、潔淨室內塑膠壓條建材之釋氣 GC 分析圖譜

表 4.7、潔淨室建材塑膠氣密壓條之釋氣成分半定量分析

| 滯留時間 | 最大可能成分 | 積分面積 | 面積比例(%) | 甲苯相對量(ng) |
|-------|--|-----------|---------|---------------|
| 22.63 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 261584880 | 27.47 | 464.67 |
| 23.14 | Dibutyl phthalate | 245555360 | 25.78 | 436.19 |
| 22.11 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 190896560 | 20.04 | 339.10 |
| 23.31 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester | 78472568 | 8.24 | 139.39 |
| 11.43 | Benzenemethanol, à,à-dimethyl- | 57547840 | 6.04 | 102.22 |
| 19.05 | Hexadecane | 49109584 | 5.16 | 87.23 |
| 10.35 | 1-hexanol,2-ethyl- | 23921142 | 2.51 | 42.49 |
| 16.42 | Tetradecane | 13707293 | 1.44 | 24.35 |
| 21.59 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipropyl ester | 11623258 | 1.22 | 20.65 |
| 13.17 | Naphthalene | 10842914 | 1.14 | 19.26 |
| | | | 總釋氣量 | 1675.55 |

除了上述的氣密壓條外，矽膠材質墊片或密封劑亦是潔淨室建材常用之材料，此類材質亦容易會產生釋氣問題。圖 4.16 則為潔淨室常使用矽膠墊片(Silicon)之釋氣分析圖譜，由圖譜上可知其主要釋氣成分別為停滯時間 15.05 min 之 cyclohexasiloxane, dodecamethyl-與 17.35 min 之 3-isopropoxy-1,1,1,7,7,7- hexamethyl-3,5,5-tris (trimethylsiloxy) tetrasiloxane，此兩成分皆為較高分子量之環氧矽化合物(siloxane, D6 與 D7)，為矽橡膠之主要成份。而除了此兩個主要成分外，其他成分所佔之比例明顯較少，顯示此材質之釋氣成分較為單純。表 4.8 為此材質之釋氣成分半定量分析，經由計算後材質於 60 °C 之釋氣速率值則約為 5.0 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$ (as toluene)。

圖 4.17 則為一般常用低釋氣接縫密封劑(SE5088)之釋氣分析圖譜，經由表 4.9 釋氣成分半定量分析結果，可計算出此材質於 60 °C 下之釋氣速率值，其值約為 5.6 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{hr}^{-1}$ (as toluene)。由釋氣成份分析可知，其成分中含較多低沸點物質如 Butanoic acid, 3-oxo-, methyl ester ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, M.W.=116)，與接縫密封劑之基本成分，環氧矽化合物(siloxane, D4 與 D5)，雖然其釋氣速率值對於前兩種密封材來說，相對高了一些，但也許是因為接縫密封劑尚未完全乾燥，內部仍有低沸點物質持續揮發出來，因此當低沸點物質漸漸釋出之後，接縫密封劑之釋氣速率應會逐漸減小。

而以上兩種材質之釋氣分析結果，應可說明矽膠材質或接縫密封劑為潔淨室內環氧矽化合物之主要污染來源。尤其是新建完工潔淨室更應特別注意，若廠內大量的使用此類之接縫密封劑，初期廠內環境將被這些釋氣氣體所佈滿，故持續的換氣與濃度監控，才能將污染降到最低。

密封材料通常需具備彈性與抗張性等特質，一般除了矽橡膠材質外，另外常可聽到三元乙丙烯熱塑性橡膠 EPDM (ethylene propylene diene monomer)，亦是常被用來作為密封材質之彈性體，因此本研究亦完成 EPDM 熱塑性橡膠於初期使用與一段時間之後(約兩個星期後)，其材質釋氣狀況與釋氣成分的變化，以進一步確認時間對釋氣成分的影響。

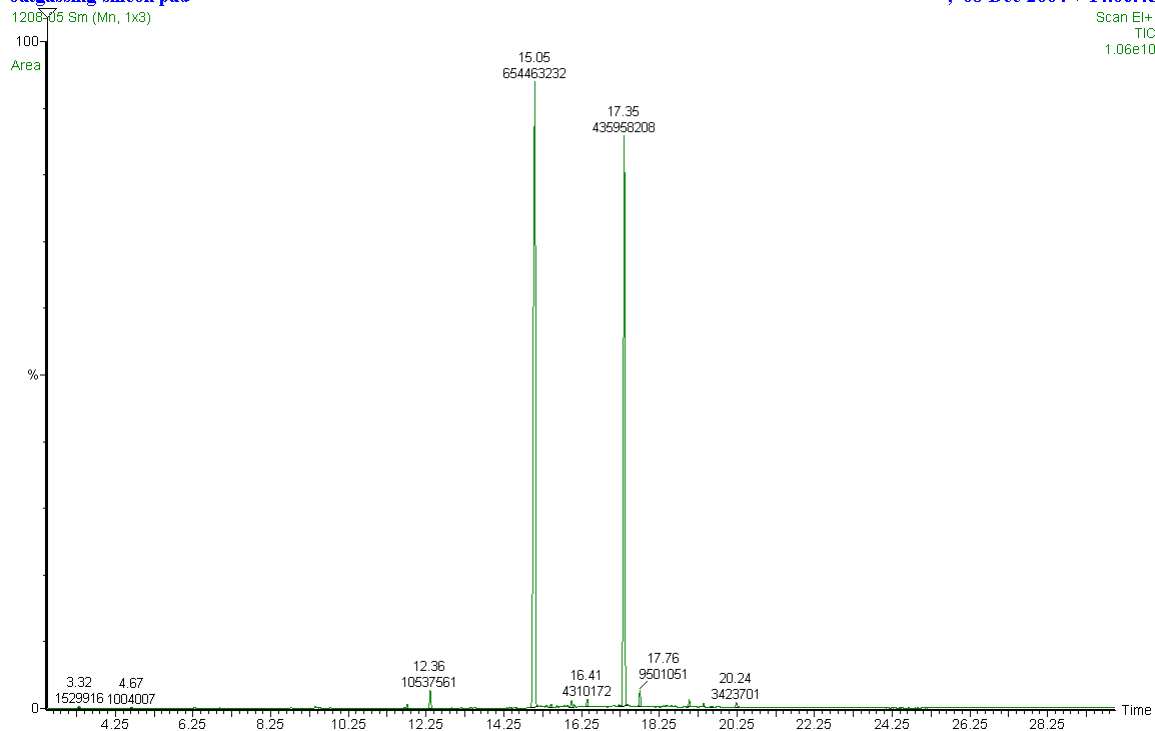


圖 4.16、潔淨室內常使用矽膠墊片(Silicon)之釋氣 GC 分析圖譜

表 4.8、潔淨室內常使用矽膠墊片(Silicon)之釋氣成分半定量分析

| 滯留時間 | 最大可能成分 | 積分面積 | 面積比例(%) | 甲苯相對量(ng) |
|-------|---|-----------|---------|-----------|
| 15.05 | Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-, D6 | 654463232 | 58.40 | 1162.56 |
| 17.35 | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl, D7 | 435958208 | 38.90 | 774.42 |
| 12.36 | Cyclopentasiloxane, decamethyl- | 10537561 | 0.94 | 18.72 |
| 17.76 | Pentadecane | 9501051 | 0.85 | 16.88 |
| | | | 總釋氣量 | 1972.58 |

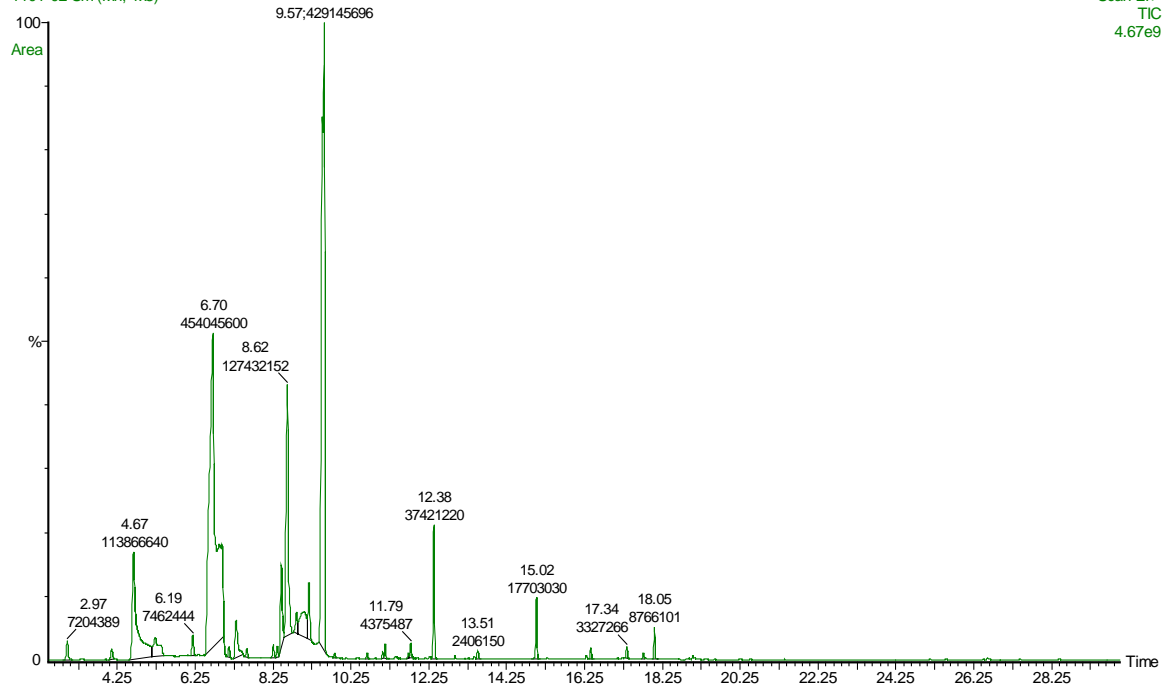


圖 4.17、潔淨室內常使用密封劑(SE5088)之釋氣 GC 分析圖譜

表 4.9、密封劑(SE5088)之釋氣成分半定量分析

| 滯留時間 | 最大可能成分 | 積分面積 | 面積比例% | 甲苯相對量(ng) |
|-------|--|-----------|-------|-----------|
| 6.7 | Butanoic acid, 3-oxo-, methyl ester | 454045600 | 36.70 | 806.54 |
| 9.57 | Cyclotetrasiloxane, octamethyl-, D4 | 429145696 | 34.69 | 762.31 |
| 8.62 | Butanoic acid, 3-oxo-, ethyl ester | 127432152 | 10.30 | 226.36 |
| 4.67 | Butanoic acid, 3-oxo-, methyl ester | 113866640 | 9.20 | 202.27 |
| 12.38 | Cyclopentasiloxane, decamethyl-, D5 | 37421220 | 3.03 | 66.47 |
| 8.47 | Butanoic acid, 3-oxo-, 1-methylethyl ester | 34002584 | 2.75 | 60.40 |
| 15.02 | 1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-Decamethyl-5-(trimethylsiloxy) hexasiloxane | 17703030 | 1.43 | 31.44 |
| 18.05 | Dodecanoic acid, methyl ester | 8766101 | 0.71 | 15.57 |
| 6.19 | Ribitol, 1,3:2,4-di-O-benzylidene- | 7462444 | 0.60 | 13.25 |
| 2.97 | Carbamic acid, acetylthio-, O-methyl ester | 7204389 | 0.58 | 12.80 |
| 總釋氣量 | | | | 2197.41 |

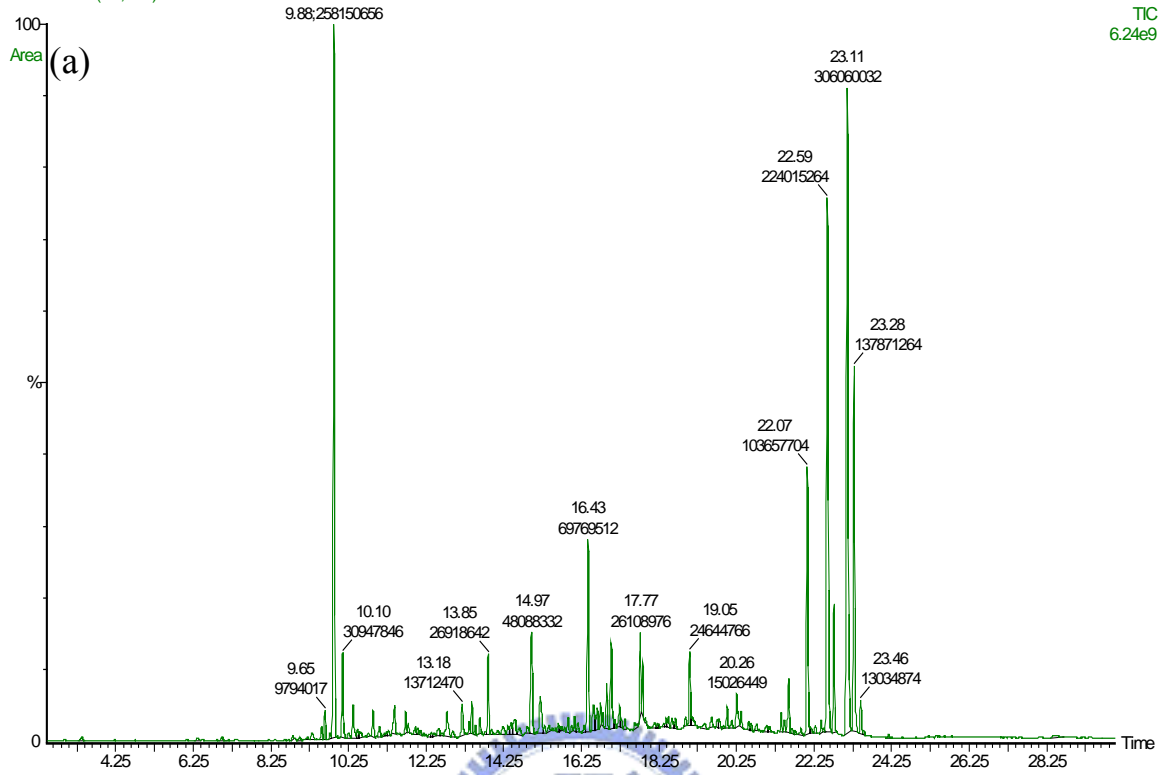
圖 4.18(a)與(b)即分別為同一塊 EPDM 橡膠於新切截面與曝露一段時間(2 星期後)之釋氣分析圖譜，由圖譜中可明顯看出材質釋氣成分會隨著切截面的新舊而有所變化，部分較低分子量之有機物質，隨著時間的增長，其釋氣量有明顯降低之趨勢，而高沸點有機物質則維持一定的釋氣量，顯示材質於長時間的使用之下，高沸點有機物將成為主要釋氣成分。

表 4.10 與表 4.11 分別為 EPDM 橡膠新切面與一段時間後之釋氣成分半定量分析表，由表中可知此 EPDM 橡膠其主要釋氣成分為 DBP、3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl ($C_{12}H_{24}$, M.W.=168)、1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 與 Tetradecane，其分別為塑化劑成分與有機烴類成分。在比較 EPDM 新舊切面之總釋氣量分析後，可發現新切截面之總釋氣量約為 $2.1\mu\text{g}$ (as toluene)，使用一段時間之後總釋氣量則稍降為 $1.7\mu\text{g}$ (as toluene)，然而在釋氣成分比例上有很大的不同，如 DBP 等高沸點有機物在使用一段時間之後，其釋氣量反而有增加的趨勢。

經由以上分析結果可知，DBP 似乎是橡膠材質或彈性體中最常添加的塑化劑成分，因此若欲控制環境中 DBP 之濃度，材質替代將是最快速也較為治本的方法。而本研究亦調查出具低釋氣特性之密封材，如聚四氟乙烯 (poly-tetra-fluoro-ethylene, PTFE) 材質。圖 4.19 即為 PTFE 材質於 60°C 釋氣分析層析圖譜，由圖譜結果可知其有機物釋氣量相當低，約在 1ng 之下，因此 PTFE 密封材質很適合使用於需要高潔淨等級的環境或系統中，例如半導體潔淨室內或化學濾網測試系統等。因此材質釋氣調查，將能協助掌握潔淨室之可能污染源與材質釋氣潛勢，並可做為未來在 oAMCs 污染控制上之重要參考依據。

outgassing-new
1203-03 Sm (Mn, 1x3)

, 03-Dec-2004 + 16:57:07
Scan E+
TIC
6.24e9



outgassing-old
1203-02 Sm (Mn, 1x3)

, 03-Dec-2004 + 16:13:44
Scan E+
TIC
6.38e9

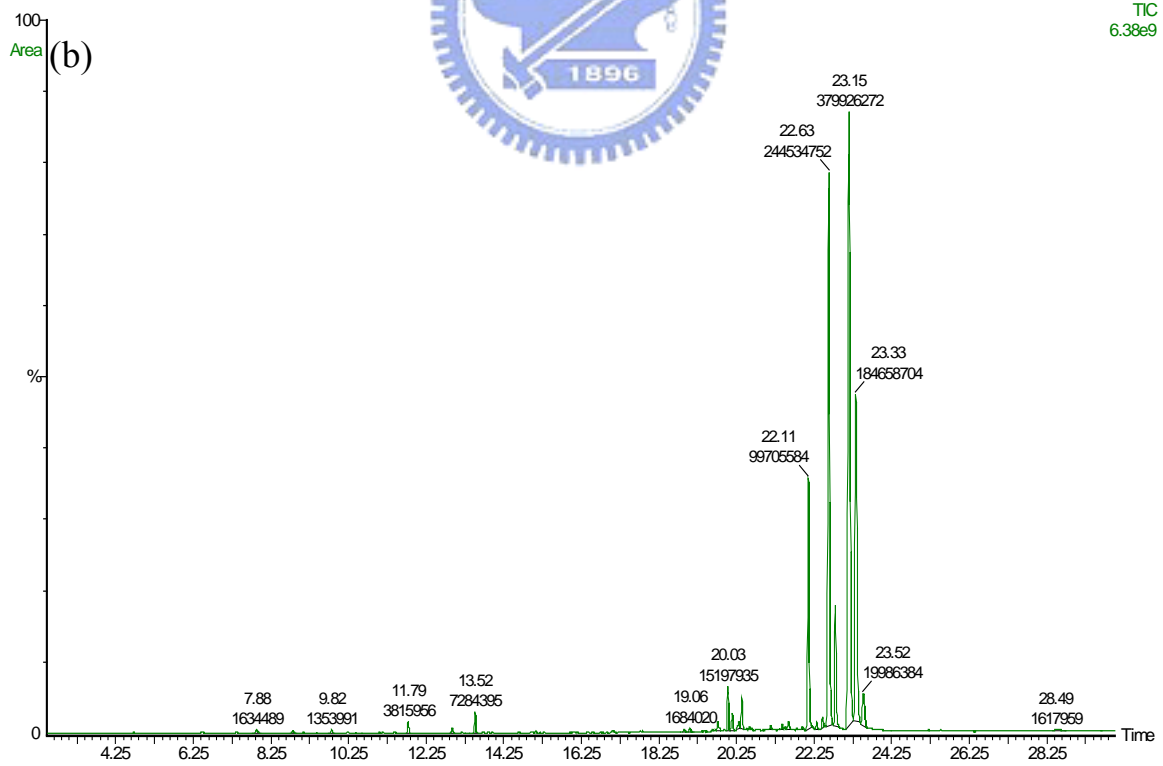


圖 4.18、(a)新切截面(b)使用一段時間(2 星期後)EPDM 釋氣之 GC 分析圖譜

表 4.10、新切面 EPDM 墊片之半定量釋氣成分分析

| 滯留時間 | 最大可能成分 | 積分面積 | 面積比例% | 甲苯相對量(ng) |
|-------|--|-----------|-------|---------------|
| 23.11 | Dibutyl phthalate | 306060032 | 25.86 | 543.67 |
| 9.88 | 3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl | 258150656 | 21.81 | 458.57 |
| 22.59 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 224015264 | 18.92 | 397.93 |
| 22.07 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 103657704 | 8.76 | 184.13 |
| 16.43 | Tetradecane | 69769512 | 5.89 | 123.93 |
| 14.97 | 1H-Indene-1-methanol, à-methyl-, acetate | 48088332 | 4.06 | 85.42 |
| 10.1 | 4-Cyanocyclohexene | 30947846 | 2.61 | 54.97 |
| 13.85 | Decanal | 26918642 | 2.27 | 47.82 |
| 17.77 | Pentadecane | 26108976 | 2.21 | 46.38 |
| 19.05 | Eicosane | 24644766 | 2.08 | 43.78 |
| 20.26 | 1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl- | 15026449 | 1.27 | 26.69 |
| 13.18 | 1H-Indene, 1-methylene | 13712470 | 1.16 | 24.36 |
| 9.65 | Heptane, 2,2,6,6- tetramethyl-4- methylene- | 9794017 | 0.83 | 17.40 |
| | | | 總釋氣量 | 2055.05 |

表 4.11、一段時間之 EPDM 墊片之釋氣成分半定量分析

| 滯留時間 | 最大可能成分 | 積分面積 | 面積比例(%) | 甲苯相對量(ng) |
|-------|--|-----------|---------|---------------|
| 23.15 | Dibutyl phthalate | 379926272 | 39.52 | 674.88 |
| 22.63 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 244534752 | 25.44 | 434.38 |
| 23.33 | Dibutyl phthalate | 184658704 | 19.21 | 328.02 |
| 22.11 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester | 99705584 | 10.37 | 177.11 |
| 23.52 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester | 19986834 | 2.08 | 35.50 |
| 20.03 | 1,1'-Biphenyl, 2,2',5,5'-tetramethyl- | 15197935 | 1.58 | 26.99 |
| 13.52 | Decanal | 7284395 | 0.76 | 12.94 |
| | | | 總釋氣量 | 1689.82 |

outgassing-02
102843 Sm (Mn, 1x3)
Area

PTFE-new, 28-Oct-2004 + 11:43:34

Scan E1+
TIC
1.00e8



圖 4.19、潔淨室內使用密封材(PTFE)之釋氣層析圖譜



4.2 微環境晶圓曝露控制實驗

本研究藉由微環境(mini-environment)污染濃度的控制，來模擬凝結性 oAMCs 之晶圓表面吸附行為，以探討於不同環境濃度、曝露時間與不同表面特性下對表面沈積速率的影響，並對於文獻上曾做過凝結性 oAMCs 晶圓沈積相關研究進行收集彙整，由於鄰苯二甲酸酯類(phthalate esters)等高沸點物質已被公認為造成閘極氧化層缺陷主要元兇之一，故本研究亦將探討對象鎖定在鄰苯二甲酸酯類塑化劑成分上，以獲得較完整資訊，做為本研究結果之參考比較。

4.2.1 鄰苯二甲酸酯類之表面沈積行為探討

表 4.12 為鄰苯二甲酸酯類表面沈積密度隨曝露時間變化整理表。其中大部分的結果來自於潔淨室環境直接曝露分析而獲得，但由於各潔淨室內 oAMCs 組成成分與濃度不盡相同，加上所使用晶圓表面亦有所差異，因此文獻上各研究結果將有所差異，以下即為進一步的探討分析。

Wakabayashi et al.^[94]是首群針對高沸點塑化劑成分進行晶圓表面曝露調查之研究群，其曾利用三種不同表面，分別為高溫氧化膜經由紫外光臭氧清洗、高溫氧化膜(Si-O)與經由HF溶液清洗後之表面(Si-H)，曝露在同一潔淨室環境中，由結果可發現具有氧化膜之表面(SiO₂)，無論其是否經過紫外光臭氧清洗，污染沈積量明顯大於經由HF溶液清洗之晶圓表面(Si)，故表面極性狀況確實會影響到表面沈積沈積量。

學者Habuka et al.^[5]則進一步利用Wakabayashi et al.實驗上所獲得結果，成功完成多物種吸附競爭模式(MOSAIC)之建立，以模擬預測多種污染物同時發生吸附沈積污染時，各污染物種隨時間變化之情形。

另外Takahashi et al.^[95]則利用一小型密閉晶圓曝露系統，以 15 L min⁻¹的氣體流量將潔淨室空氣導入曝露系統中，以觀察晶圓表面上DBP與DEP污染物隨曝露時間變化之情形，所得結果亦如表 4.12 所示，雖然長時間下

表 4.12、鄰苯二甲酸酯類於不同環境濃度與曝露時間之表面沈積調查

| Author | Compounds | Surface Density | Exposure Time | Ambient Concentration | Condition | Notation |
|---------------------------------------|-----------|--------------------------|---------------|------------------------|--|---|
| Wakabayashi ^[94] (1996) | DOP | 0.15 ng/cm ² | 1 hr | No measurement | UV-O ₃ oxide (silicon dioxide film prepared using ultraviolet light-ozone cleaning) | A. Quantification as hexadecane B. Under flow 0.35 m/sec in the cleanroom C. Discovering the competitive adsorption of fruit basket phenomenon D. the data were used to determined the validity of MOSIC model |
| | | 0.25 ng/cm ² | 2 hrs | | | |
| | | 0.95 ng/cm ² | 12 hrs | | | |
| | DOP | 0.12 ng/cm ² | 1 hr | No measurement | Thermal oxide | |
| | | 0.14 ng/cm ² | 2 hrs | | | |
| | | 0.8 ng/cm ² | 12 hrs | | | |
| | DOP | 3.0 ng/cm ² | 3 days | No measurement | H-terminated by dilute HF | |
| | | 0.08 ng/cm ² | 1 hr | | | |
| | | 0.15 ng/cm ² | 2 hrs | | | |
| Takahashi ^[95] (1998) | DBP | 0.5 ng/cm ² | 2 hrs | No measurement | UV-O ₃ pre-clean wafer | Using exposure chamber system conducted with flow of 15 LPM cleanroom air. |
| | | 3.0 ng/cm ² | 4 hrs | | | |
| | | 7.5 ng/cm ² | 8 hrs | | | |
| | DEP | 12 ng/cm ² | 24 hrs | No measurement | | |
| | | 0.8 ng/cm ² | 2 hrs | | | |
| | | 1.0 ng/cm ² | 4 hrs | | | |
| Kagi ^[44] (1998) | DOP | 3.0 ng/cm ² | - | 40 µg m ⁻³ | In a cleanroom | 24 L of cleanroom air was sampled in the adsorbent tube filled with 0.3 g Si wafer fragment |
| | | 0.07 ng/cm ² | - | 0.6 µg m ⁻³ | | |
| | | 0.05 ng/cm ² | - | N.D. | | |
| Takeda ^[21] (1998) | DOP | 19 ng/cm ² | 1 day | No measurement | In a newly constructed cleanroom | Analysis by WTD-GC/MS |
| | | 41 ng/cm ² | 2 days | | | |
| | | 63 ng/cm ² | 7 days | | | |
| Sakamoto ^[96] (2000) | DOP | 0.2 ng/cm ² | 3 hrs | No measurement | In a cleanroom | A. Forced down flow air stream. B. Native oxide film |
| | | 0.8 ng/cm ² | 8 hrs | | | |
| | | 2.7 ng/cm ² | 24 hrs | | | |
| | DBP | 3.6 ng/cm ² | 48 hrs | No measurement | | |
| | | 0.2 ng/cm ² | 3 hrs | | | |
| | | 0.5 ng/cm ² | 8 hrs | | | |
| | DEP | 0.48 ng/cm ² | 24 hrs | No measurement | | |
| | | 0.76 ng/cm ² | 48 hrs | | | |
| | | 0.02 ng/cm ² | 3 hrs | | | |
| | DEP | 0.03 ng/cm ² | 8 hrs | No measurement | | |
| | | 0.01 ng/cm ² | 24 hrs | | | |
| | | <0.01 ng/cm ² | 48 hrs | | | |

表 4.12、鄰苯二甲酸酯類於不同環境濃度與曝露時間之表面沈積調查(續)

| Author | Compounds | Surface Density | Exposure Time | Ambient Concentration | Condition | Notation | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|--|----------------|
| Ishiwari ^[7] (2001) | DOP | 1.8 ng/cm ² | 4 hrs | 0.6 µg m ⁻³ | cleanroom A | A. Developed the silicon plate sampling as a new practical measurement method. B. Under an air flow rate of 0.35 m/min. C. Wafer covered with native oxide film. | |
| | | 8.1 ng/cm ² | 24 hrs | | | | |
| | | 17.9 ng/cm ² | 2 days | | | | |
| | | 18.7 ng/cm ² | 4 days | | | | |
| | DBP | 27.8 ng/cm ² | 8 days | 2.8 µg m ⁻³ | | | |
| | | 1.5 ng/cm ² | 4 hrs | | | | |
| | | 0.66 ng/cm ² | 24 hrs | | | | |
| | | 0.35 ng/cm ² | 2 days | | | | |
| | DOP | 0.23 ng/cm ² | 4 days | 0.18 µg m ⁻³ | | | |
| | | 0.12 ng/cm ² | 8 days | | | | |
| | | 2.2 ng/cm ² | 15 hrs | | | | |
| | | 6.3 ng/cm ² | 40 hrs | | | | |
| DBP | 6.9 ng/cm ² | 8 days | 0.1 µg m ⁻³ | | | | |
| | 0.48 ng/cm ² | 15 hrs | | | | | |
| | 0.40 ng/cm ² | 40 hrs | | | | | |
| | <0.1 ng/cm ² | 8 days | | | | | |
| DOP | 0.25 ng/cm ² | 2 hrs | 0.12 µg m ⁻³ | cleanroom C | | | |
| | 1.87 ng/cm ² | 18 hrs | | | | | |
| | 3.25 ng/cm ² | 45 hrs | | | | | |
| | 3.02 ng/cm ² | 63 hrs | | | | | |
| | 4.17 ng/cm ² | 11 days | | | | | |
| | DBP | 0.23 ng/cm ² | | | 2 hrs | 0.13 µg m ⁻³ | |
| | | 0.16 ng/cm ² | | | 18 hrs | | |
| | | 0.19 ng/cm ² | | | 45 hrs | | |
| | | 0.21 ng/cm ² | | | 63 hrs | | |
| | | <0.1 ng/cm ² | | | 11 days | | |
| 0.41 ng/cm ² | | 90 mins | No measurement | | | | |
| 0.78 ng/cm ² | 280 mins | | | | | | |
| 4.3 ng/cm ² | 1 day | | | | | | |
| 18.3 ng/cm ² | 2 days | | | | | | |
| 39.3 ng/cm ² | 4 days | | | | | | |
| 54.5 ng/cm ² | 8 days | | | | | | |
| Habuka ^[8] (2003) | DOP | 0.4 ng/cm ² | 90 mins | No measurement | Cleanroom 1 | A. determined by silicon plate sampling method. B. Under an air flow rate of 0.35 m/min. C. Developing MOSAIC model | |
| | | 0.37 ng/cm ² | 280 mins | | | | |
| | | 1.0 ng/cm ² | 1 day | | | | |
| | | 0.55 ng/cm ² | 2 days | | | | |
| | DBP | 0.3 ng/cm ² | 4 days | | | | No measurement |
| | | 0.15 ng/cm ² | 90 mins | | | | |
| | | 0.8 ng/cm ² | 240 mins | | | | |
| | | 9.0 ng/cm ² | 1 day | | | | |
| | DOP | 18.2 ng/cm ² | 2 days | | | | No measurement |
| | | 36.7 ng/cm ² | 4 days | | | | |
| 40.1 ng/cm ² | | 8 days | | | | | |
| 0.44 ng/cm ² | | 90 mins | No measurement | | | | |
| 0.61 ng/cm ² | 240 mins | | | | | | |
| 1.82 ng/cm ² | 1 day | | | | | | |
| 1.65 ng/cm ² | 2 days | | | | | | |
| DBP | 0.56 ng/cm ² | 4 days | | No measurement | Cleanroom 2 | | |

DBP沈積量明顯大於DEP沈積量，但在短時間 2 小時內，DEP甚至有大於DBP情形。Sakamoto et al.^[96]在潔淨室內可同時偵測出DOP、DBP、DEP三種物質，而DEP表面沈積密度卻遠小於其他物種。

Kagi et al.^[44]則曾同時量測晶圓表面上沈積密度值與環境濃度大小，並試著想找出其關聯性，然而晶圓表面沈積密度係是利用 0.3g晶圓破片顆粒填充至 1/4 吋中空吸附管內，並以 24 升採樣體積收集潔淨室環境空氣。由於將晶圓破片壓碎時，晶背與斷片處之面積亦可同時發生吸附之現象，因此表面積的估算與其表面狀況可能較無法確切掌握，而其採樣流速(500 ml min⁻¹)的流場狀況亦與實廠曝露之流場(0.4 m sec⁻¹)不同，因此其表面沈積密度大小可能與實際曝露之結果有所差異。

Takeda et al.^[21]則針對新建完工之潔淨室內環境，進行晶圓曝露分析，以了解DOP之表面沈積密度隨曝露時間變化，由曝露時間為 24 小時之實驗結果顯示，其表面沈積密度已可達到 10 ng cm⁻²以上，而此值皆大於其他在相同的曝露時間下之研究結果，因此推測除了曝露時間外，環境濃度的差異亦將是影響表面沈積密度關鍵因素之一。由於新建完工之潔淨室內，材質之釋氣量或新ULPA濾網皆可能造成較高污染濃度，因此晶圓表面沈積結果才會比其他學者明顯高出許多。

Ishiwari et al.^[7]與Habuka et al.^[8]則開發一種新式晶圓切片採樣方法(silicon plate sampling method)，可更快獲得晶圓曝露後表面沈積密度值。研究結果皆指出環境中不同組成物種與其濃度大小，將主導著各凝結性污染物質之沈積行為，尤其當晶圓表面接近單分子層飽和吸附量時，物種間之吸附競爭與取代效應將相繼發生。另外在Ishiwari et al.^[7]研究中，除進行不同曝露時間下晶圓表面沈積密度值探討外，亦同時偵測出潔淨室中DOP與DBP之環境濃度值，經由分析結果顯示三個不同潔淨室，其濃度分別為DOP=0.6、0.12、0.18 μg m⁻³；DBP=2.8、0.1、0.13 μg m⁻³，而當DOP環境濃度較高時，其晶圓表面沈積密度值亦較大，並隨曝露時間增長而增加；然而DBP則因物種吸附競爭取代的發生，表面沈積密度皆隨著曝露時間增長而

慢慢減小，因此DBP之環境濃度大小，只影響曝露初期表面沈積密度值。

除了Ishiwari et al.^[7]與Kagi et al.^[44]之研究外，其他研究並無同時量測出潔淨室環境濃度值，因此目前仍需更深入的研究來探討表面沈積行為同時與曝露時間、環境濃度值之關聯性，才能清楚掌握此類污染物種吸附行為與吸附變化。根據2003版ITRS所提到晶圓表面製備時之表面有機污染恕限值，當晶圓表面超過 0.3 ng cm^{-2} 時，元件產生缺陷的機率大增，但由表4.12顯示出，若晶圓曝露在潔淨室中，幾乎在數小時之內(<4 小時)，皆已超過此表面濃度恕限值。故為了更清楚這些污染物於短時間內之吸附行為，本研究之微環境晶圓曝露實驗，將著重於單物種於短曝露時間下(<4 小時)晶圓吸附沈積行為探討。



4.2.2 不同環境濃度與不同晶圓表面之吸附變化^[97]

圖 4.20 為高/低環境濃度下DEP之表面沈積吸附曲線圖，由圖中可明顯看出當環境濃度較高時，晶圓表面沈積量相對較大；當環境濃度為 $20 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，在 240 分鐘曝露時間內，表面沈積密度值為 $1.5\sim 2.5 \text{ ng cm}^{-2}$ ；而當環境濃度為 $90 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$ 時，表面沈積密度在 180 分鐘內約可達 $7\sim 9 \text{ ng cm}^{-2}$ ，然而值得注意的是在 150 分鐘之後表面沈積密度開始有下降趨勢，推測其主要原因為密閉環境中污染物濃度因曝露系統內部之壁面吸附而造成損失，故於長時間曝露後，環境濃度有逐漸下降之趨勢，而由於DEP於短時間內即會與環境濃度達到吸附平衡(此部分將於 4.2.3 中描述)，因此表面沈積量為了維持與環境濃度間之吸附平衡導致快速脫附而減少。

而在低環境濃度($20 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$)的部分，雖然在四小時之後表面沈積量也稍有下降的情形發生，但其較不明顯，在進一步量測環境濃度隨時間之變化後，確實發現於較高環境濃度之曝露實驗，其初始濃度值與四小時後之濃度值差異較大，其前後濃度值相差可達 40~50%，而在低濃度的部分，其初始濃度值與四小時後之濃度變化約小於 10%，顯示愈低的環境濃度因其較快能與壁面達到一吸附平衡，故濃度之穩定性較佳，較不易隨時間而劇烈變化。

此外本研究亦發現，當環境濃度持續提高遠大於 $100\mu\text{g m}^{-3}$ ，表面沈積密度值似乎不再是以線性關係的往上增加，而徘徊在 12 ng cm^{-2} 左右之吸附量。因此可推測，晶圓表面勢必存在一單分子飽和層，而當接近最大表面飽和吸附量，表面沈積密度將不再持續往上增加。

另外為了比較DEP於兩種不同表面薄膜 SiO_2 and Si_3N_4 之吸附能力大小，因此DEP吸附沈降實驗將分別以曝露時間為四小時，環境濃度約由 $50 \mu\text{g m}^{-3}$ 增加至 $90\mu\text{g m}^{-3}$ 之結果進行比較。由圖 4.21 結果顯示，在相同的曝露時間下兩種晶圓表面(SiO_2 與 Si_3N_4)之DEP沈積密度隨著環境濃度增加而增加，而氧化矽膜(SiO_2)晶圓表面之吸附能力明顯大於在氮化矽膜(Si_3N_4)晶圓表面，顯示污染物沈積量除了會與污染環境濃度、曝露時間有關之外，

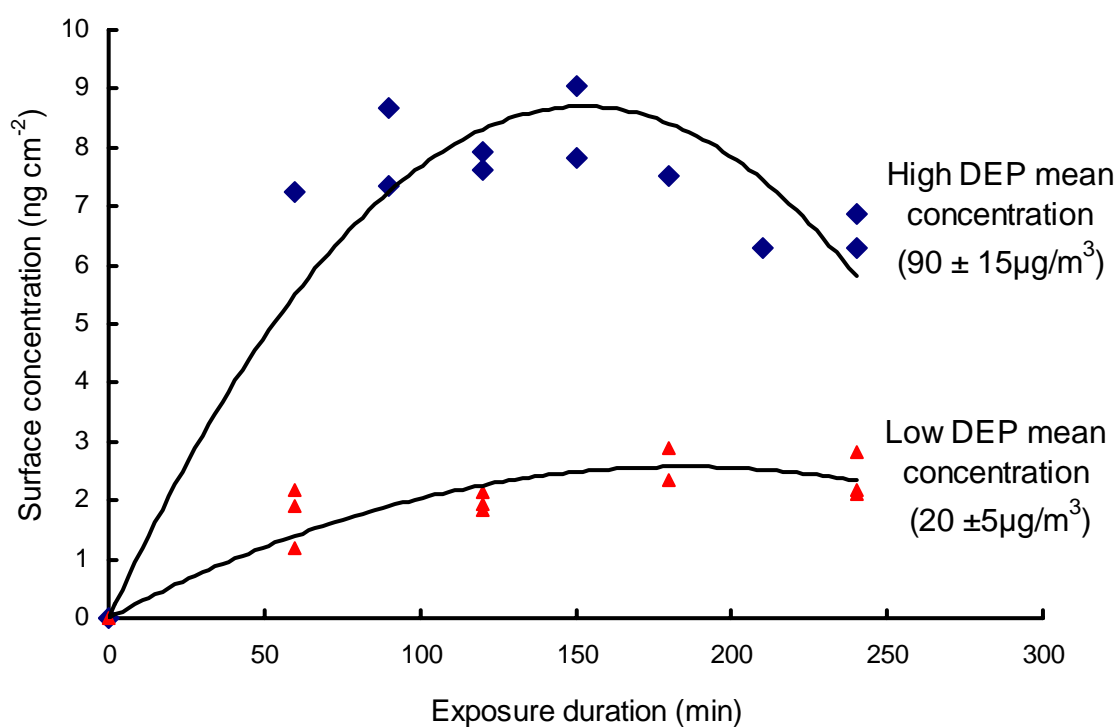


圖 4.20、高/低環境濃度下 DEP 表面沈積量隨時間變化趨勢圖

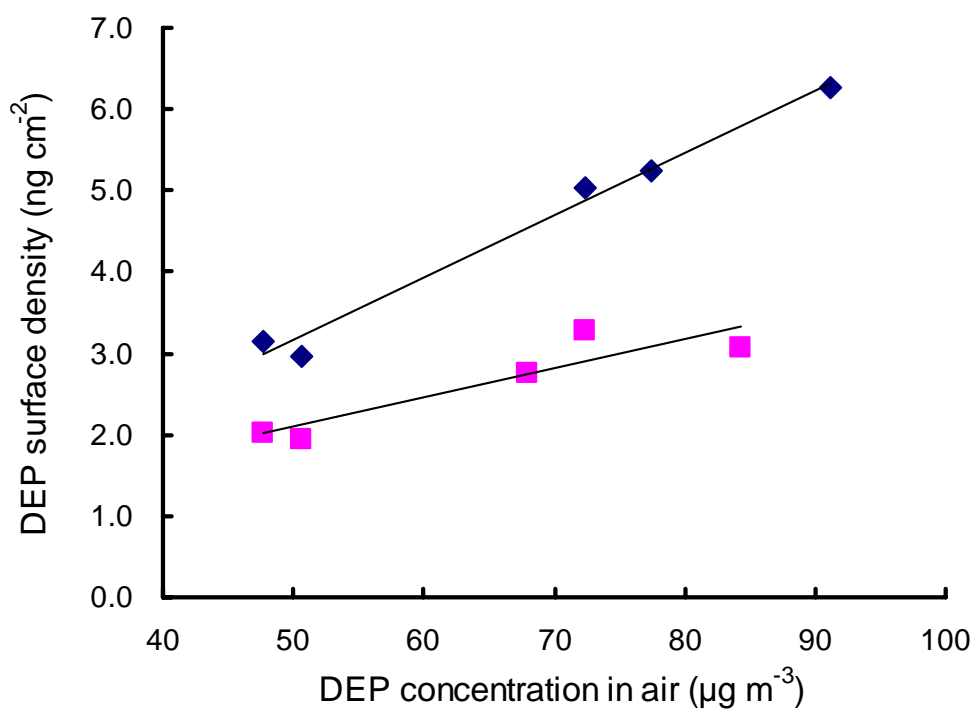


圖 4.21、DEP 於不同晶圓表面 SiO₂(◆) 與 Si₃N₄(■) 上表面沈積密度隨環境濃度之變化

與晶圓表面薄膜材質亦有所關聯。

為了進一步探討為何DEP較易吸附於氧化矽膜(SiO_2)之晶圓表面上，本研究將以(極性)分子與表面間作用力來解釋之，由於DEP屬於一極性分子，雖然氧化矽膜與氮化矽膜亦同為極性表面(含Si-O與Si-N鍵結)，但兩表面之極性強度亦有所差別，而極性強度可藉由原子結合時之電陰性差值(electronegativity, $\Delta\epsilon$)的大小來做判斷，由於陰電性大小是代表著一個原子搶電子的能力，陰電性大者，容易搶奪相鄰原子的電子，故電陰性差值愈大者，分子將產生極性的現象。而各原子之陰電性大小分別為O=3.5、N=3、Si=1.8，當Si與O原子鍵結時($\Delta\epsilon = 1.7$)表面極性強度將高於Si與N原子鍵結之表面($\Delta\epsilon = 1.2$)，因此DEP分子較容易吸附在 SiO_2 表面上。



4.2.3 DEP與DBP之吸附行為差異^[98]

圖 4.22(a)為DEP於 60 至 240 分鐘曝露時間下表面沈積密度與環境濃度之關係圖。由圖中可發現在環境濃度 $25 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下，DEP之表面沈積密度值幾乎與環境濃度呈現一線性關係，由 45 筆數據迴歸後，其線性迴歸係數 (R^2) 約為 0.8188。即意代表著不同曝露時間(60~240min)下幾乎不會影響DEP之表面沈積密度值。

而圖 4.22(b)則為DBP物種於 60 至 240 分鐘曝露時間下表面沈積密度與環境濃度之關係圖。由圖中明顯可看出表面沈積密度除了與環境濃度呈正相關外，曝露時間的長短亦會對表面沈積密度產生影響。例如在相同環境濃度大小下，表面沈積密度將隨著曝露時間由 60 分鐘增加到 120 分鐘而增加;但當時間拉長至 180 或 240 分鐘後，其表面密度增加量則漸漸緩和下來。另外在環境濃度變化時亦有相同的情形，即表面沈積密度明顯隨環境濃度增加至 $10 \mu\text{g m}^{-3}$ 而增加，而超過此環境濃度後，表面沈積密度的增加速率亦緩和下來，尤其是對短時間曝露(60min)更是如此。

在比較圖 4.22(a)與圖 4.22(b)長時間曝露(240min)之結果時，可發現DBP物種之表面沈積密度值略高於DEP表面沈積密度，此結果可直接歸因於較高沸點有機物質(DBP)，其具有較大之表面吸附能力(潛勢)。然而在短時間(60min)曝露下，DBP之表面沈積密度又低於DEP之表面沈積密度，例如環境濃度分別為 $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ，DBP之表面沈積密度(2.6 ng cm^{-2})低於DEP之沈積密度值(3.2 ng cm^{-2})，而此主要原因為DBP吸附速率或達到表面沈積吸附平衡較為緩慢所導致。

因此凝結性污染物之吸附行為將可分成吸附能力與吸附速率的快慢來探討之。即高吸附速率污染物能在短時間內能快速吸附沈積在晶圓表面上，但很有可能會被其他高吸附能力的污染物所取代，而高吸附能力(潛勢)污染物則代表著污染物於較長曝露時間後，相同的環境濃度下具有較高沈積吸附量。

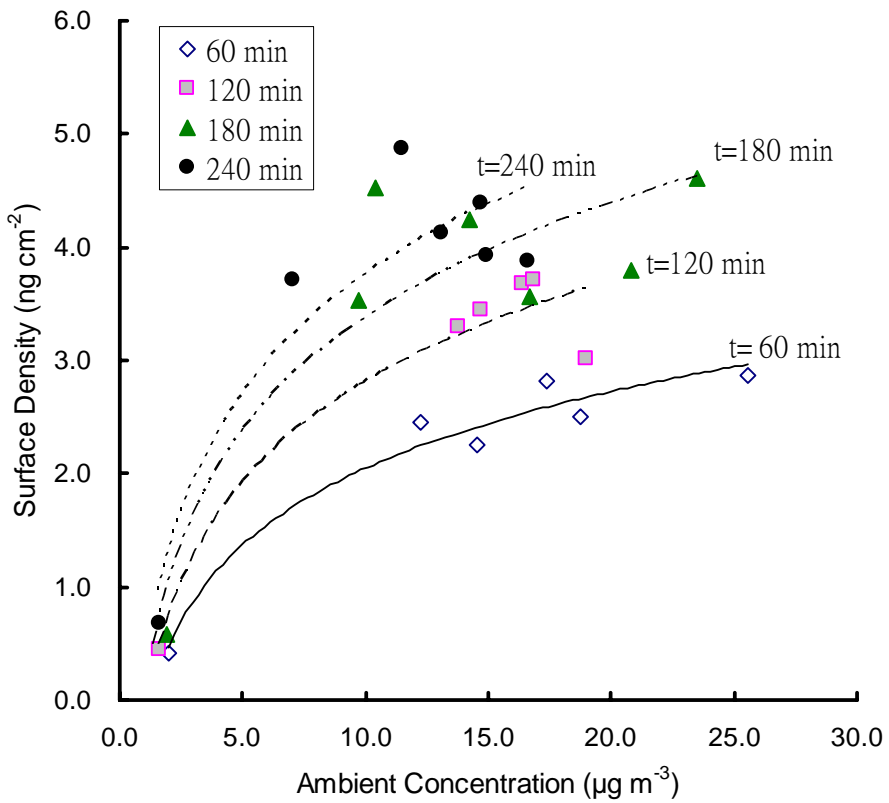
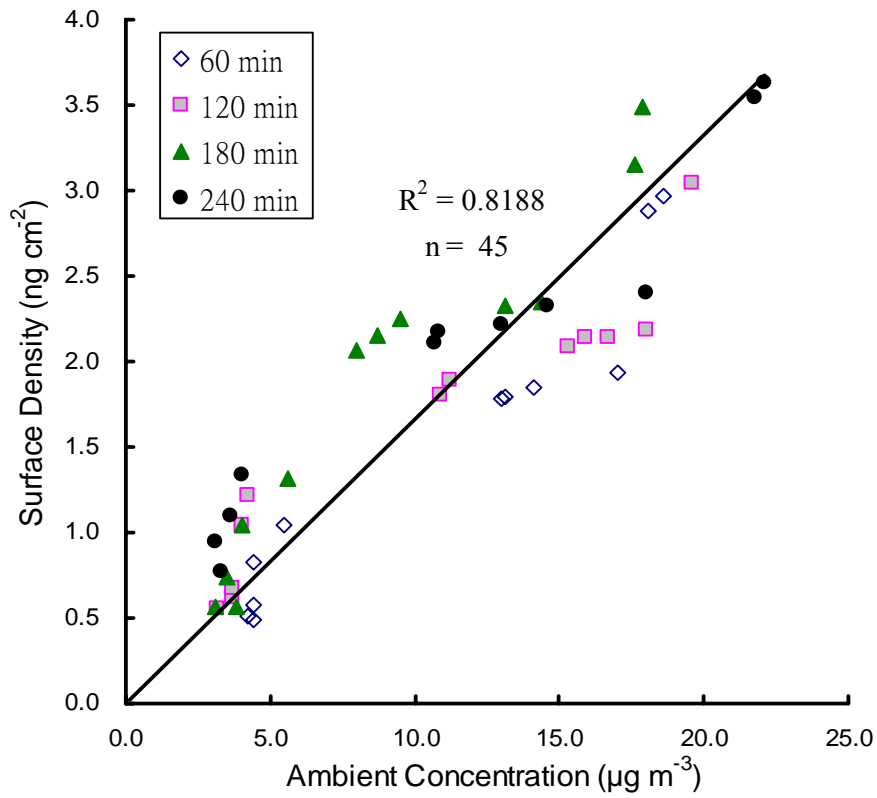


圖 4.22、凝結性有機物(a)DEP(b)DBP 於 60 至 240 分鐘曝露時間下表面沈積密度與環境濃度關係圖

4.2.4 DEP與DBP吸附動力模式^[98]

在完成微環境晶圓曝露實驗後，本研究利用試誤法(trial-and-error)和最小平方法(least-squares method)，將實驗結果與單分子層最大飽和吸附量代入吸附沈積模式中模擬計算，以推估出模式中最佳吸附速率常數(k_{ad})與脫附速率常數(k_{de})值。由於無法直接獲得DEP與DBP之單分子層最大飽和吸附量($C_{s,max}$)，因此將利用文獻上曾推估出不同之表面最大飽和吸附量($C_{s,max}$)，如表 3.5 所示，進行吸附/脫附速率常數之敏感度分析，以了解不同的 $C_{s,max}$ 值對吸/脫附速率常數(k_{ad} 、 k_{de})的影響。文獻上雖有學者Habuka et al.^[5]曾指出最大飽和吸附量低於 10 ng cm^{-2} (2.5 、 4.6 、 6 ng cm^{-2})，但在 4.2.2 節中，本研究曾以高於 $100\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$ 下之DEP環境濃度值進行晶圓曝露，結果發現當表面沈積密度約接近 12 ng cm^{-2} 濃度後，將不易往上持續增加，顯示最大飽和吸附量應不低於 10 ng cm^{-2} ，故在敏感度的分析上，本研究將以 $10\sim 60\text{ ng cm}^{-2}$ 的範圍來探討 $C_{s,max}$ 值對模式中吸/脫附速率常數(k_{ad} 、 k_{de})之影響。

圖 4.23 即為吸附速率常數(k_{ad})與脫附速率常數(k_{de})之敏感度分析，由圖中可發現，吸附速率常數(k_{ad})明顯受最大飽和吸附量($C_{s,max}$)變化而影響，脫附速率常數雖也會受最大飽和吸附量影響，但其影響程度較為緩和，尤其當 $C_{s,max}$ 大於 20 ng cm^{-2} 時，脫附速率常數幾乎不受影響，而隨著 $C_{s,max}$ 由 10 變化到 60 ng cm^{-2} ，DEP之 k_{ad} 值由 $0.51\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 快速下降到 $0.09\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 、 k_{de} 值則由 0.022 緩升至 0.03 min^{-1} ；而DBP之 k_{ad} 值由 $0.40\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 快速下降到 $0.07\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ，但 k_{de} 值則由 0.008 緩升至 0.014 min^{-1} 。值得注意的是不管最大飽和吸附量的數值為何，DEP之吸/脫附速率常數皆大於DBP的吸/脫附速率常數。

圖 4.24(a)與圖 4.24(b)為DEP與DBP於不同環境濃度下表面沈積密度隨曝露時間變化之實驗值與模擬曲線。此模擬曲線係利用實驗數據與其最大飽和吸附量，即 $C_{s,max, DEP} = 57.9\text{ ng cm}^{-2}$ 與 $C_{s,max, DBP} = 59.6\text{ ng cm}^{-2}$ 計算所獲得，故DEP最佳吸/脫附速率常數為 $k_{ad} = 0.0913\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 與 $k_{de} = 0.03\text{ min}^{-1}$ ；而DBP之速率常數則為 $k_{ad} = 0.0719\text{ cm}^3\text{ ng}^{-1}\text{ min}^{-1}$ 與 $k_{de} = 0.014\text{ min}^{-1}$ 。

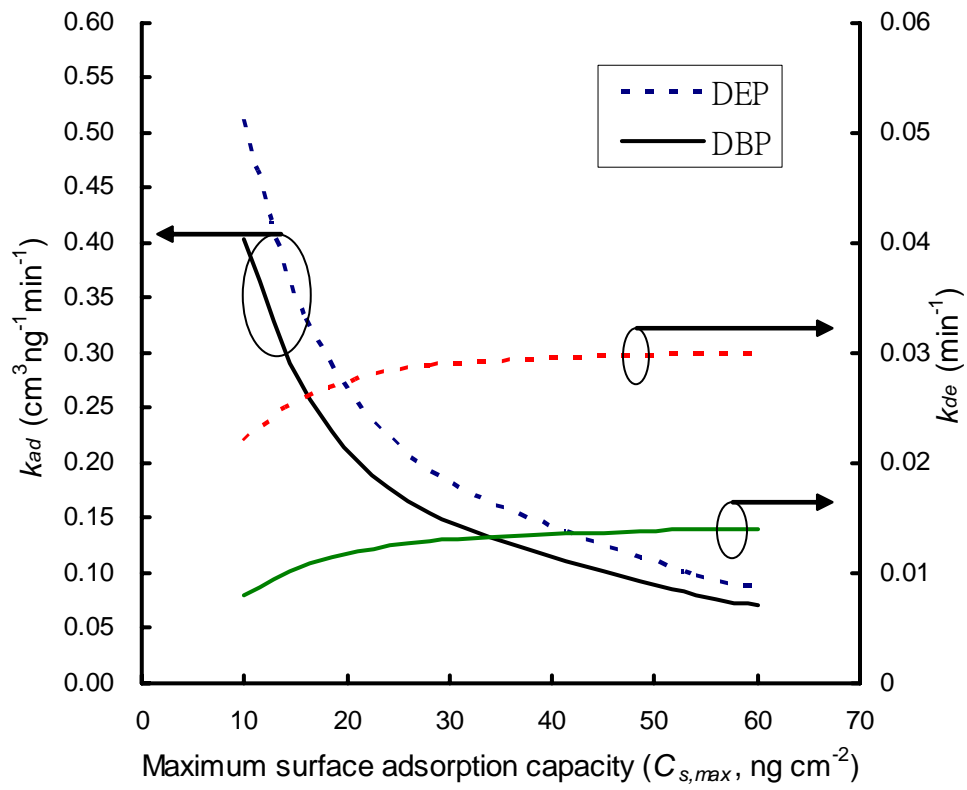


圖 4.23、黏附係數常數(k_{ad})與脫附係數常數(k_{de})之敏感度分析

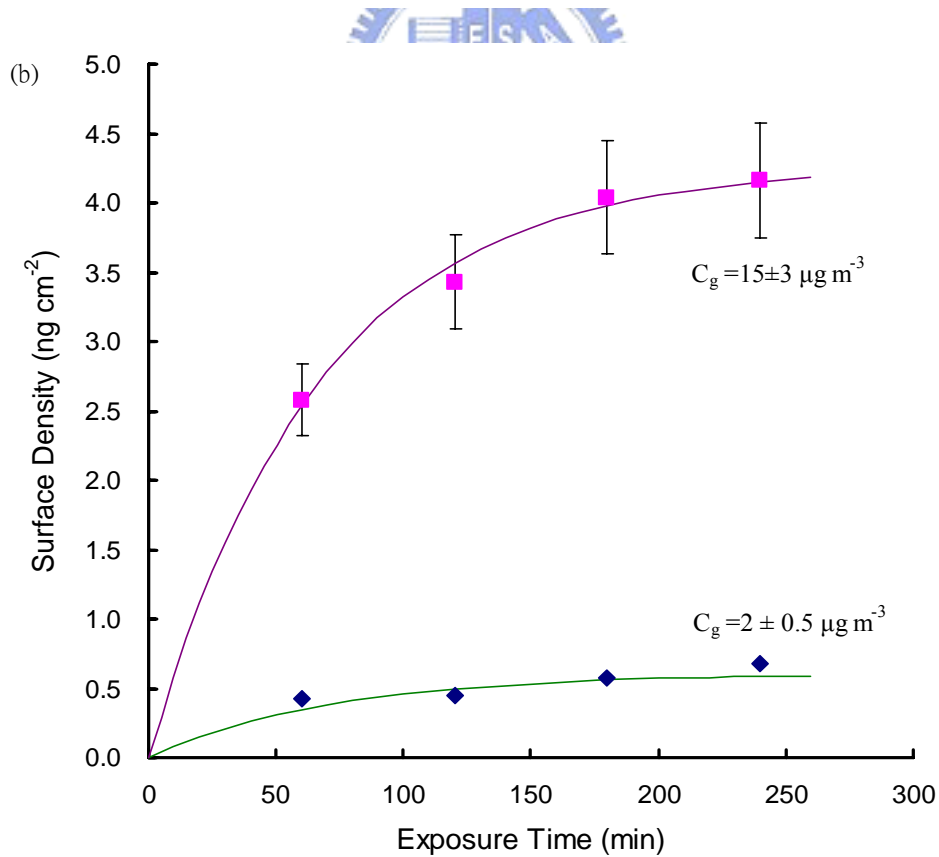
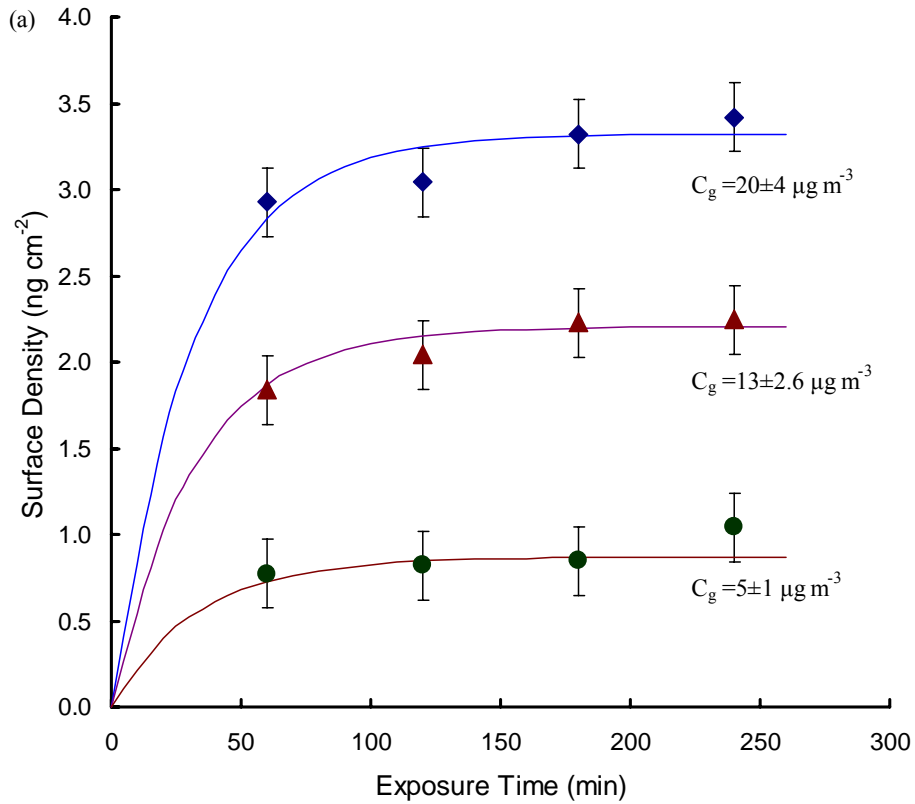


圖 4. 24、(a)DEP 與(b)DBP 於不同環境濃度下表面沈積密度隨曝露時間變化之實驗值與模擬曲線

由圖 4.24(a)可發現較低沸點之 DEP 物質，似乎於很短的曝露時間內，吸附曲線可以很快的達到一平衡狀態，初期呈現較為快速之吸附速率。然而 DBP 物質，在曝露初期之沈積速率則較為緩慢，而在 4 小時之後，吸附曲線亦可達到一平衡狀態，如圖 4.24(b)所示。

學者 Zhu^[45, 46]曾指出黏附係數常數(k_{ad})通常可代表氣體分子碰撞於晶圓表面之通量，與平均分子運動速率有關，即與氣體之分子量平方根成反比，意即分子量愈大之氣體分子，平均分子運動速度較小，碰撞至晶圓表面之通量也較小，故黏附係數常數因而較小，在本研究之實驗結果中，DEP(M.W.= 222 g/mole)之 k_{ad} 值大於DBP(M.W.= 278 g/mole)之 k_{ad} 值，亦符合理論之結果。

在脫附係數常數部分，其值大小通常代表當氣體分子碰撞或停留在表面時，其再度脫附彈回空氣之能力，其值愈大代表氣體分子愈容易從表面脫附出來。由本實驗模擬結果，DEP之 k_{de} 值大於DBP之 k_{de} 值，顯示較低沸點DEP其脫附能力將大於DBP物種。

為了進一步了解模式中，各參數(k_{ad} 、 k_{de} 、 $C_{s,max}$)對污染物表面沈積吸附曲線之影響，本研究將直接調整吸附動力模式中各參數值進行模擬，結果如圖 4.25 所示。在圖 4.25(a)中，若 k_{de} 值愈小，則表面吸附曲線將隨曝露時間呈現持續增加的趨勢，當 k_{de} 值愈大時，吸附曲線則在短時間之內即可達到吸附平衡的狀態。而在圖 4.25(b)與(c)中，若 k_{ad} 與 $C_{s,max}$ 增加時，皆會增加吸附平衡時之表面沈積密度值。而較大之 k_{ad} 值，其在曝露初期具有較高之吸附速率，即在短時間之內能快速累積其表面沈積密度值。

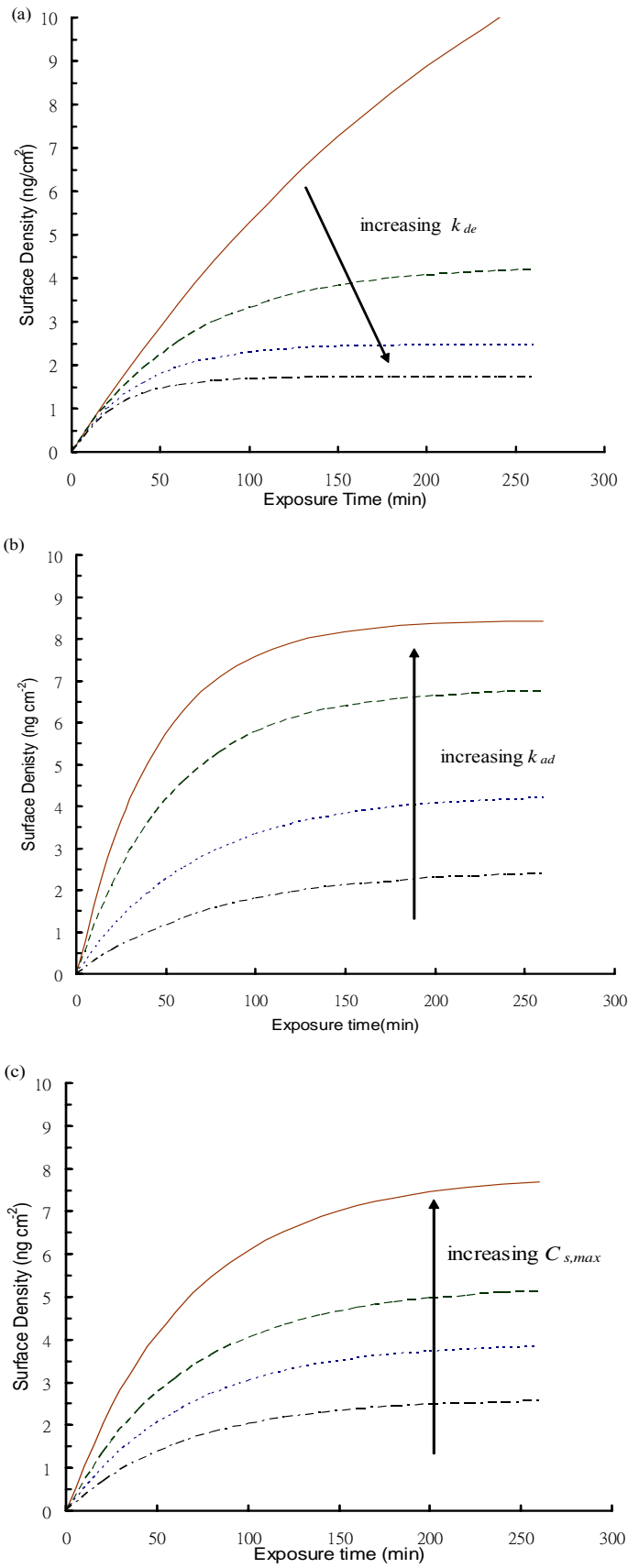


圖 4.25、沈積吸附曲線隨不同參數(a) k_{de} 值(b) k_{ad} 值(c) $C_{s,max}$ 增加之變化

4.2.5 黏附係數(Sticking Coefficient, E)計算^[98]

凝結性oAMCs之黏附係數與其本身物理或化學特性有關，同時也與晶圓表面特性或表面狀況有關，隨著晶圓表面覆蓋率的增加，吸附沈積速率將逐漸減緩，尤其當表面沈積密度達到一吸附平衡後，黏附係數將漸漸趨近於零。然而過去學者們在探討污染物於晶圓表面之黏附係數時，並無提及此一現象，並直接由實驗數據來計算各污染物之黏附係數。然而根據本研究由實驗數據計算DEP與DBP於晶圓表面之黏附係數時發現，物種DEP於 1 小時平均黏附係數約為 $(9.8\pm 0.4)\times 10^{-6}$ ，而 4 小時平均黏附係數則為 $(3.1\pm 0.2)\times 10^{-6}$ ，黏附係數有明顯減小之趨勢，如表 4.13 所示，而此趨勢亦發生在DBP之黏附係數計算上，其 1 小時和 4 小時之平均黏附係數分別為 $(1.4\pm 0.1)\times 10^{-5}$ 、 $(5.7\pm 0.6)\times 10^{-6}$ ，因此本研究認為黏附係數值應為一隨曝露時間遞減的變數，而非一固定常數。

表 4.13 同時可比較文獻上曾針對凝結性oAMCs黏附係數計算研究，由於大部分的曝露沈積實驗是在有流場的潔淨室內進行，故部分學者考量流場對黏附係數的影響，修正SEMATECH所定義之黏附係數計算公式，即將 3.2.4 節(3.5)式中的平均分子運動速度 $V_T/4$ 以層流流速 u 取代，即為(3.7)式所示，以反應出外部流場對黏附係數所產生的影響。

由於一般潔淨室內的層流流速 u 約為 $0.35 \sim 0.5 \text{ m sec}^{-1}$ ，而平均氣體分子之運動速度 V_T 則為 $120\sim 200 \text{ m sec}^{-1}$ (M.W. = $150 \sim 400 \text{ g/mole}$)， $V_T/4$ 約為 $30\sim 50 \text{ m sec}^{-1}$ 左右，故利用(3.5)式與(3.7)式計算後，其結果基本上將相差約 2 個數量級左右，因此一般利用(3.7)式之計算結果，其黏附係數值通常較小。

由表 4.13 可知，文獻上曾針對DEP與DBP物種進行黏附係數計算的學者有Sakamoto et al.^[96]、Sasajima et al.^[99]與Veillerot et al.^[89]，其中Sakamoto et al.^[96]與Sasajima et al.^[99]雖與本研究相同皆以(3.5)式(SEMATECH定義)進行計算，但其曝露結果卻都在層流流場下所完成，而且也無描述其計算時曝露時間的長短，因此在條件不盡相同的前提下，很難斷定結果是否一致。另外，學者Veillerot et al.^[89]則清楚指出流場狀況($u=0.44 \text{ m sec}^{-1}$)與實驗曝

表 4.13、晶圓表面上凝結性有機物之黏附係數調查比較表

| 作者 | 污染物種 | 黏附係數 | 備註 |
|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--|
| Takeda ^[21] (1998) | DOP | 2×10^{-3} | 1. 利用(3.7)式計算, 2. 假設表面沈積密度正比於曝露時間. |
| | Siloxanes(D3~D6) | $< 1 \times 10^{-4}$ | |
| | aromatic hydrocarbons | $< 1 \times 10^{-5}$ | |
| Sakamoto ^[100] (1998) | DOP | 7×10^{-3} | 1. 利用(3.7)式計算, 2. 垂直於層流氣流. |
| | TCEP ^a | 7×10^{-3} | |
| | Siloxanes(D3~D6) | 3×10^{-5} | |
| Sakamoto ^[96] (2000) | BHT ^b | 6.5×10^{-7} | 1. 利用(3.5)式計算, 2. 原生氧化層晶圓表面, 3. 垂直於層流氣流. |
| | Siloxane D10 | 9.5×10^{-5} | |
| | TCEP | 9.5×10^{-6} | |
| | DEP | 3.0×10^{-6} | |
| | DBP | 1.7×10^{-4} | |
| Sasajima ^[99] (2002) | DOP | 2.0×10^{-5} | 1. 利用(3.5)式計算, 2. 曝露於層流流場, 流速為 0.5 m s^{-1} . |
| | DBP | 7.8×10^{-5} | |
| Veillerot ^[89] (2003) | 2-Ethyl 1-hexanol | $(9.2 \pm 4.1) \times 10^{-5}$ | 1. 利用(3.7)式計算, 2. 高溫二氧化矽晶圓表面, 3. 為 24 小時曝露的平均值, 4. 曝露於層流流場, 流速為 0.44 m s^{-1} |
| | Phtalic anhydride | $(3.1 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ | |
| | Tetradecane | $(2.1 \pm 1.5) \times 10^{-3}$ | |
| | Pentadecane | $(2.1 \pm 1.0) \times 10^{-3}$ | |
| | TXIB ^c | $(1.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ | |
| | DMPP ^d | $(5.4 \pm 2.8) \times 10^{-4}$ | |
| | DEP | $(6.7 \pm 2.8) \times 10^{-5}$ | |
| This study | DEP (0-1 hours) | $(9.8 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ | 1. 利用(3.5)式計算, 為 1 與 4 小時曝露結果 2. 高溫二氧化矽晶圓表面 3. 為靜滯流場. 4. DEP與DBP之 $V_T/4$ 分別為 41.94 m s^{-1} 與 37.48 m s^{-1} |
| | DBP (0-1 hours) | $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ | |
| | DEP (0-4 hours) | $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ | |
| | DBP (0-4 hours) | $(5.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ | |

Note; a. Tris (2-chloroethyl) phosphate、b. 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol、c. 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate、d. dimethylpropylphthalate

露時間(24 hrs)，其中之結果 $DEP=(6.7\pm 2.8)\times 10^{-5}$ 與 $DBP=(8.9\pm 2.7)\times 10^{-5}$ ，若與本研究之 4 小時之平均黏附係數結果進行比較，Veillerot et al.^[89]之數值大於本研究結果約 15~20 倍，推測此為流場狀況(停滯流場v.s.層流流場)和曝露時間長短(4 小時v.s.24 小時)的差異所造成。另外若比較長曝露時間下之 DEP與DBP之黏附係數時，Veillerot et al.所計算 24 小時之平均黏附係數DBP約略大於DEP，與本研究 4 小時平均黏附係數DBP略大於DEP之結果相近，故在長時間之下DBP具有較大之吸附能力。

由於污染物之黏附係數值隨著曝露時間的增長而慢慢遞減，因此本研究利用(3.8)式之時間相依黏附係數公式，模擬出DEP與DBP於不同環境濃度下(2 與 20 $\mu\text{g m}^{-3}$)兩物種之黏附係數變化，如圖 4.26 所示。由圖中可看出黏附係數曲線皆隨著曝露時間的增長而遞減，並可發現同一物種之黏附係數曲線，較高濃度(20 $\mu\text{g m}^{-3}$)下其衰減速度大較低濃度(2 $\mu\text{g m}^{-3}$)，推測此應為較高濃度下，表面單分子層覆蓋率增加較快所導致。而DBP高低濃度的差異明顯大於DEP高低濃度之差異，此現象可藉由動力式之觀點來解釋，由於DBP之 k_{de} 值小於DEP之 k_{de} 值，故在(3.8)式中DBP之 $k_{ad}C_g$ 項將逐漸成為影響黏附係數衰減之主要因子，因此環境中DBP高低濃度對黏附係數所產生之差異較為顯著。由此可推測，具有低 k_{de} 值之有機微污染物，如高分子量DOP($k_{de}\approx 0$)^[5,6]，其環境濃度對黏附係數的影響將更為顯著。

值得注意的是在曝露初期約 10 分鐘左右，DEP 的黏附係數出現大於DBP 的情況，之後隨著時間的增長，DEP 之黏附係數則呈現快速衰減並小於DBP 之黏附係數，故此研究結果顯示，較低分子量之凝結性有機物於曝露初期具有較高之黏附係數。同時亦可與圖 4.23(a)與(b)於相同濃度且短曝露時間下(60min)DEP 表面沈積量高於DBP 表面沈積量之結果可相互印證。

因此時間相依之黏附係數曲線圖將非常適合去描述有機污染物於晶圓表面沈積行為之變化，在短曝露時間下，較低分子量之 oAMCs 對元件之污染威脅，將遠超過較高分子量之 oAMCs。故在微污染的控制上，具有凝結吸附能力之較低分子量有機物質，在短曝露時間下，其應為主要控制對象。

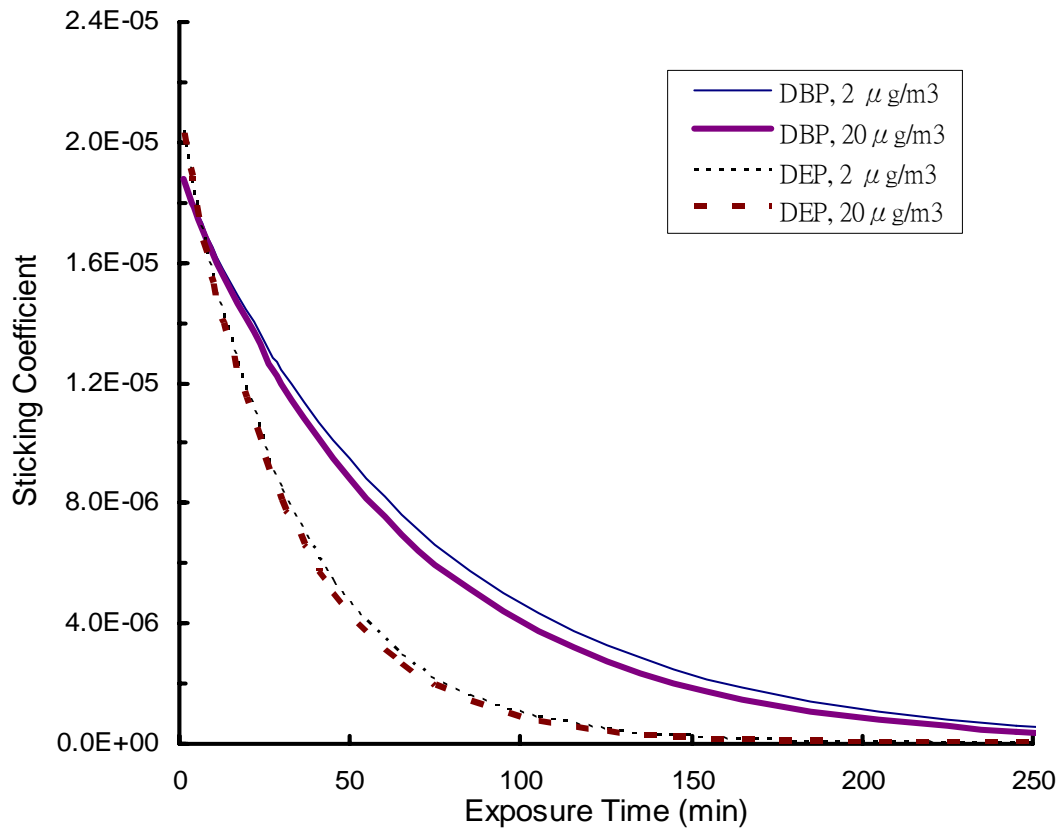


圖 4.26、不同環境濃度下 DEP 與 DBP 物種之黏附係數曲線變化

4.2.6 最大可允許環境濃度與曝露時間之恕限值

在最新 2003 年版之半導體產業國際技術發展藍圖ITRS^[6]中，曾提到若線寬技術於 2005 年達到 80nm時，其晶圓表面製備時(前段製程)必須達到表面有機物/聚合物含量小於 1.4×10^{13} 碳原子 cm^{-2} 之限制，才不致造成元件污染與陷缺，若以重量單位表示時，則限制值必須控制在 0.28 ng cm^{-2} 以下。

為了進一步求得出不同環境濃度下最長可容許之曝露時間，因此本研究利用 4.2.4 節所建立之DEP與DBP吸附沈積模式計算，分別來預測 2005、2008、2013 年各製程技術下，不同環境濃度下最大可曝露時間，結果如圖 4.27 所示。其中吸附沈積模式所使用的參數，DEP為 $C_{s,max}=57.9 \text{ ng cm}^{-2}$ 、 $k_{ad}=0.0913 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 與 $k_{de}=0.03 \text{ min}^{-1}$ ，而DBP則為 $C_{s,max}=59.6 \text{ ng cm}^{-2}$ 、 $k_{ad}=0.0719 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 與 $k_{de}=0.014 \text{ min}^{-1}$ 。

由圖 4.27(a)可明顯發現，DEP於環境濃度大於 $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，其於該環境下之曝露時間將以不超過 20 分鐘為限，否則表面沈積量將超過恕限值。而當環境濃度持續下降時，最大可允許之曝露時間將可延長。由於DEP能在短時間之內即達到吸附平衡，故當環境濃度約為 $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ，即使再長的曝露時間，皆可符合各年度之恕限值要求，其表面沈積量因已達到吸附平衡而停止繼續增加。

圖 4.27(b)則為DBP各環境濃度與最大可允許之曝露時間關係圖，其關係圖與DEP物種相似，但其在較長曝露時間下，關係曲線仍持續有下降的跡象，故其環境濃度的限制必須更低才能符合要求。以曝露時間為 4 小時為例，DBP之環境濃度則必須控制在 $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下，才能符合各年度表面恕限值要求。由以上結果顯示，較高沸點或較高分子量之凝結性oAMCs污染物，其在較長曝露時間下，所需環境濃度的控制將更為嚴苛。

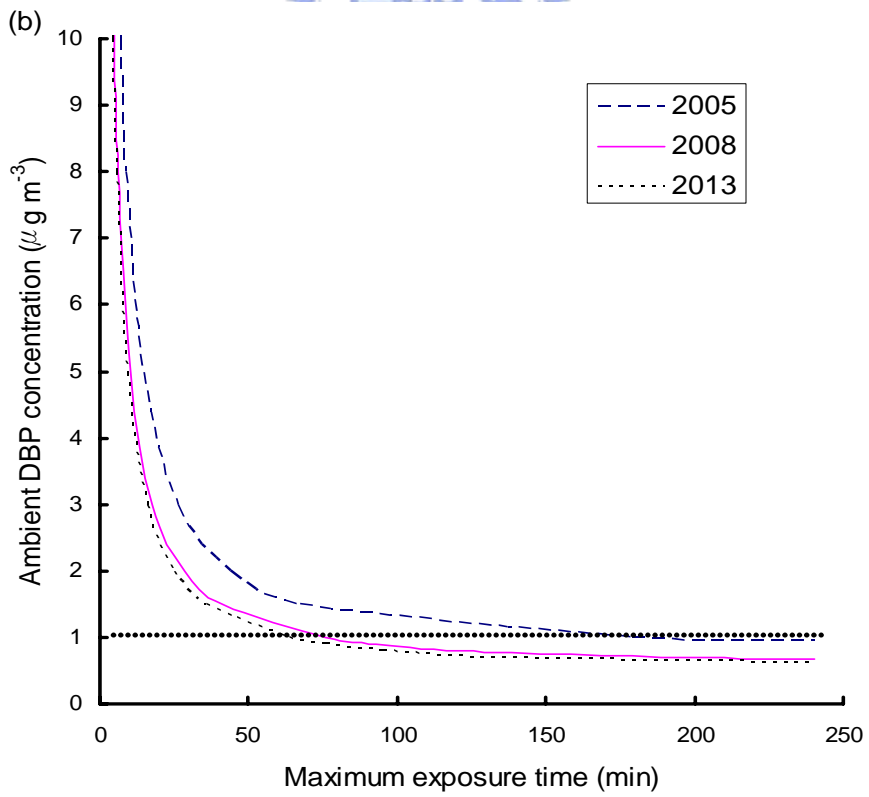
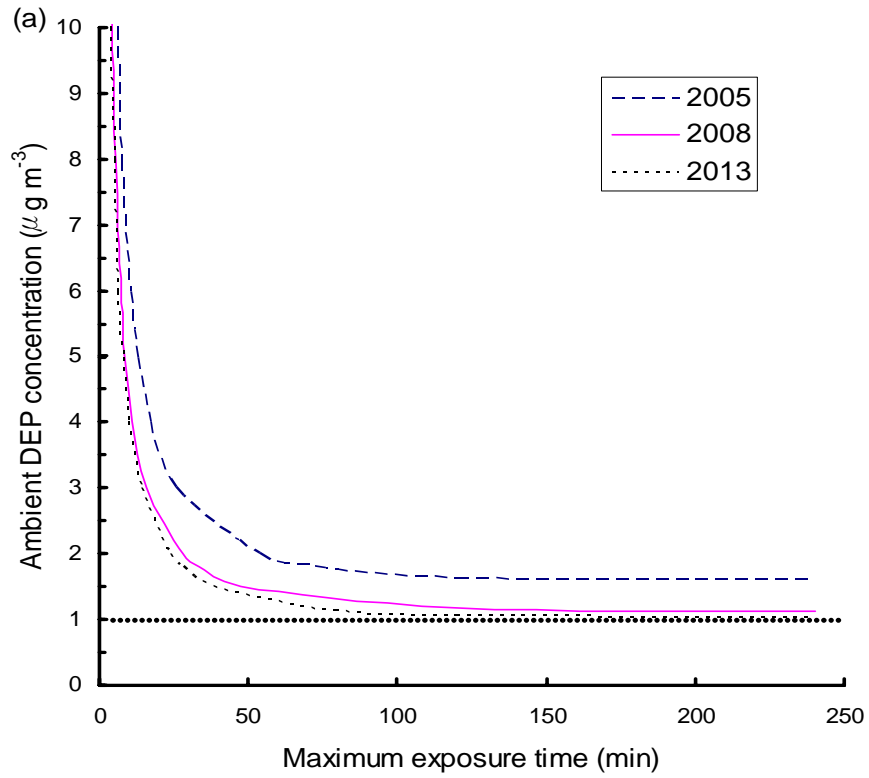


圖 4.27、(a)DEP (b)DBP 於不同環境濃度下允許最大曝露時間之恕限值

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究已完成兩大主題之研究，第一部分為 oAMCs 之微量分析技術，其包含半揮發性高沸點有機物之定量分析、實廠環境中有機污染物監測、晶圓表面污染物分析技術、材質釋氣成分調查。第二部分則為微環境晶圓曝露實驗，藉由單物種凝結性 oAMCs(DEP、DBP)之濃度控制，來模擬於晶圓表面上之沈積吸附行為，以求得表面沈積量與各參數(環境濃度、曝露時間、晶圓表面特性)之關係，並利用吸附動力模式來預測環境中可允許濃度或最大曝露時間之恕限值，以輔助 oAMCs 之控制並達到提升製程良率之目的。茲將研究成果整理成以下結論：

5.1.1.凝結性 oAMCs 之微量分析技術

1. 晶圓表面之斑點沈積物約略可分成三大類，分別為有機性、無機性、有機/無機混合型之斑點物質，其中有機性之型態皆比無機或混合性微粒為小，並以有機/無機混合型之元素組成成分之微粒居多，微粒形成原因推測是由有機性氣體先行於晶圓表面發生吸附沈積而形成「初期斑點物質」(成核作用)，之後環境中無機性離子或分子再凝聚或成長於「初期斑點」上，逐漸形成一較大顆之污染微粒。
2. 利用微粒計數器(CPC)同步對潔淨室內之微粒濃度進行監測，結果發現於等級為class 1 潔淨室內，其環境中微粒之平均濃度約為 0.06 ± 0.02 顆/cm³ ($>0.01\mu\text{m}$)。因此本研究推測晶圓上之微污染斑點物質並非由潔淨室內之微粒沈積至晶圓表面上，而是經由環境中之分子污染物空降至晶圓表面累積成長而形成。
3. 本研究改良開發之注射汽化裝置，經由添加玻璃棉與加熱帶修改後，其準確度優於以注射針直接注入之方式製備標準吸附管，而稀釋溶劑選擇甲醇(methanol)或正己烷(*n*-hexane)，對檢量線的製作影響不大。汽化溫

度會影響分析準確度，溫度太高會造成高分子有機物裂解而損失，因此標準吸附管製備時之最佳汽化溫度，DEP與DBP分別設定於 310 °C與 345 °C來進行，而注射汽化裝置之最佳載流流速與收集時間則分別為 200 ml min⁻¹與 5 min。

4. 利用ATD-GC/MS分析可縮短採樣時間與前處理之程序，本研究之DEP與DBP方法偵測極限分別可達到 3ng與 4ng，若環境中的採樣體積為 0.1m³時，則偵測極限約可達 0.05 μg m⁻³；而在六吋(150-mm)晶圓上，其表面沈積密度之偵測極限則可達 0.03 ng cm⁻²。
5. 實廠 NDL 黃光區顯影機台(developer)之污染較其他機台相對為高，其中含有三甲基庚烷、異丁基苯、乙基苯、二甲苯、三甲苯、甲基乙基苯等有機物質，其多數為使用於微影製程中光阻劑、顯影劑、去光阻劑之有機溶劑成分。
6. 半導體實廠環境中，DBP濃度值為 0.12μg m⁻³，而在晶圓儲存盒內部DBP濃度為 0.45μg m⁻³，其值約為廠內潔淨室濃度的四倍，因此儲存盒材質中應具有DBP塑化劑成分，若晶圓置放於儲存盒中，24 小時晶圓表面時，其DBP污染沈積密度為 0.67ng cm⁻²，此值已超過ITRS針對 90 奈米製程時晶圓製備之表面污染 0.32ng cm⁻²之恕限值。因此晶圓若置放於此密閉儲存盒內超過 24 小時，表面潔淨程度將無法符合要求，並在後續製程中產生缺陷，故儲存盒內之氣體淨化或材質替代，將可改善晶圓於儲存盒內污染情形。
7. 由三種O-ring (Kalrez®、Viton®、Silicone)之釋氣分析結果可知，DOP 污染物在三種O-rings上皆會產生釋氣，推測其為彈性材質中必備之添加物質成分，其釋氣量隨著不同材質而有所差異，其中以silicone矽膠材質之墊圈釋氣量最大，DBP與環氧矽化合物(siloxanes, D3-D8)則出現在 silicone and Viton®材質中，而Kalrez®材質中則無。因此Kalrez®材質 O-ring很適合使用於高溫且需氣密之製程中，而本研究之晶圓熱脫附分析匣內中，亦選擇Kalrez®材質當做密封墊圈。

8. 潔淨室建材中氣密壓條之主要釋氣成分為 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester ($C_{16}H_{22}O_4$)與DBP (dibutyl phthalate)之塑化劑成分。而矽膠墊片(Silicon)與接縫密封劑之釋氣成分則以環氧矽化合物(siloxane, D4~D7)，低沸點物質 Butanoic acid, 3-oxo-, methyl ester (M.W.=144)為主，故矽膠材質或接縫密封劑為潔淨室內環氧矽化合物之主要污染來源。
9. 同一熱塑性橡膠 EPDM 釋氣成分會隨著裁切表面的新舊而有所變化，較低沸點之有機物質，隨著時間的增長，其釋氣量有明顯降低之趨勢，而高沸點有機物質則維持一定的釋氣量，顯示材質於長時間的使用之下，高沸點有機物將成為主要釋氣成分。其釋氣主要成分為 DBP、3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl、1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester 與 Tetradecane，分別為塑化劑成分與有機烷類成分。低釋氣特性之密封材，如 PTFE 材質其有機物釋氣量相當低，故 PTFE 密封材質很適合使用於需要高潔淨等級的環境或系統中，例如半導體潔淨室內或化學濾網測試系統等。



5.1.2.微環境晶圓曝露實驗

1. 當DEP環境濃度為 $20 \pm 5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，在 240 分鐘曝露時間內，表面沈積密度值約為 $1.5\sim 2.5 \text{ ng cm}^{-2}$ ；而當環境濃度為 $90 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$ 時，表面沈積密度在 180 分鐘內達為 $7\sim 9 \text{ ng cm}^{-2}$ 時。當環境濃度持續提高大於 $100 \mu\text{g m}^{-3}$ 時，表面沈積密度則徘徊在 12 ng cm^{-2} 左右，故晶圓表面存在一單分子飽和層，而當接近最大飽和吸附量時，表面沈積密度將不易往上增加。
2. 在相同曝露時間(240 分鐘)下兩種晶圓表面(SiO_2 與 Si_3N_4)之DEP沈積密度隨著環境濃度增加($50\sim 90 \mu\text{g m}^{-3}$)而增加，而氧化矽膜(SiO_2)晶圓表面之吸附能力明顯大於在氮化矽膜(Si_3N_4)晶圓表面，顯示污染物沈積量除了與污染環境濃度、曝露時間有關之外，亦與晶圓表面薄膜材質有所關聯。
3. 較低沸點DEP物質，由於在短曝露時間(60 分鐘)內，吸附曲線可快速達到平衡狀態，故在曝露時間 60 至 240 分鐘與環境濃度 $25 \mu\text{g m}^{-3}$ 曝露條件下，DEP之表面沈積密度值只與環境濃度大小有關，與曝露時間的長短無關。而DBP物種之表面沈積密度則與環境濃度大小和曝露時間的長短皆有關係。
4. 較高沸點有機物質(DBP)具有較大之表面吸附能力(潛勢)，故在長時間曝露條件下(240 分鐘)，DBP 物種之表面沈積密度值高於 DEP；而在短時間曝露下，由於 DBP 之初期吸附速率或達到表面沈積吸附平衡較為緩慢，因此短時間(60 分鐘)曝露時，DBP 表面沈積密度呈現低於 DEP 表面沈積密度之狀況。
5. 吸附動力模式中之吸附速率常數(k_{ad})明顯受最大飽和吸附量($C_{s,max}$)變化而影響，脫附速率常數雖也受最大飽和吸附量影響，但其影響程度較為緩和，尤其在 $C_{s,max}$ 約為 20 ng cm^{-2} 之後，脫附速率常數幾乎不受影響，隨著 $C_{s,max}$ 由 10 變化到 60 ng cm^{-2} ，DEP之 k_{ad} 值由 $0.51 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 快速下降到 $0.09 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、 k_{de} 值則由 0.022 緩升至 0.03 min^{-1} ；而DBP之

k_{ad} 值由 $0.40 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 快速下降到 $0.07 \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ，但 k_{de} 值則由 0.008 緩升至 0.014 min^{-1} 。值得注意的是不管最大飽和吸附量的數值為何，DEP之吸/脫附速率常數皆大於DBP之吸/脫附速率常數。

6. 在黏附係數計算方面，DEP與DBP於 1 小時平均黏附係數分別為 $(9.8 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ 與 $(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-5}$ ，而 4 小時之平均則為 $(3.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 與 $(5.7 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ ，因此黏附係數會隨著曝露時間增長而慢慢減小，故其為時間相依之函數而非一固定常數。
7. 在曝露初期 10 分鐘，DEP 之黏附係數大於 DBP 之黏附係數，之後隨著時間的增長，DEP 之黏附係數呈現快速衰減並小於 DBP 之黏附係數，故較低分子量之凝結性有機物於曝露初期具有高黏附係數，因此對元件之污染威脅，將遠超過較高分子量之凝結性有機物。
8. 當DEP或DBP之環境濃度值大於 $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ，則該環境下之最大容忍曝露時間不可超過 20 分鐘，否則表面沈積量將超過恕限值，而當環境濃度較低時，其最大容忍曝露時間將可延長。由於DEP在短時間之內可達到吸附平衡，故當環境濃度約為 $1 \mu\text{g m}^{-3}$ ，即使再長的曝露時間，皆可符合各年度之恕限值要求。而DBP為了符合各年度表面污染限制要求，其環境濃度則必須控制在 $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下。因此由以上結果顯示，較高沸點或較高分子量之凝結性oAMCs污染物，其在長曝露時間下，所需環境濃度的控制將更為嚴苛。

5.2 建議

由於半導體潔淨室內氣態污染物之污染來源相當廣泛、濃度頗低且組成成分相當複雜，除了凝結性有機污染物外，環境中其他酸性、鹼性、有機磷、硼等氣態污染物亦會同時對元件造成污染或缺陷，並隨著製程技術的演進，晶圓表面污染之敏感度將更加顯著，因此未來仍需要更多 AMCs 相關議題之研究，來協助國內半導體產業解決 AMCs 問題以提升元件製程良率。以下為本研究之建議：

1. 未來 AMC_s 之相關研究應與國內半導體廠商進行合作研究，由於微量精密分析儀器通常價格昂貴，藉由半導體廠商的經費支援，將使分析結果更具可靠性，並可直接針對廠內發生 AMC_s 問題，深入研究探討，其成果將更具有產業價值。
2. 在有機性氣體微量分析技術的研究開發上，應注意背景值干擾或污染吸附質交錯污染，由於 ATD-GC/MS 無法進行即時監測之功能，故未來仍需發展一套可即時監測有機污染物之系統，同時偵測環境濃度或表面污沈積量之即時變化，以探討其關聯性。另外就採樣吸附管方面，未來可嘗試以固相微萃取吸附劑(solid phase micro-extraction, SPME)之技術來進行有機性氣體微量分析探討。
3. 針對微環境晶圓曝露模擬實驗，未來可增加其他污染物種之曝露模擬，或增加更多不同環境濃度範圍來模擬，同時在不同表面吸附探討上，亦可增加非晶矽(amorphous Si)、單晶矽(mono-Si)、多晶矽(poly-Si)三種晶圓表面，以比較三者間污染物吸附行為之差異。
4. 除單一污染物種之曝露模擬，另外可進行多項污染物吸附競爭模擬，並考量在有流場下，其對有機污染物之吸附沈積變化。
5. 在批次無流場之晶圓曝露實驗中，由於環境中污染物之濃度值可能會因吸附於艙體壁面上而造成部份濃度損失，因此未來可設計一連續供氣之方式來進行晶圓曝露實驗。
6. 對於有機氣態分子污染物控制技術，未來應著重於材質釋氣成分調查，並尋找適合之材質替代，以有效控制污染來源。而另一項技術重點即是化學濾網或吸附劑之開發，此控制技術亦是目前最快且最為有效降低氣態分子污染物之控制方法，因此如何透過濾網材質結構與吸附劑型態的改良，來獲得一高效率化學濾網，將是未來可進行之研究重點。

第六章 參考文獻

- 1 Kitajima, H. and Shiramizu, Y. (1997). Requirements for Contamination Control in the Gigabit Era. *IEEE Trans. Semicond. Manufac.*, 10(2), 267-272.
- 2 大西謙之,和田陽,黃寶川(1999). 半導體廠超級潔淨室的化學污染和“PURATEX”化學空氣過濾器之介紹. *電子月刊*, 5(9), 164-168.
- 3 Shimazaki, A., Sakurai, H., Nishiki, K. and Nadahara, S. (2001). Controlling Ru Airborne Contamination in Cleanroom. *IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, 333-336.
- 4 Tamaoki, M., Nishiki, K., Shimazaki, A., Sasaki, Y. and Yanagi, S. (1995). The Effect of Airborne Contaminants in the Cleanroom for ULSI Manufacturing Process. *IEEE/SEMI Adv. Semicond. Manufac. Conf.*, 322-326.
- 5 Habuka, H., Shimada, M. and Okuyama, K. (2000). Rate Theory of Multicomponent Adsorption of Organic Species on Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.*, 147(6), 2319-2323.
- 6 Habuka, H., Shimada, M. and Okuyama, K. (2001). Adsorption and Desorption Rate of Multicomponent Organic Species on Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.*, 148(7), G365-369.
- 7 Ishiwari, S., Kato, H. and Habuka, H. (2001). Development of Evaluation Method for Organic Contamination of Silicon Wafer Surfaces. *J. Electrochem. Soc.*, 148(11), G644-648.
- 8 Habuka, H., Ishiwari, S., Kato, H., Shimada, M. and Okuyama, K. (2003). Airborne Organic Contamination Behavior on Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.*, 150(2), G148-154.
- 9 Licciardello, A., Puglisi, O. and Pignataro, S. (1986). Effect of Organic Contaminants on the Oxidation Kinetics of Silicon at Room Temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 41-43.
- 10 Muller, A.J., Psota-Kelty, L.A., Krautter, H.W. and Sinclair, J.D. (1994). Volatile Cleanroom Contaminants: Sources and Detection. *Solid State Technology*, 37(9), 61-72.
- 11 U.S. Environmental Protection Agency. (1997). Aerometric Information Retrieval System (AIRS) Database, Research Triangle Park, N.C.
- 12 Lue, S.J., Wu, T., Hsu, H. and Huang, C. (1998). Application of Ion Chromatography to the Semiconductor Industry. I. Measurement of Acidic

-
- Airborne Contaminants in Cleanroom. *J. Chromatography A*, 804(1-2), 273-278.
- 13 Lue, S.J. and Huang, C. (1999). Application of Ion Chromatography to the Semiconductor Industry. II. Measurement of Basic Airborne Contaminants in Cleanroom. *J. Chromatography A*, 850(1-2), 283-287.
 - 14 Mori, E.J., Dowdy, J.D. and Shive L.W. (1992). Correlating Organophosphorus Contamination on Wafer Surfaces with HEPA-Filter Installation. *Microcontamination*, November, 35-37.
 - 15 Lebens, J.A., McColgin, W.C. and Russell, J.B. (1996). Unintentional Doping of Wafers Due to Organophosphates in the Clean Room Ambient. *J. Electrochem. Soc.*, 143(9), 2906-2909.
 - 16 MacDonald, S.A., Hinsberg, W.D., Wendt, H.R., Clecak, N.J., Willson, C.G. and Snyder, C.D. (1993). Airborne Contamination of a Chemically Amplified Resist. 1. Identification of Problem. *Chem. Mater.*, 5(3), 348-356.
 - 17 Hinsberg, W.D., MacDonald, S.A., Clecak, N.J., and Snyder, C.D. (1994). Airborne Contamination of a Chemically Amplified Resist. 2. Effect of Polymer Film Properties on Contamination Rate. *Chem. Mater.*, 6(4), 481-488.
 - 18 Barzaghi, S., Pilenga, A., Vergani, G., Guadagnuolo, S. (2001). Purged Gas Purification for Contamination Control of DUV Stepper Lenses. *Solid State Technology*. 44(9), 99-104.
 - 19 葉銘鵬, 吳榮泰, 余榮彬 (2000). 以氣相層析質譜法偵測半導體作業環境空氣中有害物. *勞工安全衛生研究季刊*, 8(2), 159-174.
 - 20 Inoue, C., Mizuno, N., Ogura, S., Hanayama Y., Hattori, S., Endo, K., Yasutake, K., Morita, M. and Mori, Y. (2001). Time Variations of Organic Compound Concentrations in a Newly Constructed Cleanroom. *Journal of the Inst. Environ. Sci. & Technol.*, 44(2), 23-9.
 - 21 Takeda, K., Nonaka, T., Sakamoto, Y., Taira T., Hirono, K., Fujimoto, T., Suwa, N. and Otsuka, K. (1998). Evaluation of Organic Contamination in Cleanroom and Deposition onto Wafer Surface. *Proc. of 44th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 556-561.
 - 22 Tanishima, M. and Abe, N. (1998). Organic Contamination on Silicon Wafer Surfaces in Processing Environments. *Proceedings of the Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing. Electrochem. Soc.*, 513-520.

-
- 23 Hou, D., Sun, P., Adams, M., Hedges, T. and Govan, S. (1998). Comparative Outgassing Studies on Existing 300mm Wafer Shipping Boxes and Pods. *Proc. of 44th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 419-428.
 - 24 Park, H.M., Kim, Y.M., Cheong, C.S., Ryu, J.C., Lee, D.W. and Lee, K.B. (2002). Origin of Trace Organic Contaminants Adsorbed on the Surface of Silicon Wafers in a Manufacturing Line. *Anal. Sci.*, 18, 477-479.
 - 25 Hayashi, T., Kusakabe, U., Yanagisawa, Y. and Kamata, T. (1998). Influence of Wafer Backside Organic Contamination on GOI, *Proceedings of Ion Implantation Technology*, 1, 502-505.
 - 26 Kinhead, D.A. (1995). Forecast of Airborne Molecular Contamination Limits for 0.25 Micron High Performance Logic Process, Technology Transfer Report 95052812A-TR, SEMATECH, May 31.
 - 27 Kishkovich, O. P. (1999). Conducting Real-Time Monitoring of Airborne Molecular Contamination in DUV Lithography Areas. *MICRO*, June. It is accessible via internet: www.micromagazine.com
 - 28 Kinhead, D.A. and Goodwin, W. (2000) Modeling and Controlling the Effects of Base Contamination in DUV Lithography Resists. *MICRO*, Oct. It is accessible via internet: www.micromagazine.com
 - 29 Kasi S.R., Liehr M., Thiry P.A., Dallaporta H. and Offenburg M. (1991). Hydrocarbon Reaction with HF-cleaned Si(100) and Effects on Metal-oxide Semiconductor Device Quality. *Appl. Phys. Lett.*, 59(1), 108-110.
 - 30 Kasi S.R. and Liehr M. (1992). Preoxidation Si Cleaning and its Impact on Metal-oxide Semiconductor Characteristics. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(4), 795-801.
 - 31 SEMI Standard F21-95 (1996). Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments. SEMI, Mountain View, CA, USA.
 - 32 SEMI Standard F21-1102 (2002). Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments. SEMI, Mountain View, CA, USA.
 - 33 International Organization for Standardization, (2004). Cleanrooms and Associated Controlled Environments - part 8: Classification of Airborne Molecular Contamination. Draft International Standard ISO/DIS 14644-8.
 - 34 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), (2003), SIA. It is accessible via internet: <http://public.itrs.net>.

-
- 35 Sugimoto, F., Okamura, S., Inokuma, T., Kurata, Y. and Hasegawa, S. (2000). Influence of Organic Contamination on Silicon Dioxide Integrity. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 9, 2497-2502.
- 36 Saito, M. (1995). Evaluation and Control Method of Organic Contamination on Wafer Surfaces, *IEEE/UCS/SEMI International Symposium on*, 171-174.
- 37 Saga, K. and Hattori, T. (1996). Identification and Removal of Trace Organic Contamination on Silicon Wafers Stored in Plastic Boxes, *J. Electrochem. Soc.*, 143(10), 3279-3284.
- 38 Saga K and Hattori T. (1997). Influence of Silicon-wafer Loading Ambients in an Oxidation Furnace on the Gate Oxide Degradation due to Organic Contamination. *Applied Physics Letters*, 71(25), 3670-3672.
- 39 Sugimoto, F. and Okamura, S. (1999). Adsorption Behavior of Organic Contaminants on a Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.*, 146(7), 2725-2729.
- 40 Goodman, G.G., Lindley, P.M. and McCaig, L.A. (2001). Monitoring of Cleanroom Airborne Molecular Contamination by Time-of-Flight SIMS. *Semicond. Fabtech*, 13th ed., 131-137.
- 41 Saga, K. and Hattori, T. (1997). Acceleration of Organic Contaminant Adsorption onto Silicon Surface in the Presence of Residual. *J. Electrochem. Soc.*, 144(9), L250-252.
- 42 Rana, N.B., Raghu P. and Shadman, F. (2002). Kinetics and Mechanism of Carbon Incorporation in Ultrathin Silicon-based Dielectric Films. *J. Electrochem. Soc.*, 145(5), F35-42.
- 43 Rana, N.B. and Shadman, F. (2003). Effect of Interfacial and Bulk Organic Contamination on the Quality of Thin Silicon Oxide, *IEEE Transac. Semicond. Manuf.*, 16(1), 76-81.
- 44 Kagi, N., Fujii, S. and Yuasa, K. (1998). Evaluation of Organic Contaminants on Si Wafer Surfaces in Controlled Environment. *Proc. of 44th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 569-574.
- 45 Zhu, S.-B. (1997). Molecular Contamination on Silicon Wafers: A Theoretical Study. *IEEE/SEMI Adv. Semicond. Manufact. Conf.*, 175-179.
- 46 Zhu, S.-B. (1998). Theoretical Study of Molecular Contamination on Silicon Wafers: Interactions between Molecular Contaminants and the Silicon Surface, *J. Inst. Environ. Sci. Technol.*, 41(4), 30-35.

-
- 47 Zhu, S.-B. (1998). Theoretical Study of Molecular Contamination on Silicon Wafers: Kinetics. *J. Inst. Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 36-43.
- 48 Smith, D.L. (1995). *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, Inc., New York.
- 49 Otake, T., Yoshinaga, J. and Yanagisawa, Y. (2001). Analysis of Organic Esters of Plasticizer in Indoor Air by GC-MS and GC-FPD. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3099-3102.
- 50 Toda, H., Sako, K., Yagome, Y. and Nakamura, T. (2004). Simultaneous Determination of Phosphate Esters and Phthalate Esters in Clean Room Air and Indoor Air by Gas Chromatography - Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 519, 213-218.
- 51 ASTM F1982-99. Standard Test Methods for Analyzing Organic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces by Thermal Desorption Gas Chromatography. American Society for Testing and Materials International, ASTM. It is accessible via internet: <http://www.astm.org/>.
- 52 Uritsky, Y., Rana, V., Ghanayem, S. and Shum, W. (1994). Using an Advanced Particle Analysis System for Process Improvement. *Microcontamination*, 12(5), 25-29.
- 53 Liou, B.W., and Lee, C.L. (1999). Applications of Total Reflection X-Ray Fluorescence to Analysis of VLSI Micro Contamination. *IEEE Trans. Semicond. Manufac.*, 12(2), 266-268.
- 54 Witte, H.De, Gendt, S.De, Douglas, M., Conard, T., Kenis, K., Mertens, P.W., Vandervorst, W. and Gijbels, R. (2000). Evaluation of Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry for Metal Contamination Monitoring on Si Wafer Surfaces. *J. Electrochem. Soc.* 147(5), 1915-1919.
- 55 Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) by Static Headspace GC/MS, IDEMA standards, Document No. M8-98, 1-7.
- 56 General Outgas Test Procedure by Dynamic Headspace Analysis, IDEMA standards, Document No. M11-99, 1-6.
- 57 SEMI E46-0301. Test Method for the Determination of Organic Contamination from Minienvironments Using Ion Mobility Spectrometry (IMS).
- 58 SEMI E108-0301. Test Method for the Assessment of Outgassing Organic Contamination from Minienvironments Using GC/MS.
- 59 ASTM E595. Total Mass Loss, Collected Volatile Condensable Material

from Outgassing in a Vacuum Environment. It is accessible via internet: <http://www.astm.org/>.

- 60 ASTM F1227-89. Standard Test Method for Total Mass Loss of Materials and Condensation of Outgassed Volatiles on Microelectronics - Related Substrates.
- 61 ASTM E1559-93. Standard Test Method for Contamination Outgassing Characteristic of Spacecraft Materials. American Society for Testing and Materials International, ASTM.
- 62 ASTM D5116-90. Small Scale Emission Chamber for Indoor Material Testing Very Volatile Compound. American Society for Testing and Materials International, ASTM.
- 63 ASTM D6670-01. Standard Practice for Full-Scale Chamber Determination of Volatile Organic Emissions from Indoor Materials / Products.
- 64 IEST WG-CC 031. This is an Outgassing Committee. Method for Characterizing Outgassed Organic Compounds from Cleanroom Materials and Components.
- 65 Takeda, K., Mochizuki, A., Nonaka, T., Matsumoto, I., Fujimoto, T. and Nakhara, T. (2000). Evaluation of Outgassing Compounds from Cleanroom Construction Materials. *Proc. of 44th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 71-77.
- 66 Camenzind, M. and Kumar, A. (1997). Organic Outgassing from Cleanroom Materials Including HEPA/ULPA Filter Components Standardized Testing Proposal. *Proc. of 43th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 211-226.
- 67 Camenzind, M., Kumar, A. and Ahmed, L. (1998). A Case Study of Organophosphate Contamination in a Semiconductor Cleanroom: Assessment of Analytical Methods. *Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, 265-279.
- 68 Tamura, H., Fujii, S., Yuasa, K. and Kagi, N. (1998). Evaluation of VOC Emission from Cleanroom Materials Using New Chamber Test Method. *Proc. of 44th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences and Technology*, 385-390.
- 69 Fujii, M., Shinohara, N., Lim, A., Otake, T., Kumagai, K. and Yanagisawa, Y.A. (2003). Study on Emission of Phthalate Esters from Plastic Materials Using a Passive Flux Sampler. *Atmopheric Environment*, 37, 5495-5504.
- 70 Frickinger, J., Burler, J., Zielonka, G., Pfitzner, L., Ryssel, H., Hollemann, S.

-
- and Schneider, H. (2000). Reducing Airborne Molecular Contamination by Efficient Purging of FOUPs for 300-mm Wafers - The Influence of Materials Properties. *IEEE Transac. Semicond. Manufac.*, 13(4), 427-433.
- 71 Niebeling T. (2000). Evaluation Methodology for 300 mm Wafer Carrier Performance. *Solid State Technology*, 43(9), 133-136.
- 72 Frickinger, J., Bugler, J., Zielonka, G., Ryssel, H., Dudenhausen, H.-M., Fritzsche, M., Shopbell, M. (2001). FOUP Cleaning - FOSB Transportation a Challenge for Manufacturing on 300 mm Wafers. *IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference*, 491-494.
- 73 Hu, S.C. and Wu, T.M. (2003). Experimental Studies of Airflow and Particle Characteristics of a 300mm FOUP/LPU Minienvironment System, *IEEE Trans. Semicond. Manufac.*, 16(4), 660-667.
- 74 Yeh, C.F., Hsiao, C.W., Lin, S.J., Hsieh, C.M., Kusumi, T., Aomi, H., Kaneko, H., Dai, B.T. and Tsai, M.S. (2004). The Removal of Airborne Molecular Contamination in Cleanroom Using PTFE and Chemical Filters. *IEEE Trans. Semicond. Manufac.*, 17(2), 214-220.
- 75 Sakata, S., Takahashi, H. and Sato, K. (2000), Air-cleaning Filter, Method of Producing the Same, and High-level Cleaning Device, US Patent, Number-6,146,451.
- 76 大塚一彦(1996)，潔淨室用空氣過濾器之性能與最新趨勢，*中國冷凍空調雜誌*，六月號，107-113.
- 77 Wakamatsu, H., Matsuki, M., Tanaka, N., Iwanaga, Y. and Murata, K. (2001). New Chemical Removing and Air Cooling Technology for Clean Room Recirculation Air Using Chilled Pure Water Showering Method. *IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference*, 485-488.
- 78 Danel, A., Rochat, N., Olivier, M., Roche, A. and Tardif, F. (2000). Dry Cleaning of Organic Contamination on Silicon Wafers Using Rapid Optical Surface Treatment. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 76-77, 59-62.
- 79 Danel, A., Tsai, C.-L., Shanmugasundaram, K., Tardif, F., Kamieniecki, E. and Ruzyllo, J. (2003). Cleaning of Si Surfaces by Lamp Illumination. *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 92, 195-198.
- 80 Tsai, C.-L., Roman, P., Wu, C.-T., Pantano, C., Berry, J., Kamieniecki, E. and Ruzyllo, J. (2003). Control of Organic Contamination of Silicon Surfaces Using White Light Illumination in Ambient Air. *J. Electrochem.*

Soc., v 150(1), January, pG39-44.

- 81 NIEA R811.21C-鄰苯二甲酸酯類檢測方法-氣相層析儀/電子捕捉偵測器法，行政院環保署環境檢驗所網站：<http://www.niea.gov.tw>
- 82 NIEA M731.00C半揮發性有機物檢測方法－毛細管柱氣相層析質譜儀法，行政院環保署環境檢驗所網站：<http://www.niea.gov.tw>
- 83 NIEA R812.21C--多環芳香族碳氫化合物檢測方法－氣相層析法，行政院環保署環境檢驗所網站：<http://www.niea.gov.tw>
- 84 Hinckley, D.A., Bidleman, T.F. and Foreman, W.T. (1990). Determination of Vapor Pressures for Non-Polar and Semi-Polar Organic Compounds from Gas Chromatographic Retention Data. *J. Chem. Eng. Data*, 35(3) 232-237.
- 85 Donovan, S.F. (1996), New Method for Estimating Vapor Pressure by the Use of Gas Chromatography. *J. Chromatography A*, 749, 123-129.
- 86 Compendium Method TO-17, Determination of Volatile Organic compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tube. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, 2nd ed., Center for environment Research Information Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, U.S.EPA: Cincinnati, 1997.
- 87 NIEA PA-101~107 環境檢驗室品質管制指引文件，環保署環檢所行政院環保署環境檢驗所網站：<http://www.niea.gov.tw>
- 88 Edward J.T. (1970). Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *Journal of Chemical Education*, 47(4), 261-270.
- 89 Veillerot, M., Danel, A., Cetre, S. and Tardif, F. (2003). Deposition Kinetic of Airborne Organic Contamination on Wafers Measured by TD-GC/MS. *Mater. Sci Eng. B*, 102, 385-389.
- 90 Bai, H.L., Kang, Y. H. and Liu, C. (2002). Dimensional and Elemental Analysis of Particulate Contaminations on Silicon Wafers. *Aerosol and Air Quality Research*, 2(1), 53-60.
- 91 Kang, Y. H, Den, W., Bai, H.L. and Ko, F. H. (2005). Direct Quantitative Analysis of Phthalate Esters as Micro-Contaminants in Cleanroom Air and Wafer Surfaces by ATD/GC-MS. *J. Chromatography A*, 1070, 137-145.
- 92 Takahagi, T., Shingubara, S., Sakaue, H., Hoshino, K. and Yashima, H. (1996). Study on Adsorption Behavior of Organic Contaminations on Silicon Surface by Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Jpn. J. Appl. Phys.*,

35(7A), L818-821.

- 93 Organic Outgas Analysis in 2003 AMCs guideline, Gas-Liquidz / BALAZS™ analytical services, <http://www.niea.gov.tw/>.
- 94 Wakabayashi, Y., Saito, M., Hayashi, T., Wakayama, Y. and Kobayashi, S. (1996). *Extended Abstracts of IEE Japan*, 55, Sendai, Japan sited from *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2319-2323, (2000)
- 95 Takahashi, H., Sato, K., Sakata, S., Okada, T. (1998). Evaluation of Organic Contamination on Substrate Surface Using Surface Resistance Meter. in *Proceedings of 16th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 231-232. [in Japanese]
- 96 Sakamoto, Y., Takeda, K., Nonaka, T., Taira, T., Fujimoto, T., Suwa, N. and Otsuka, K. (2000). Behavior of Organic Contaminants onto Surfaces of Different Substrates Exposed in Cleanrooms. in *Proceedings of 18th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, p.15-18. [in Japanese] sited from *J. Electrochem. Soc.*, 148(7), G365-369, 2001.
- 97 Kang Y. H, Den W., Bai H.L., and Ko F.-H., 2005. Deposition Characteristics of Airborne Phthalate Esters on Wafer Surfaces in Cleanroom Environment. *Journal of Institute of Environmental Sciences and Technology*, 48(1), 21-32.
- 98 Kang Y. H, Bai H.L., Den W., 2005. Short Time Deposition Kinetics of DEP and DBP on Silicon Wafer Surface. (submitted to *Industrial & Engineering Chemistry Research*)
- 99 Sasajima, R., Takami, E., Nakamura, N., Miya, H. (2002). Organic Compounds Adsorbed on Si Wafer in the Clean Room Atmosphere. in *Proceedings of 19th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 10-12. [in Japanese]
- 100 Sakamoto, Y., Takeda, K., Taira, T., Nonaka, T., Hirono, K., Fujimoto, T., Suwa, N. and Otsuka, K. (1998). Behavior of Organic Contaminants in Cleanroom Air and on Silicon Wafer Surface. in *Proceedings of 16th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, 215-218. [in Japanese]