



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I518757 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：099120641

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/30 (2006.01)*

(30)優先權：2009/06/24 美國 12/491,213

(71)申請人：蘭姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)
美國

(72)發明人：米凱俐茜可 卡翠那 MIKHAYLICHENKO, KATRINA (RU)

(74)代理人：許峻榮

(56)參考文獻：

US 2008/0045016A1

US 2009/0151752A1

US 2009/0156008A1

審查人員：陳建丞

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：7 共 31 頁

(54)名稱

清理材料及使用該清理材料的清理設備

CLEANING MATERIAL AND CLEANING APPARATUS USING THE SAME

(57)摘要

自半導體基板表面移除污染物之系統、方法和設備包含清理材料之施加。此清理材料包含清理溶液和分散於清理溶液中之複數個微米尺寸之乾聚乙醇醇顆粒。清理溶液為由長高分子鏈製成與展現特殊黏彈性之單相高分子化合物。複數個微米尺寸之乾聚乙醇醇顆粒吸收清理溶液中之液體並變得均勻懸浮在清理材料中。懸浮之聚乙醇醇顆粒與在半導體基板表面上之至少部份污染物產生交互作用，以從基板表面釋出和移除污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中並且與清理材料一起被移除，留下大體上清潔之基板表面。

A system, method and an apparatus to remove contaminants from a semiconductor substrate surface includes application of a cleaning material. The cleaning material includes a cleaning solution and a plurality of micron-sized dry polyvinyl alcohol particles dispersed in the cleaning solution. The cleaning solution is a single phase polymeric compound that is made of long polymeric chains and exhibits distinct viscoelastic properties. The plurality of micron-sized dry polyvinyl alcohol particles absorb the liquid in the cleaning solution and become uniformly suspended within the cleaning material. The suspended polyvinyl alcohol particles interact with at least some of contaminants on the semiconductor substrate surface to release and remove the contaminants from the substrate surface. The released contaminants are entrapped within the cleaning material and removed with the cleaning material leaving behind a substantially clean substrate surface.

指定代表圖：

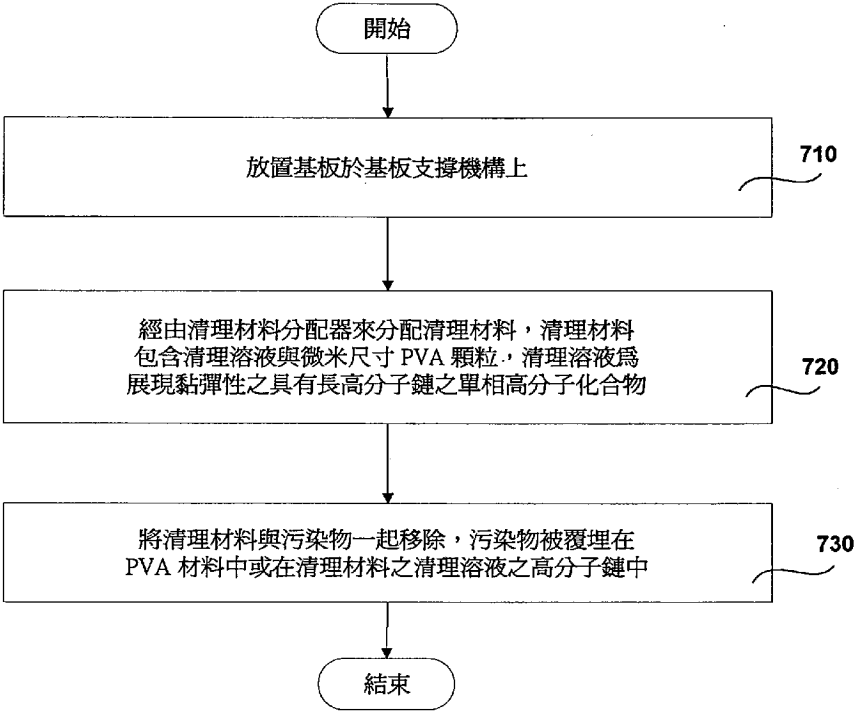


圖 7

符號簡單說明：

710 . . . 放置基板於
基板支撐機構上

720 . . . 經由清理材
料分配器來分配清理
材料，清理材料包含
清理溶液與微米尺寸
PVA 顆粒，清理溶液
為展現黏彈性之具有
長高分子鏈之單相高
分子化合物

730 . . . 將清理材料
與污染物一起移除，
污染物被覆埋在 PVA
材料中或在清理材料
之清理溶液之高分子
鏈中

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係基本上關於半導體基板處理，特別是關於使用特用化學品配方以提供有效之無損害顆粒移除清理的系統和方法。

【先前技術】

經由不同的製造操作可獲得半導體裝置。在不同的製造操作期間，基板被暴露在含有用於製造操作中之任何材料或化學品之各種污染物中。用於不同的製造操作(例如蝕刻、沉積等等)中之化學品留下微粒或高分子殘餘污染物在形成於基板表面上之半導體裝置上與周圍。顆粒污染物之尺寸同於或大於被製造於基板表面上之裝置和特徵部之關鍵尺寸的級次(order)。由於半導體裝置尺寸變得越來越小，從基板表面移除顆粒而不對形成於其上之裝置造成損害變得越來越困難。

在一些實施例中，使用機械性能量以從基板表面移除污染物。然而，施加機械性能量會造成半導體裝置崩塌為眾所周知。使用特用化學品配方之新穎半導體基板處理概念已知被用以從基板表面清除污染物而對半導體裝置造成最小之損害。關於特用化學品配方，顆粒移除效率(PRE)取決於如何塗佈化學品配方以及從基板表面移除化學品配方。特用化學品配方的選擇強烈取決於基板種類以及需要移除之顆粒種類。使用特殊製劑之典型 PRE 值為約 90% 的等級。雖然這是高 PRE 值，但吾人應當了解剩餘 10% 的污染物在清理操作之後被遺留在基板上。這 10% 的顆粒污染物可導致顯著的產率下降，因此，必須在隨後的處理操作之前將其移除。

前述之 PRE 值反映在理想清理環境中之最佳結果。事實上，PRE 值可比上述之估計值低許多(如 40-50% 般低)，導致數千之污染物殘留於基板表面上而可能造成顯著的產率損失。

鑑於上述情況，需要更加有效之清理技術以從基板表面移除污染物同時保持半導體裝置之結構完整性。本發明之實施例係在此背景下產生的。

【發明內容】

廣泛來說，藉由提供用以自基板表面移除污染物而不會對形成於基板表面上之裝置特徵部造成機械性損害之改善的基板清理技術，本發明之實施例可符合上述所需。基板清理技術利用含有分散於清理溶液中之乾 PVA 顆粒的清理材料。在浸潤於清理溶液中之後，PVA 顆粒吸收水分且 PVA 材料得到水解。當塗佈清理材料於基板表面時，PVA 顆粒與污染物互相作用且施加額外剪力(其充當槓桿以破壞污染物與基板表面間之聯結)。清理溶液之長鏈高分子與 PVA 顆粒覆埋釋出之污染物。將覆埋之污染物與清理材料一起從基板表面移除，留下大體上清潔之基板表面。PVA 顆粒為小的微米尺寸顆粒，其充當可溫和地作用以從基板表面釋出污染物之柔軟微型刷。PVA 顆粒的柔軟海綿狀性質可溫和地作用以移除污染物而不影響鄰近的特徵部和裝置。顆粒的微米級尺寸使得清理材料能夠伸進緊密形成之特徵部間的區域中，且移除污染物以得到大體上清潔之基板表面。

吾人應當明白，可以許多方式來實行本發明，包含材料(或溶液)、方法、處理、設備、或系統。本發明之數個實施例被敘述如下。

在一個實施例中，提供一種用以從半導體基板表面移除污染物之清理材料。清理材料包含清理溶液與分散於清理溶液中之複數個微米級尺寸乾聚乙烯醇(PVA)顆粒。清理溶液展現特殊之黏彈性。清理溶液為由長高分子鏈製成之單相高分子化合物。複數個微米尺寸乾聚乙烯醇顆粒吸收清理溶液中之液體並變得均勻懸浮在清理材料中。懸浮之 PVA 顆粒與在半導體基板表面上之至少部份污染物互相作用，以從基板表面釋出和移除污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中。

在另一實施例中，提供一種用以從半導體基板表面清理污染物之設備。此設備包含用以沿著平面接收、支撐和傳送半導體基板之基板支撐機構。此設備亦包含用以塗佈清理材料以從基板表面清理污染物之清理材料分配器。清理材料包含清理溶液與分散於清理溶液中之複數個微米級尺寸聚乙烯醇(PVA)顆粒。清理溶液為展現特殊黏彈性之帶有長高分子鏈之單相高分子化合物。乾PVA顆粒吸收清理溶液中之液體並變得均勻懸浮在清理材料中。懸浮之PVA顆粒與至少部份污染物互相作用以從基板表面釋出污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中，留下大體上清潔之基板表面。

在又一實施例中，提供一種用以從半導體基板表面移除污染物之方法。此方法包含放置半導體基板於清理設備中。分配清理材料以從基板表面清理污染物。清理材料包含清理溶液與分散於清理溶液中之複數個微米級尺寸乾聚乙烯醇(PVA)顆粒。清理溶液為展現黏彈性之帶有長高分子鏈之單相高分子化合物。乾PVA顆粒吸收來自清理溶液之液體並變得均勻懸浮在清理材料中。複數個PVA顆粒與在半導體基板表面上之至少部份污染物互相作用，以從基板表面釋出污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中。

本發明之其它態樣與優點由以下之詳細敘述連同隨附之圖式，透過本發明之原則的實施例加以說明，當可加明白。

【實施方式】

以下將敘述數個用以於清理操作期間，無損害而有效地自基板表面移除污染物與增加顆粒移除效率之實施例。然而，熟悉本技藝者應當很容易了解，本發明可在不具有部份或全部所述特定細節下加以實施。在其他例子中，習知處理操作未作詳細描述以免多餘地混淆本發明。

自基板表面有效移除污染物可幫助維持形成於基板表面上之特徵部以及產生之半導體裝置的功能性。對較小之技術節點要不造成機械性損害的移除顆粒變得越來越困難。在本發明之一實施

例中，使用增強清理材料來清理基板表面。清理材料包含由帶有長高分子鏈之高分子化合物製成之清理溶液。清理溶液展現特殊之黏彈性。分散複數個微米尺寸乾 PVA 顆粒於清理溶液中以形成清理材料。PVA 顆粒吸收來自清理溶液之液體並且均勻地懸浮在清理溶液中。當塗佈清理材料至基板表面時，PVA 顆粒會與污染物互相作用，以從基板表面釋出污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中並與清理材料一起被移除，留下大體上清潔之基板表面。

習知基板清理設備和方法包含利用機械力以從基板表面移除微粒之刷子和墊子。對於有含窄線寬與高深寬比之裝置結構的先進技術，由刷子和墊子施加之機械力可損害裝置結構。此外，粗糙的刷子和墊子亦可造成基板表面上之刮痕。利用空蝕氣泡(cavitation bubbles)和聲波流(acoustic streaming)來清理基板之清理技術，例如超高頻音波(megasonic)清理和超音波(ultrasonic)清理，亦可損害脆弱的結構。使用噴射器和噴霧器之清理技術可造成薄膜侵蝕以及損害脆弱的結構。部份清理材料含有磨擦固體在清理材料中以幫助清理。對於有微細特徵部之先進技術，在清理材料中之磨擦固體可導致對裝置結構之損害。

PVA 顆粒的小尺寸使得清理材料能夠從基板表面和特徵部移除污染物顆粒而不會對特徵部和基板表面造成機械性損害。再者，PVA 顆粒吸收清理溶液中之液體並且均勻懸浮在清理溶液的高分子鏈中。PVA 顆粒表現得像是用以施加額外能量至基板表面的柔軟微型刷，且作用以破壞污染物和基板表面之間的聯結，藉此釋出污染物而不損害形成於附近之特徵部。釋出之污染物被覆埋在清理溶液之長高分子鏈中或在 PVA 顆粒中。覆埋的污染物與清理材料一起被移除。PVA 顆粒提供了與由清理溶液展現之顆粒移除正常機制平行作用之額外的顆粒移除機制，藉此增強在基板表面的顆粒移除效率。

圖 1 說明用以自基板表面移除污染物之清理材料 100 的實體圖。清理材料 100 包含清理溶液 110 和複數個微米級尺寸的 PVA

顆粒 120。清理溶液由展現特殊黏彈性之帶有長高分子鏈之高分子化合物所製成。在一個實施例中，清理溶液為單相化合物。清理溶液之長高分子鏈提供了捕捉和覆埋污染物與 PVA 顆粒之特殊能力。關於可用於清理溶液中之高分子化合物的種類的細節，可參照美國專利申請案第 12/131,654 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Materials for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」；美國專利申請案第 12/131,660 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Materials for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」；美國專利申請案第 12/131,667 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Apparatus for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」；美國專利申請案第 12/165,577 號，其申請於 2008 年 6 月 30 日，名稱為「Single Substrate Processing Head for Particle Removal Using Low Viscosity Fluid」；以及，美國專利申請案第 12/267,345 號，其申請於 2008 年 11 月 7 日，名稱為「Composition of a Cleaning Material for Particle Removal」。這些相關申請案之個別揭露內容係以參考文獻之方式合併於此而適於所有用途。

複數個微米尺寸的乾 PVA 顆粒被分散在清理溶液中。PVA 顆粒為海綿狀性質且包含複數個孔洞 140。PVA 顆粒由彈性常數(K)所限定，這使得 PVA 顆粒能夠在清理操作期間提供彈性。因此，PVA 顆粒能夠在被強加於材料上時形變，但在 PVA 顆粒從材料上離開時回復原狀。PVA 顆粒的尺寸由 PVA 顆粒的性質和成分所限定。在一個實施例中，PVA 顆粒的尺寸為 PVA 顆粒內之對應孔洞之尺寸的級次 (order)。當 PVA 顆粒分散在清理溶液中時，PVA 顆粒吸收清理溶液的液體，尺寸脹大，並且變得覆埋在清理溶液之長高分子鏈的侷限範圍中。

清理溶液的黏性與在乾 PVA 顆粒中混合前相較明顯地不同，且高於去離子水(DIW)的黏性。這是因為當加入 PVA 顆粒於 DIW 或展現相似於 DIW 黏性之化學品中時，PVA 顆粒會吸收水分並且只沉降在容器底部，在此 PVA 顆粒會團聚和群集在一起。在本發

明中，用以懸浮 PVA 顆粒之清理溶液的高黏性可防止 PVA 顆粒沉降。

產生之清理材料包含均勻懸浮的 PVA 顆粒，如圖 1 所示。清理溶液提供經由其使 PVA 顆粒被帶往靠近基板表面上之污染物處之介質，使得 PVA 顆粒可與污染物互相作用而從基板表面釋出污染物。

在一個實施例中，藉由以約 0.1% 至約 20% 之重量百分比混合微米尺寸之乾 PVA 顆粒於高分子清理溶液中來製備清理材料。在另一實施例中，乾 PVA 顆粒對高分子之重量百分比為介於約 1% 至約 5% 之間。在一個實施例中，乾 PVA 顆粒的尺寸在約 20 微米至約 200 微米的範圍中。在另一實施例中，乾 PVA 顆粒的尺寸在約 1 微米至約 200 微米的範圍中。當 PVA 顆粒懸浮在清理溶液中時，它們會吸收水分並增加尺寸。

利用力量來塗佈清理材料。此力量可與將清理材料分配於整個基板表面有關。在一個實施例中，使用先進機械式清理(AMC)技術以塗佈清理材料於基板表面。利用 AMC 技術以清理基板之例示設備的細節，可見於美國專利申請案第 12/165,577 號，其申請於 2008 年 6 月 30 日，名稱為「Single Substrate Processing Head for Particle Removal Using Low Viscosity Fluid」，其全文內容係以參考文獻之方式合併於此。在此實施例中，可用足夠的力量來分配清理材料，以便將清理材料均勻地塗佈於整個基板表面上。此力量可包括由於基板對應於清理材料塗佈的相對運動所產生的力量，此力量使 PVA 顆粒接近基板表面上之污染物。PVA 顆粒充當槓桿並且施加額外的剪力於污染物上，以幫助從表面上釋出污染物。當 PVA 顆粒作為污染物上之微型刷子而實質上釋出污染物時，PVA 顆粒的柔軟海綿狀性質防止了對附近特徵部和裝置的損害。

圖 2A 至 2C 說明在本發明之一個實施例中，用於自基板表面移除污染物之機制。如圖 2A 所示，使用清理材料分配器(圖中未示)將帶有分散於清理溶液 110 中之 PVA 顆粒 120 的清理材料塗覆在基板 10 表面之一部份。基板 10 表面包含複數個特徵部和裝置(圖

中未示)，以及複數個污染物 130，此污染物在用以形成特徵部和裝置之一個以上的製造操作期間，已沉積在特徵部/裝置之頂端表面上與特徵部之間。清理材料分配器藉由將清理材料推向表面以造成 PVA 顆粒與在表面上之不想要的顆粒互相作用的力量(例如向下力)來分配清理材料。除了施加力量，其它力量，例如基板 10 關於清理材料分配器的相對運動，可作用在清理材料上。這些力量伴隨著黏彈性使得清理材料能夠與至少部份的污染物互相作用，以從基板表面釋出、困住和移除污染物。

除了負責展現顆粒移除效率之清理溶液的黏彈性，懸浮於清理溶液 110 中之 PVA 顆粒 120 亦有助於污染物 130 之移除。圖 2B 和 2C 說明 PVA 顆粒 120 在自基板表面移除污染物 130 中的角色。如前所述，乾微米尺寸 PVA 顆粒 120 利用來自清理溶液 110 之液體而水解並且脹大尺寸。水解且脹大之 PVA 顆粒 120 在清理溶液 110 之長高分子鏈中維持懸浮，而產生均勻黏性清理材料。圖 2B 和 2C 展示 PVA 顆粒 120 和污染物 130 之放大圖，以更加了解 PVA 顆粒 120 在污染物移除處理中之角色。使用能夠讓 PVA 顆粒 120 接近污染物 130 之剪力來塗佈清理材料。當 PVA 顆粒 120 接近污染物 130 時，與 PVA 顆粒 120 相關之彈性常數使得 PVA 顆粒 120 能夠順應污染物 130 的形狀，如圖 2B 所示。接著，PVA 顆粒 120 充當施加額外剪力至污染物 130 之槓桿，並且幫助從基板表面釋放出污染物。一但釋出後，污染物 130 會被困在清理材料的高分子鏈中。

在本發明之一個實施例中，PVA 顆粒 120 之海綿狀性質能夠捕捉釋出之污染物 130。在捕捉釋出之污染物 130 後，與 PVA 顆粒 120 相關之彈性常數使得形變之 PVA 顆粒 120 能夠回復原狀，如圖 2C 所示。清理材料之施加力量與由基板 10 表面提供之相對力量幫助將污染物 130 與清理材料一起從基板 10 表面移除，留下大體上清潔之基板表面。圖 2A 至 2C 說明其中單一 PVA 顆粒與單一污染物產生交互作用之一例示實施例。應注意到單一 PVA 顆粒亦可與複數個污染物互相作用，而實質上從基板表面移除污染物。

圖 3 說明本發明之另一實施例，其中清理溶液 110 之長高分子鏈有助於污染物 130 之覆埋。應注意到圖 3 並未依比例描繪。圖 3 用以說明在捕捉從基板表面釋出之污染物中使用的覆埋機制。再者，圖 3 所示之高分子鏈係用以展示於清理處理期間之 PVA 顆粒 120 和污染物 130 的覆埋作用，而非代表任何特定之化合物。實際的高分子化合物可為具有相似覆埋概念之更加簡化或更加複雜之模型。如圖 3 所示，當加入 PVA 顆粒 120 至清理溶液中時，PVA 顆粒吸收來自清理溶液 110 的液體、脹大、並且被困在清理溶液 110 之高分子鏈中。當清理材料與 PVA 顆粒 120 一起被塗佈至基板表面時，施加的剪力使得 PVA 顆粒 120 能夠與污染物 130 互相作用。部份污染物 130 藉由與清理溶液 110 的互相作用而釋出。至少部份留下的剩餘污染物 130 藉由與 PVA 顆粒 120 的交互作用被移除。PVA 顆粒 120 充當提供額外力量之柔軟微型刷。PVA 顆粒 120 充當槓桿並且利用此額外力量來作用於從基板表面釋出部份剩餘污染物 130。部份釋出之污染物 130 被覆埋在高分子鏈中，而部份在 PVA 顆粒中(然後被覆埋在高分子鏈中)，如圖 3 所示。然後將污染物 130 與清理材料一起從基板表面移除。

可使用任何一種習知之用以清理基板表面的設備來供應清理材料至基板表面。在一個實施例中，使用近接頭以分配清理材料至基板 10 表面。圖 4 為依據本發明之一實施例，說明用以清理基板 10 之此類近接頭設備 200。設備 200 包含用以分配清理材料於基板 10 之表面 15 上的分配器頭 204a (為近接頭之形式)。分配器頭 204a 包含用以輸送清理材料到基板表面之進入口。配置進入口尺寸為能夠方便清理材料施加之尺寸。在一個實施例中，進入口尺寸為介於約 0.875mm 至約 1mm 之間。分配器頭 204a 與供應清理材料至基板表面之清理材料儲存器 231 連接。在一個實施例中，將分配器頭 204a 靠近基板 10 之表面 15。使用近接頭之用以清理基板的例示設備的細節可見於美國專利申請案第 12/165,577 號，其申請於 2008 年 6 月 30 日，名稱為「Single Substrate Processing Head for Particle Removal Using Low Viscosity Fluid」，其全文係以

參考文獻之方式合併於此。

為確保充分利用清理溶液之黏彈性，以提供最大之顆粒移除效率，應以最佳化方式執行將清理溶液沖洗離開基板表面。限制化學清理(C3)頭提供用以從基板表面移除掉清理介質之最有效方式。更多 C3 頭與清理溶液之資訊可參照美國專利申請案第 12/131,654 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Materials for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」；美國專利申請案第 12/131,660 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Methods for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」；美國專利申請案第 12/131,667 號，其申請於 2008 年 6 月 2 日，名稱為「Apparatus for Particle Removal by Single-Phase and Two-Phase Media」，其全文係以參考文獻之方式合併於此。由 C3 頭實現之 DIW 沖洗彎液界面，提供了集中力量在清理溶液上，使得顆粒能夠因液體之黏彈性而被移除離開基板表面。在彎液面上具有兩相流體(液體與氣體)對於達成最高之顆粒移除效率是至為關鍵的。

可選擇地，設備亦可包含用以沖洗和乾燥基板 10 之表面 15 的沖洗和乾燥頭 204b-1。沖洗和乾燥頭 204b-1 與沖洗液體儲存器 232 連接，沖洗液體儲存器 232 提供用以沖洗由分配器頭 204a 分配之清理材料膜所覆蓋之基板表面 15 的沖洗液體。此外，沖洗和乾燥頭 204b-1 與廢棄物儲存器 233 和真空機 234 連接。廢棄物儲存器 233 接收和容納帶有自基板表面 15 移除之污染物的清理材料以及由沖洗和乾燥頭 204b-1 分配之沖洗液體的混合物。

在一個實施例中，使用基板支撐機構(圖中未示)，在分配器頭 204a 和沖洗和乾燥頭 204b-1 下方接收、支撐和傳送基板 10。當基板 10 之表面 15 在分配器頭 204a 下方移動時，先以清理材料處理基板 10 之表面 15。清理材料被分配為薄膜狀，以覆蓋至少一部份之基板表面 15。接著使用由沖洗和乾燥頭 204b-1 分配之沖洗液體來沖洗和乾燥基板表面 15。清理材料之施加力以及有關清理材料施加之基板的相對運動產生了能夠讓 PVA 顆粒與污染物靠近並互

相作用之剪力。清理材料中之 PVA 顆粒充當提供額外能量至基板 10 之表面 15 的柔軟微型刷。PVA 顆粒作為施加額外能量於污染物上之槓桿，並幫助由基板表面 15 釋出污染物。

或者，基板 10 可保持穩定(靜止)而移動分配器頭 204a 和沖洗和乾燥頭 204b-1。如採用可移動基板之實施例所述，藉由移動分配器頭與沖洗和乾燥頭所提供之額外力量可幫助 PVA 顆粒作用在污染物上並且從基板表面釋出污染物。

在一個實施例中，分配器頭 204a 與沖洗和乾燥頭 204b-1 屬於單一系統。在此實施例中，首先在用於分配清理材料之分配器頭 204a 下方，然後在用於分配沖洗液體並將其與清理材料和污染物一起移除之沖洗和乾燥頭 204b-1 下方，使用基板支撐機構來移動基板 10。在另一實施例中，分配器頭 204a 與沖洗和乾燥頭 204b-1 屬於兩個分開的系統。藉由在分配器頭 204a 下方移動基板而在附有分配器頭 204a 之第一系統中，分配清理材料於基板 10 之表面 15 上。然後移動基板至附有沖洗和乾燥設備之第二系統中。在一個實施例中，沖洗和乾燥設備為沖洗和乾燥頭 204b-1。此實施例並未限定於近接頭，但可包含用以分配清理材料和沖洗液體之其它設備。

在一個實施例中，除了用以供應清理材料和沖洗液體至基板頂部表面之分配器頭 204a 與沖洗和乾燥頭 204b-1，可提供額外的分配器頭和/或沖洗和乾燥頭以覆蓋基板 10 之底部表面。圖 4 說明一個如此的實施例。如圖 4 所示，有兩個提供於表面 10 下方之額外的沖洗和乾燥頭 204b-2 和 204b-3，用以清理基板之下側表面。在一個實施例中，兩個下方沖洗和乾燥頭 204b-2 與 204b-3 與相對應之沖洗液體儲存器 232'、廢棄物儲存器 233' 和真空機(泵) 234' 連接，如圖 4 所示。在另一實施例中，各個下方沖洗和乾燥頭 204b-2 與 204b-3 與分開的沖洗液體儲存器、分開的廢棄物儲存器和分開的真空機(泵)連接。在又一實施例中，使用組合式沖洗液體儲存器以供應沖洗液體至基板 10 的上下兩側。同樣地，組合式廢棄物儲存器和組合式真空泵可對基板的上下兩表面提供廢棄物容器和真

空狀態。

如先前技術所熟知，可對各種清理材料分配器 204a、沖洗和乾燥頭 204b-1、204b-2、204b-3 等等之位置提供變化。各種分配器與沖洗和乾燥頭的位置可為互相獨立或可依彼此之位置而定。

圖 5 展示在一供替換之實施例中之清理化學品分配器設備之示意圖。分配器設備 270 具有容納基板支撐組件 272 之容器 271。基板支撐組件 272 具有用以支撐基板 10 之基板支座 273。使用與清理化學品儲存器單元(圖中未示)連接之分配器臂 275 來提供清理化學品至基板 10 表面。分配器臂 275 包含大到足以方便清理材料施加之分配出口。基板支撐組件 272 與旋轉機構 274 連接以轉動被支撐於基板支座 273 上之基板。分配器臂可為能移動至以便塗佈清理材料至基板表面之位置的可移動器臂。施加力量與基板相對運動的結合提供了能量讓 PVA 顆粒與污染物互相作用。由 PVA 顆粒提供之額外剪力充當槓桿以從基板表面釋出污染物。釋出之污染物被捕捉在 PVA 顆粒中，或者是在清理溶液的長高分子鏈中，並且與清理材料一起被移除。懸浮於清理介質中之 PVA 顆粒觸及特徵部頂端上(且有時在特徵部之間)之污染物顆粒，並且充當能成功地作用在污染物上而不損害形成於附近之特徵部/裝置的柔軟微型刷，以便能達成充分的清理。

在一個實施例中，用以供應清理材料之分配器臂亦可用來於清理操作之後供應沖洗液體至基板表面。在此實施例中，分配器臂可包含用來切換清理材料供應與沖洗液體供應之切換機構。在供替換之實施例中，可使用第二分配器臂來供應沖洗液體以從基板表面 15 沖洗和移除清理材料。

以上實施例敘述藉由混合複數個微米尺寸 PVA 顆粒以提供使用高分子清理溶液之增強清理的清理技術。PVA 材料在業界被熟知為清理助劑。習知清理技術使用 PVA 材料於滾筒刷中，使用 PVA 刷之最大缺點為會對特徵部帶來機械性損害。PVA 滾筒清理為接觸式清理方法，於清理處理期間，滾筒接觸半導體基板並且提供壓力於基板。儘管此技術從平面基板上移除顆粒可能非常有效，

施加於特徵部之力量通常會對特徵部帶來機械性損害，因此不可用來清理帶有幾何圖案之基板。在本文實施例中，PVA 顆粒被困在清理溶液之長高分子鏈的侷限範圍中。PVA 顆粒提供作用以克服污染物與基板表面之間聯結力的剪力。本發明的主要優點在於：由於分散在清理材料之清理溶液中之 PVA 顆粒的尺寸且由於施加力量，清理材料可從基板表面移除顆粒而不會有機械性損害。PVA 顆粒成功地發揮作用以從表面釋出污染物。

清理溶液與合適之 PVA 顆粒的選擇是基於污染物種類以及與裝置/特徵部相關之複數個處理參數。藉由分析形成特徵部/裝置之各種製造層可得到處理參數。處理參數限定污染物與各個裝置/特徵部的特性。與各個特徵部/裝置以及污染物相關之部分處理參數包含種類、尺寸、和成分其中一者以上。當以約 0.1% 至約 20% 之重量百分比來分散尺寸為約 0.5 μm 至約 200 μm 之 PVA 顆粒於清理溶液中，並以約 15-1500 ml/min 之流速進行塗佈時，可得到最佳清理。可在室溫下塗佈清理材料以得到最佳清理。

圖 6 展示在本發明之一個實施例中，於清理處理後之顆粒移除效率(PRE)和遺留的污染物數量。藉由於清理溶液中混合約 1% 至約 20% 重量比之 PVA 顆粒來製備清理材料。藉由使用以不同尺寸之氮化矽顆粒所刻意沉積之顆粒監測基板來測量 PRE。使用清潔的矽基板。將氮化矽沉積在此矽基板上。在沉積後量測沉積於基板上之氮化矽顆粒的量。然後先用清理材料清理基板，並且在清理後量測氮化矽顆粒的量。然後利用以下標示之標準方程式計算 PRE。在以清理溶液處理後以及以清理材料(其中係藉由分散 PVA 顆粒於清理溶液中以增強清理溶液)處理後計算對基板之 PRE。藉由下列之方程式(1)計算 PRE：

$$\text{PRE} = (\text{清理前總數} - \text{清理後總數}) / \text{清理前總數} \dots\dots\dots (1)$$

掃描帶有 SiN 顆粒之基板，以測量利用標準和增強清理溶液清理前後之顆粒總數，以便比較增強清理溶液在清理上之功效。如由圖 6 可見，標準清理溶液的 PRE 為約 85.8% 相較於增強清理溶液的 PRE 為約 94%，其清楚顯示增強清理溶液可更加有效地從基板

表面移除污染物。清理材料中之清理溶液的高分子鏈與網狀結構能幫助捕捉和覆埋從基板表面釋出之污染物，藉此防止污染物沉積或再沉積於基板表面上，並且 PVA 顆粒發揮作用以更加有效地清理基板表面上之污染物。

圖 7 為依據本發明之一實施例，展示利用帶有分散於其中之複數個微米尺寸 PVA 顆粒之清理材料來清理基板之處理流程。基板為附有從基板表面突出之特徵部/裝置之圖案化基板。如操作 710 所示，處理開始於將欲清理之基板放置於清理設備中。基板可被放置在用以移動基板穿過清理設備之基板支撐機構上，或者基板可為靜止而伴有相對於基板移動之一個以上的分配器。在操作 720 中，分配清理材料至基板表面上。清理材料包含帶有特殊黏彈性之清理溶液。此外，選擇清理材料使其為帶有長高分子鏈之單相高分子化合物。分散複數個微米尺寸乾 PVA 顆粒於清理溶液中。乾 PVA 顆粒吸收來自清理溶液之液體，脹大並且均勻地懸浮在清理溶液之高分子鏈中。

基板清理方法亦包含施加力量至 PVA 顆粒以將 PVA 顆粒帶往存在於基板上之污染物的鄰近處中，以便在 PVA 顆粒和污染物之間建立交互作用。在一個實施例中，當分配清理材料於基板表面上時，施加力量於 PVA 顆粒上。在另一實施例中，當分配清理材料於基板表面上以及當施加沖洗液體於基板表面上時，施加力量於 PVA 顆粒上。在此實施例中，於沖洗期間施加於基板表面上之力量亦幫助使 PVA 顆粒靠近污染物以建立 PVA 顆粒和污染物之間的互相作用。

在一個實施例中，控制清理材料流過基板之流速，以便增強清理材料的施加力量，使得 PVA 顆粒能夠和污染物產生交互作用。本發明之用以自基板移除污染物的方法可在許多不同的方式下實施，只要有方法施加力量於清理材料之 PVA 顆粒以便讓 PVA 顆粒與欲移除之污染物建立互相作用。

PVA 顆粒充當提供額外力量之柔軟微型刷。額外力量使得 PVA 顆粒能夠充當有助於自基板表面釋出污染物之槓桿。釋出的

污染物被困在PVA顆粒中或清理材料之長高分子鏈中。在操作 730 中，從基板表面快速地移除帶有覆埋之污染物的清理化學品，留下大體上清潔之表面。

在一個實施例中，藉由施加真空狀態移除帶有覆埋之污染物的清理材料。在另一實施例中，分配沖洗液體並從基板表面快速地將其移除。在沖洗液體移除期間，帶有污染物之清理材料亦被快速移除。欲移除之於圖案化基板上之污染物可實質上為與半導體晶圓製程相關之任何種類的表面污染物，其包含但非限定於微粒污染、微量金屬污染、有機污染、光阻碎片、來自晶圓搬運設備之污染、晶圓斜邊污染與晶圓背部微粒污染。

在使用沖洗液體以移除帶有污染物之清理材料的實施例中，仔細地選擇沖洗液體以促進帶有污染物之清理材料的有效移除。在此實施例中，選擇沖洗液體使得選擇之沖洗液體與其輸送方式可搭配用於清理操作之清理材料。用於沖洗操作 730 之沖洗液體可為任何液體，例如 DIW 或其它液體，其促進清理材料的完全移除而不留下任何化學殘餘物於基板表面上。在一個實施例中，沖洗液體係經由限制化學清理(C3)頭施加。然而，仍有不同的方式可將沖洗液體施加在晶圓上，以達成最大之顆粒移除效率。

更多關於基板支撐裝置(例如晶圓載具)之資料可參照美國專利申請案第 11/743,516 號，其名稱為「Hybrid Composite Wafer Carrier for Wet Clean Equipment」，申請於 2007 年 5 月 2 日，並且轉讓給本專利申請案之受讓人，其內容係以參考文獻之方式合併於此。

關於近接頭之額外資料，可參照敘述於美國專利案第 6,616,772 號(公告於 2003 年 9 月 9 日且名稱為「Methods for wafer proximity cleaning and drying」)之例示近接頭。此已轉讓給本專利申請案之受讓人-Lam Research Corporation 之美國專利係以參考文獻之方式合併於此。

關於彎液面的額外資訊，可參照美國專利案第 6,988,327 號，其公告於 2005 年 1 月 24 日且名稱為「METHODS AND SYSTEMS

FOR PROCESSING A SUBSTRATE USING A DYNAMIC LIQUID MENISCUS」；以及美國專利案第 6,988,326 號，其公告於 2005 年 1 月 24 日且名稱為「PHOBIC BARRIER MENISCUS SEPARATION AND CONTAINMENT」。這些已轉讓給本專利申請案之受讓人之美國專利，其全文係以參考文獻之方式合併於此而適於所有用途。

關於頂部與底部之彎液面的額外資訊，可參照敘述於美國專利申請案第 10/330,843 號(其申請於 2002 年 12 月 24 日且名稱為「Meniscus, Vacuum, IPA Vapor, Drying Manifold」)之例示彎液面。此已轉讓給本專利申請案之受讓人-Lam Research Corporation 之美國專利係以參考文獻之方式合併於此。

雖然本發明已就數個實施例加以敘述，吾人應當了解到熟悉本技藝者在閱讀前述之說明與研究隨附圖式後當可明白本發明之各種替換、添加、交換及其均等物。因此，其意指本發明包含所有此等落在本發明之真實精神與範疇中之替換、添加、交換及均等物。在申請專利範圍中，元件和/或步驟並未暗指任何特殊之操作順序，除非其明確地陳述在申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

本發明由參照以上述敘述連同隨附之圖式當可輕易理解。這些圖式不應用以限定本發明於較佳之實施例，而是僅用以說明和理解本發明。相同的參考數字標示相同的結構元件。

圖 1 說明在本發明之一實施例中，用以自基板表面移除污染物之清理材料的簡化實體圖。

圖 2A 說明在本發明之一實施例中，當塗佈清理材料於基板表面時，清理材料的簡化實體圖。

圖 2B 為依據本發明之一實施例，說明與基板表面上之污染物接觸之 PVA 顆粒的放大圖。

圖 2C 說明在本發明之一實施例中，被困在 PVA 顆粒中之污染物的放大圖。

圖 3 說明在本發明之一實施例中，用以自基板表面移除污染物之清理溶液之簡單高分子鏈。

圖 4 為依據本發明之一實施例，說明用以自基板表面清理污染物之設備的示意圖。

圖 5 說明在本發明之一實施例中，用以自基板表面清理污染物之設備之供替換之實施例。

圖 6 說明在本發明之一實施例中，使用標準清理材料與增強清理材料之顆粒移除效率(PRE)。

圖 7 為依據本發明之一實施例，說明用於塗佈增強清理材料至基板表面之操作的流程圖。

【主要元件符號說明】

- 10 基板
- 15 表面
- 100 清理材料
- 110 清理溶液
- 120 PVA 顆粒
- 130 污染物
- 140 孔洞
- 200 近接頭設備
- 204a 分配器頭
- 204b-1 沖洗和乾燥頭
- 204b-2 沖洗和乾燥頭
- 204b-3 沖洗和乾燥頭
- 231 清理材料儲存器
- 232, 232' 沖洗液體儲存器
- 233, 233' 廢棄物儲存器
- 234, 234' 真空機
- 270 分配器設備
- 271 容器

- 272 基板支撐組件
- 273 基板支座
- 274 旋轉機構
- 275 分配器臂
- 710 放置基板於基板支撐機構上
- 720 經由清理材料分配器來分配清理材料，清理材料包含清理溶液與微米尺寸 PVA 顆粒，清理溶液為展現黏彈性之具有長高分子鏈之單相高分子化合物
- 730 將清理材料與污染物一起移除，污染物被覆埋在 PVA 材料中或在清理材料之清理溶液之高分子鏈中

with at least some of contaminants on the semiconductor substrate surface to release and remove the contaminants from the substrate surface. The released contaminants are entrapped within the cleaning material and removed with the cleaning material leaving behind a substantially clean substrate surface.

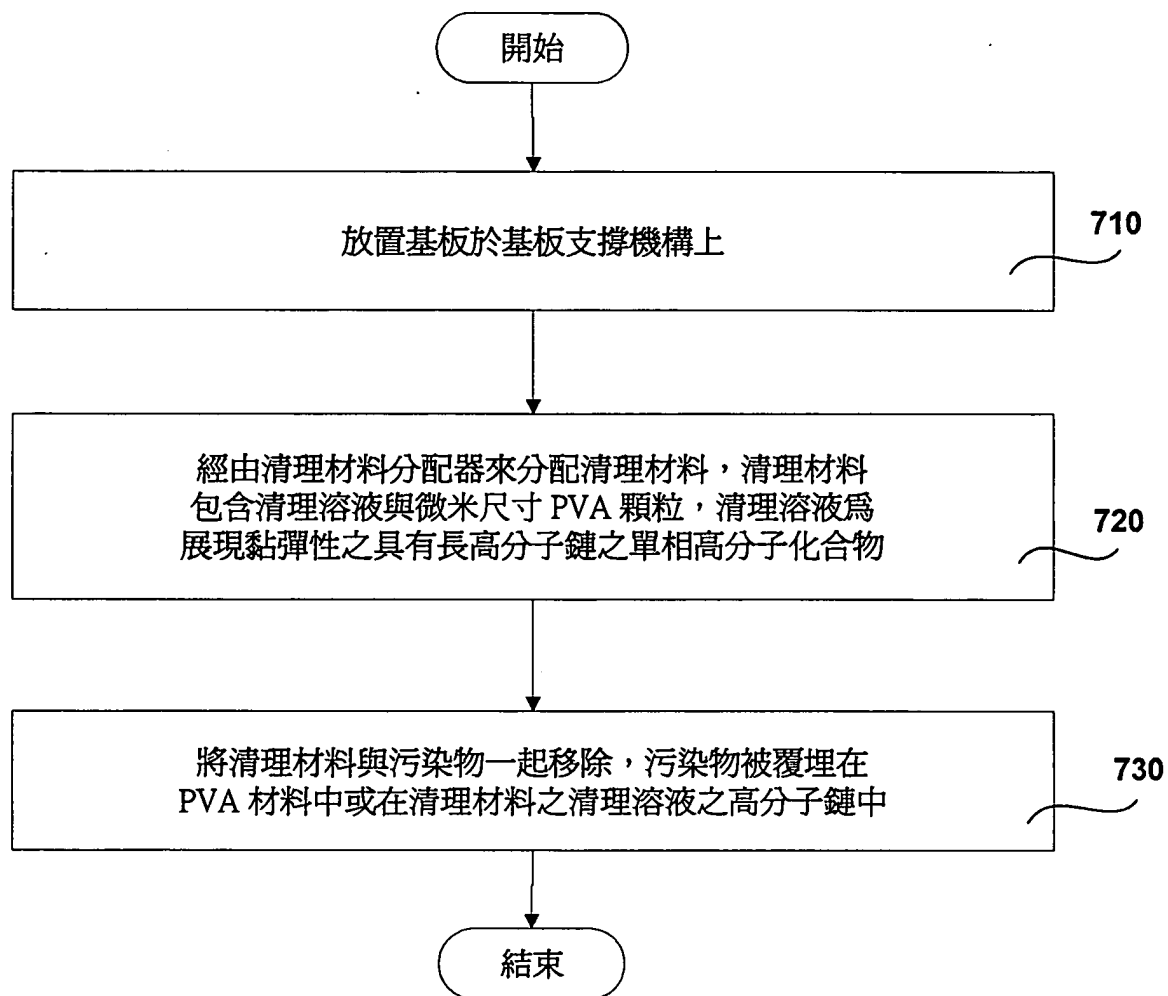


圖 7

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(7)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

710 放置基板於基板支撐機構上

720 經由清理材料分配器來分配清理材料，清理材料包含清理溶液與微米尺寸 PVA 顆粒，清理溶液為展現黏彈性之具有長高分子鏈之單相高分子化合物

730 將清理材料與污染物一起移除，污染物被覆埋在 PVA 材料中或在清理材料之清理溶液之高分子鏈中

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：99/20641

※申請日：99.6.24

※IPC 分類：

H01L 21/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

清理材料及使用該清理材料的清理設備/CLEANING
MATERIAL AND CLEANING APPARATUS USING THE
SAME

二、中文發明摘要：

自半導體基板表面移除污染物之系統、方法和設備包含清理材料之施加。此清理材料包含清理溶液和分散於清理溶液中之複數個微米尺寸之乾聚乙烯醇顆粒。清理溶液為由長高分子鏈製成與展現特殊黏彈性之單相高分子化合物。複數個微米尺寸之乾聚乙烯醇顆粒吸收清理溶液中之液體並變得均勻懸浮在清理材料中。懸浮之聚乙烯醇顆粒與在半導體基板表面上之至少部份污染物產生交互作用，以從基板表面釋出和移除污染物。釋出之污染物被覆埋在清理材料中並且與清理材料一起被移除，留下大體上清潔之基板表面。

三、英文發明摘要：

A system, method and an apparatus to remove contaminants from a semiconductor substrate surface includes application of a cleaning material. The cleaning material includes a cleaning solution and a plurality of micron-sized dry polyvinyl alcohol particles dispersed in the cleaning solution. The cleaning solution is a single phase polymeric compound that is made of long polymeric chains and exhibits distinct viscoelastic properties. The plurality of micron-sized dry polyvinyl alcohol particles absorb the liquid in the cleaning solution and become uniformly suspended within the cleaning material. The suspended polyvinyl alcohol particles interact

七、申請專利範圍：

1. 一種清理材料，用以自一半導體基板之一表面移除污染物，包含：

一清理溶液，具有黏彈性，該清理溶液為具有聚合物的高分子化合物、去離子水與一或更多添加劑的一單相混合物，其中該聚合物帶有由大於約 10000 g/mol 的分子量所定義之長高分子鏈；以及

複數個聚乙烯醇(PVA)顆粒，分散於該清理溶液中以形成該清理材料，該聚乙烯醇顆粒尺寸範圍在約 0.5 微米至約 200 微米之間，各聚乙烯醇顆粒具有當使用力量將該清理材料塗佈至該基板表面時允許該聚乙烯醇顆粒形變、並且當力量移除時允許該聚乙烯醇顆粒回復原狀之彈性常數，PVA 顆粒包括複數個孔洞，該孔洞之尺寸基於該 PVA 顆粒的化學成分而改變，其中該聚乙烯醇顆粒吸收該清理溶液之液體並變得均勻懸浮於該清理材料之該長高分子鏈中，

其中均勻懸浮於該清理材料中之該聚乙烯醇顆粒與至少部份之該污染物產生交互作用以從該半導體基板之該表面釋出該污染物，且其中該釋出之污染物被覆埋在該聚乙烯醇顆粒中以及在該清理材料之該長高分子鏈中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中由該半導體基板之該表面釋出之該污染物被捕捉在懸浮於該清理材料中之該 PVA 顆粒的複數個孔洞中。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中由該半導體基板之該表面釋出之該污染物被捕捉在該清理材料之該長高分子鏈中。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中該 PVA 顆粒由一彈性常數所界定，該彈性常數提供該 PVA 顆粒彈性以在該清理

材料施加期間產生形變與回復原狀。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中該 PVA 顆粒於該清理溶液中之該懸浮係透過由該 PVA 顆粒吸收該清理溶液之水分、該 PVA 顆粒之脹大以及將該 PVA 顆粒覆埋在該清理溶液之該長高分子鏈中而完成，當與該污染物互相作用時，該覆埋之 PVA 顆粒充當柔軟微型刷，藉此防止對形成於該半導體基板之該表面上之特徵部造成損害。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中由於施加一力量在被塗佈至該半導體基板之該表面之該清理材料上，該 PVA 顆粒與該清理材料一起在形成於該半導體基板上之半導體裝置周圍產生形變，該 PVA 顆粒在交互作用期間提供額外剪力以從該半導體基板之該表面逐出該污染物而不對特徵部造成機械性損害。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中懸浮於該清理材料中之該 PVA 顆粒之尺寸由該孔洞之尺寸界定，俾使該 PVA 顆粒之該尺寸大於該相對應之孔洞，以便維持該 PVA 顆粒之結構完整性與功能性。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之清理材料，其中該 PVA 顆粒之該尺寸介於約 20 微米至約 200 微米之間。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中該清理材料係由該 PVA 顆粒以範圍為約 1% 至約 5% 之重量百分比所製成。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中該清理材料係由重量百分比在約 0.1% 至約 20% 之範圍中之該 PVA 顆粒所製成。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之清理材料，其中該 PVA 顆粒之

尺寸範圍在約 45 微米至約 150 微米之間。

12. 一種污染物清理設備，其係用以自一半導體基板之一表面清理污染物，包含：

一基板支撐機構，用以沿著一平面接收、支撐和傳送該半導體基板；以及

一清理材料分配器，用以塗佈一清理材料於該半導體基板之該表面，其中該清理材料包含：

一清理溶液，具有黏彈性，該清理溶液為具有聚合物之一單相高分子化合物，其中該聚合物帶有由大於約 10000 g/mol 的分子量所定義之長高分子鏈；

複數個聚乙烯醇(PVA)顆粒，分散於該清理溶液中以形成該清理材料，各聚乙烯醇顆粒尺寸範圍在約 0.5 微米至約 200 微米之間，各聚乙烯醇顆粒具有當使用力量將該清理材料塗佈至該基板表面時允許該聚乙烯醇顆粒形變、並且當力量移除時允許該聚乙烯醇顆粒回復原狀之彈性常數，PVA 顆粒包括複數個孔洞，該孔洞之尺寸基於該 PVA 顆粒的化學成分而改變，其中該聚乙烯醇顆粒吸收該清理溶液之液體並變得均勻懸浮於該清理材料之該長高分子鏈中，

其中均勻懸浮之該聚乙烯醇顆粒與至少部份之該污染物產生交互作用以從該半導體基板之該表面釋出該污染物，且其中該釋出之污染物被覆埋在該聚乙烯醇顆粒中以及在該清理材料之該長高分子鏈中。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之污染物清理設備，其中該清理材料分配器為一近接頭，其具有用以分配該清理材料之一輸送口，該近接頭之該輸送口之尺寸係大於該 PVA 顆粒之尺寸，使得該清理材料能夠被塗佈於該半導體基板之該表面。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之污染物清理設備，其中該輸送

口之該尺寸介於約 0.875 mm 至約 10 mm 之間。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之污染物清理設備，其中該半導體基板在該近接頭下方移動，該半導體基板的該移動在該清理材料與該半導體基板之該表面之間提供一剪力，於該清理材料中之該 PVA 顆粒提供額外剪力以從該半導體基板之該表面釋出該污染物。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述之污染物清理設備，其中該清理材料分配器為一噴射器。

八、圖式：