

濕式清潔法概要:

最常使用之晶圓表面清潔步驟為濕式化學法(wet chemistry)，在 1980 年代亦曾有以乾式清潔法取代濕式清潔法之論點，同時亦有一些相關的嘗試性研究，然而時至今日仍未有完整之乾式清潔法被研發成功得以完全取代濕式清潔法。目前，濕式清潔法依然是最主要的晶圓清潔方法。晶圓清洗之簡介:

在超大型積體電路 (ULSI)製程中，晶圓洗淨之技術及潔淨度(Cleanliness)，是影響晶圓製程良率(Yield)、元件品質(Quality)及可靠度(Reliability)，最重要的因素之一，當製程技術日益精進，元件(Devices)之積集度更是大為的提高，要製作如此精密複雜的產品，是需要非常潔淨的晶圓表面來製作。因此，要如何清洗晶圓，以期超潔淨度之需求，是目前 ULSI 製程中，非常重要的步驟之一，而在成長熱氧化物之前的清洗步驟是製成中所有清潔步驟最具關鍵與重要的一環，因為之後所成長極薄之閘集氧化層品質與晶圓表面潔淨度有關。

晶圓清洗之目的:

晶圓清洗的目的，是以整個批次或單一晶圓，藉由化學品的浸泡或噴灑來去除髒污，並用超純水來洗濯雜質，主要是清除晶片表面所有的污染物，如微塵粒(Particle)、有機物(Organic)、無機物、金屬離子(Metal -Ions)等雜質。其中在 ULSI 製程中，閘極氧化層(Gate Oxide)的厚度，已大幅下降，因此尚要考量洗淨後，晶圓表面的微粗糙度(Micro-roughness)，及俱生氧化物(Native Oxide)之清除，以達到半導體元件(Device)超薄閘極氧化層(Ultra-Thin Gate Oxide)的電性參數及特性(Electrical Parameters and Characteristics)，並達到元件的品質及可靠度。

下頁表列即晶圓濕式清潔法所使用之典型化學藥品與其所相對應所去除之污染物。

污染物	名稱	化學溶液的混合種類 (所有潔淨完後用 DI 水沖洗)	化學式
微粒	Piranha(SPM)	硫酸/過氧化氫/DI 水	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O
	SC-1(APM)	氫氧化氫/過氧化氫/DI 水	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O
有機物	SC-1(APM)	氫氧化氫/過氧化氫/DI 水	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O
金屬 (非銅)	SC-2(HPM)	氯化氫/過氧化氫/DI 水	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O
	Piranha(SPM)	硫酸/過氧化氫/DI 水	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O

	DHF	氫氟酸/水溶液(不能移除銅)	HF/H2O
原生 氧化物	DHF	氫氟酸/水溶液 (不能移除銅)	HF/H2O
	BHF	稀釋之氫氟酸	NH4F/HF/H2O

污染物對半導體元件電性的影響

1. 塵粒 (Particle)

在元件的製作過程中，塵粒主要的問題是對光罩 (mask) 的影響。在每一製程成相之前，有塵粒附著在晶圓上時，會造成局部區域無法依原先的設計至做出元件，而造成所謂的圖形缺陷(pattern defect)。

當塵粒存於 MOSFET 的絕緣氧化層中時，會造成元件的耐壓性不佳而影響元件長期的可靠度。另較圖形尺寸更小的塵粒亦有可能使得成長的金屬膜均勻度不佳。當塵粒含有金屬成份時，在熱處理後，更會擴散到晶圓中，對元件的電性造成不良的影響。

2. 金屬不純物

一般而言，所謂的金屬不純物是指金屬離子、金屬原子、金屬分子等大小的不純物，其存在會造成元件電性直接的劣化。包括接合漏電流(leakage current)、閘極絕緣膜耐壓不佳、平帶(Flat Band)電壓偏移..等。

3. 化學污染物

一般化學污染物可分為酸、鹼、凝集性有機物、摻雜等四種。

(1) 無機物：

包括 H2SO4/H2O2 清洗溶液清洗後，殘留在晶圓表面的成份與無塵室中或製程中的 NH3 反應，在晶圓表面形成塵粒或霧狀物、Cl 會與 NH3 反應生成氯化氫 (NH4Cl) 亦會造成不良的影響 ..等。

(2) 有機物：

當晶圓上受有機物污染時，會造成接觸電阻增加、閘極氧化膜之耐壓下降。

4. 俱生氧化層 (Native Oxide)

會造成元件特性上的接觸電阻增加。

5. 微粗糙度(Mirrorroughness)

粗糙度愈大時，會造成閘極氧化膜的耐壓性不良、穿隧時的載子遷移率劣化。

RCA 清潔法

目前工業界所採行之標準濕式清潔步驟稱為 RCA 清潔法(RCA Clean)，係於 1960 年代由 RCA 公司之 Kern 及 Puotinen 所發展。RCA 濕式清潔法使用於兩種不同化學配方溶液，也就是標準清潔液 1(SC-1)及標準清潔液 2(SC-2)。

標準清潔液 1(standard clean 1)為 NH4OH/H2O2/H2O

比例為：1:1:5 至 1:2:7

清潔溫度為：75~85°C

清潔時間為：10~20 分鐘。

標準清潔液 2 (standard clean 2) 為 HCl/H₂O₂/H₂O

比例為： 1:1:6 至 1:2:8

清潔溫度為：75~85°C

清潔時間為：10~20 分鐘。

晶圓濕式蝕刻之簡介

在積體電路(Integrated Circuits)的製造過程中，常需要在晶圓上做出極微細尺寸之圖形(Pattern)。而這些微細圖形最要的形成方式，就是蝕刻(Etching)技術。將微影(Lithography)技術所產生的光阻圖形，轉印到光阻底下的材質上，用以形成整個積體電路應有的複雜架構，因此蝕刻技術與微影技術統稱之圖案轉印技術。

所謂的蝕刻技術，包括了將所有材質整面均勻的移除，或是有圖案的選擇性部分去除之技術。濕式蝕刻是最早被使用的蝕刻技術。它是利用薄膜與特定溶液間所進行的化學反應，來去除未被光阻覆蓋的薄膜。

濕式蝕刻優點：

對底層具有良好的選擇性，對元件不存在有遭致電漿破壞之風險、使用設備簡單，且產量速度(Throughput)快。

濕式蝕刻缺點：

濕式蝕刻是利用化學反應來進行薄膜的去除。因此當積體電路的元件尺寸愈做愈小時，由於化學反應沒有方向性，所以會有側向蝕刻的情形，而產生底切(Undercut)的現象，導致元件線寬失真；因而使其不適用於特徵尺寸小於 3 μ m 之圖形。

晶圓濕式蝕刻之原理

濕式蝕刻的化學反應是屬於液相(溶液)與固相(薄膜)的反應，當濕式蝕刻進行動作時，首先，溶液裡的反應物將利用擴散效應(Diffusion)，來通過一層厚度相當薄的邊界層(Boundary Layer)，以到達蝕刻薄膜的表面。然後，這些反應物將與薄膜表面的分子產生化學反應，並生成各種生成物。

這些位於薄膜表面的生成物，也將利用擴散效應而通過邊界層到溶液裡，而後隨著溶液被排出。在濕式蝕刻裡，反應物包括了薄膜。蝕刻是利用溶液與薄膜經反應所產生的氣態或是液態的生成物來執行薄膜分子進行移除。

下頁表列為一般濕式蝕刻的參數控制說明

參數	解說	控制之困難度
濃度	溶液之濃度(如：用於蝕刻氧化物之 NH ₄ F:HF 的比例)	因為化學浴濃度持續在改變故大部分參數均難以控制。
時間	晶圓浸沒在濕式化學溶液的 時間。	相當容易控制

溫度	化學溶液的溫度。	相當容易控制
老化	溶液的老化。	適切的控制具適中的困難
作業次數	經過一定作業次數後，溶液必須予以更換，以減少微粒及確保溶液強度。	相當容易控制

HF(氫氟酸)

其化學反應式為： $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$

H_2SiF_6 可溶於水，因此 HF 溶液能蝕刻二氧化矽

SC-1 溶液

標準清潔液 1 為鹼性溶液，可去除微塵粒與有機物。藉由微粒之氧化過程或是靜電排斥效應，以將微粒移除。主要的反應機制為： H_2O_2 為強氧化劑，能將微粒與晶圓表面氧化，此形成於微粒上之氧化層促使微粒剝離（破壞微粒吸附於晶片表面之附著力），進一步使微粒剝蝕、分解於 NH_4OH (氨水) 溶液中。晶圓表面上經氧化後所形成之氧化層，可避免微粒再接觸晶圓表面。此外 SC-1 溶液，亦可藉由靜電排斥將微粒移除。溶液中之 NH_4OH 釋放 (OH^-) 並輕微蝕刻晶圓表面，造成晶圓表面微粗糙，此 OH^- 離子造成晶圓表面與為微粒帶負電，因兩者同帶負電，故微粒由晶圓表面排除。

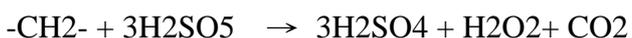
SC-2 溶液

標準清潔液 2 為酸性溶液，可將金屬物移除，欲使金屬物與些有機物由晶圓表面移除，則溶液需具備高氧化能力與低 PH 值。強烈之氧化作用，使金屬離子化且溶解於酸性溶液，現在使用之清潔溶液，可以吸引金屬與有機污染物之電子並將其氧化，離子化金屬溶解於溶液，而有機物雜質則分解於溶液。

H_2SO_4 (硫酸)

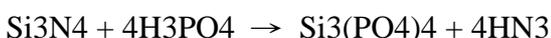
這種清洗是光阻經臭氧電漿去灰後，再經硫酸清洗。因光阻主要的成份是碳氫氧有機物，當硫酸 (H_2SO_4) 和過氧化氫 (H_2O_2) 混合後，即產生「卡羅酸」(Caro's Acid- H_2SO_4); 光阻去除時，卡羅酸即分解形成自由基和光阻產生化學作用，而將光阻去除。

有機光阻的去除其化學反應式：



H_3PO_4 (磷酸)

氮化矽蝕刻其化學反應式為：



磷酸矽 $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ 和氮 (NH_3) 這兩種副產品均可溶於水。在 LOCOS 製程的場區氧化層成長後，這個製程至今仍在絕緣形成的製程中被採用來剝除氮化矽。

B.O.E. 7:1(NH₄F:HF)

其化學反應式為：



H₂SiF₆ 可溶於水，因此 HF 溶液能蝕刻二氧化矽

其適用於有光阻圖形之二氧化矽蝕刻，因其溶液內含 NH₄F 用以當化學緩衝劑用。所謂的化學緩衝劑就是當少量的強酸或強鹼被加入時，其可抑制 PH 值被改變的一種溶液。以氟化銨來緩衝氫氟酸，該被緩衝的氫氟酸能提供一個可減緩且穩定蝕刻又絲毫不侵蝕光阻而可良好控制之蝕刻溶液。