I324797

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95105226

※ 申請日期：95.2.16　　※IPC 分類：H01L 21/30

一、發明名稱：（中文/英文）

由一表面移除顆粒的方法

METHOD FOR REMOVING PARTICLES FROM A SURFACE

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

賽茲股份有限公司/SEZ AG

代表人：（中文/英文）

拉登豪　威爾漢/LADENHAUF, WILHELM

住居所或營業所地址：（中文/英文）

奧地利維拉屈市德勞伯登路 29 號

Draubodenweg 29, A-9500 Villach, Austria

國　籍：（中文/英文）

奧地利/AUSTRIA

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

普費佛　亞歷山大/PFEUFFER, ALEXANDER

國　籍：（中文/英文）

奧地利/AUSTRIA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 奧地利、　2005/4/5、　A 576/2005

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明有關由一表面移除顆粒之方法。

【先前技術】

發明背景

由一表面移除顆粒之方法，典型地在半導體工業中被用來於生產製程期間清潔矽晶圓(如拍照前清潔、CMP後清潔、電漿後清潔)。然而，此一清潔方法可用於諸如光碟、光罩、網線、磁碟或平面顯示器之其它平面類物件。當於半導體工業中使用時，其亦可適用於玻璃基材(如用於矽-絕緣體製程(silicon-on-insulator processes))、III-V基材(如GaAs)或供生產積體電路用之任何其它的基材或載體。

在半導體工業中，藉由熱混合去離子水(DI)、過氧化氫、氨水(如在60至80℃下，5：2：1至50：2：1)來移除矽晶圓上之顆粒，稱作"標準清潔#1 (SC-1)"。過氧化氫以具濃度約31重量%之水溶液形式提供。氨水(氨草膠(ammoniac))以具濃度約28重量%之氨草膠水溶液之形式提供。

SC-1之清潔機制包含二個主要步驟。第一步驟係蝕刻二氧化矽，其為矽上面之原生純化層(如所稱之原生氧化物)。第二步驟係使鬆脫的顆粒與表面間互相排斥。

矽晶圓表面上之原生氧化層，在高於7之高pH值下被氫氧根離子慢慢地蝕刻。顯著的蝕刻率在pH高於10的時候開

始(25°C下)。此使貼附至原生氧化物晶圓表面之顆粒產生底蝕。過氧化氫將矽氧化成二氧化矽，藉此重建氧化層，因此保護晶圓之塊材免於因氫氧根離子不受控制之蝕刻。

SC-1之主要缺點為基材之表面受到蝕刻。在半導體工業中，並不希望基材在清潔期間再受到任何的蝕刻。在基材上之層不應因清潔而再變薄。

藉由去離子水(DI)、過氧化氫與鹽酸(如在60至80°C下，7：2：1至50：2：1)，來從矽晶圓上移除金屬離子污染物，稱作"標準清潔#2 (SC-2)"。過氧化氫以具濃度約31重量%之水溶液形式提供。鹽酸以具濃度約37重量%之氯化氫水溶液形式提供。在酸性pH條件下，金屬陽離子由矽表面脫離且一些特別的陽離子與氯離子形成錯合。但在半導體工業中，已知SC-2對移除顆粒不具有效之能力。

本發明之目的係提供一種顆粒移除方法，其在施用時實質上避免了任何的腐蝕或任可基材材料的流失。本發明之進一步目的係提供一種方法，其能夠結合顆粒移除以及金屬或金屬離子污染物之移除。本發明之進一步目的係提供一種方法，其避免任何昂貴或環境有害化學物質之使用。

【發明內容】

發明概要

本發明藉由提供一種用於從半導體表面上移除顆粒之方法來達成該等目的，該方法包含一清潔步驟，其中於該半導體表面施用一水性清潔介質。該清潔介質包含呈膠狀懸浮之清潔顆粒。此外，在該清潔步驟期間之至少部分的

時間，對欲被移除之顆粒施予機械振動。

該清潔介質之施用可藉由將該半導體晶圓以及該半導體表面浸入該清潔介質，或者是藉由將該清潔介質分配於該半導體晶圓之該表面上。機械振動可藉由如超音波能、噴嘴或刷洗提供。

可透過振動液體或振動基材，對欲被移除之顆粒進行機械振動。

此液體之振動可選自於包含下列之群組：超音波能、施予加速的液滴、施予連續的液束、旋轉盤狀物件、以流速快到足以對平行於盤狀物件之表面，產生最小0.1m/s之平均速率，流過盤狀物件之表面。 其它可能之液體之振動係光。此情況係使用雷射光，產生接近個別顆粒(距離< 1μm)之小蒸汽泡泡(微泡)，藉此引起微振波。

較佳地，該清潔顆粒由無機材料構成，因為半導體工業中之基材與大部分的層，係由無機材料構成。然而，假如將要清潔的是有機表面，(如有機低介電(low-k)材料)，則較佳地可使用由有機材料構成之膠體顆粒。

於本發明之一較佳具體例中，構成清潔顆粒之材料與欲被清潔之表面上至少一種材料的化學性質一致。此係因為，一方面顆粒與欲被清潔之表面間之凡得瓦力以及靜電力，和另一方面顆粒與由基材材料構成之清潔顆粒(膠體)間之凡得瓦力以及靜電力係一致的。因此，顆粒對該清潔顆粒以及對欲被清潔之基材具有至少相同的吸附力。

假如要清潔的是如矽晶圓，則該清潔顆粒較佳地係由

膠體二氧化矽(矽膠)構成，因為矽典型地會在矽上面形成作為鈍化層之原生氧化物。此矽膠可在如Grace (Ludox®)或H.C. Starck (Levasil®)購得。矽膠係較佳的，因為在工業上可獲得足夠的純度。

適當的平均顆粒大小係在1至100 nm之範圍內(較佳地從3至30 nm)。假如由基材材料製成之膠體於基材上產生沈積，則不考慮如"破壞性顆粒(killer particles)"之小的顆粒。

假如於半導體表面上之元件具有特定的最小元件尺寸，則較佳的是該清潔顆粒之平均顆粒尺寸小於該最小的元件尺寸之一半。於半導體工業中，該最小的元件尺寸在250 nm至現行的45 nm之範圍內作變化，且在未來的某個時候預期可至10 nm。

於另一個具體例中，於該清潔介質中之顆粒的濃度係於0.0001至1 g/l (較佳地0.001至0.01 g/l)之範圍內。一方面，最小量的膠體顆粒有助於達致良好的清潔效力。另一方面，太多的膠體顆粒會增加凝集以及膠體黏附至基材表面上的風險。

有利地，該顆粒具有大於100 m^2/g (較佳地大於200 m^2/g)之比顆粒表面積。比顆粒表面積係一個表示粉末之顆粒尺寸之可靠的方法。掃描式電子顯微鏡可用於測定顆粒尺寸。然而，典型地平均顆粒尺寸係使用比顆粒表面積(m^2/g)來描繪特性。乾粉末之比顆粒表面積可用氮吸附法(BET-值)測定。

矽膠(如H.C. Starck Levasil®)之比顆粒表面積可大略

地以濁度的等級來評估。具比顆粒表面積低於100 m^2/g之二氧化矽懸浮體顯示出乳白液狀，低於200 m^2/g顯示出液態蛋白光，而高於300 m^2/g時，該懸浮體幾乎是清澈的。

於又另一個具體例中，該清潔介質具有離子強度低於2 mol/l。離子強度決定由基材材料製成之膠體顆粒以及基材，分別與欲被清潔之顆粒間接近的距離。離子強度大於每升2莫耳時，由表面材料製得之顆粒與該表面材料本身之間不會產生排斥作用。

於另一個具體例中，該清潔介質具有pH值低於10 (較佳地9)。低pH值(較佳地低於7)時，有可能同時移除金屬或金屬離子污染物。

此一清潔溶液可進一步包含氧化劑(較佳地為過氧化氫或臭氧)。該氧化劑之較佳的濃度係10 ppm至10重量%(更佳地100 ppm至1%)。氧化劑用來移除有機或金屬污染物，且可作為氧儲藏所，其在超高頻音波清潔期間維持泡泡的形成(氣穴)。

在提高氧化劑的分解方面，可在該清潔溶液中添加催化劑(如I^-離子與OH^-供用於過氧化氫，Cl^-離子供用於臭氧)。選擇性地，溶於去離子水中之氣體(如CO_2)亦可用作為氣體貯藏所。

該清潔溶液可包含潤濕劑，其進一步支持欲被移除之顆粒從表面上的鬆脫作用。例如可使用2-丙二醇或丙酮，因為其等易於揮發，因此不會在表面上留下污點。

該清潔溶液亦可包含錯合劑，其支持某些金屬離子的

移除。例如可使用CDTA，因為其於氧化環境中非常的安定。

有利地，該方法在該清潔步驟之後進一步包含一使用水性漂洗介質之漂洗步驟，其中該漂洗介質實質上不含顆粒。較佳地，該漂洗步驟係在該表面沒有進行中間乾燥之情況下，隨即在該清潔步驟之後進行。基材與由基材表面材料製成之膠體間之直接的化學鍵結，只可能在物理接觸後，即乾燥之後。因此，膠體顆粒(可能由表面材料構成)可在漂洗步驟期間，藉由機械振動而更輕易地從該基材上移除。有利地，該漂洗步驟在該清潔步驟停止之前開始。於浸漬工具(如濕式清洗台)中，含顆粒之清潔介質可直接由該漂洗液體(如去離子水或稀酸)取代。

該機械振動有利地係透過超音波能(較佳地1至2 MHz之超高頻音波)來實施。此透過超音波能之機械振動可藉由超音波振動液體或超音波振動基材來實施。為了要在使用清潔介質時降低凡得瓦力與靜電力，顆粒與基材間必須存在些許的液體。為了保持此薄薄的中間液體層，在該顆粒與該基材間，最好需要最少的機械衝擊。

以上所提及之具體例之每個可想像得到之結合均被視為在本發明之範疇內。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

藉由下列之範例，將可使本發明方法之其它詳細內容與優點變得顯而易見。

根據範例，本發明清潔方法之進行如下：

- 將帶有Si_3N_4監控顆粒(monitor particles)之矽晶圓完全浸入清潔溶液中(列於範例A、B、C、D、E中)

- 在60°C下，施予超音波振動(1500 kHz)1分鐘

- 在25°C，超音波振動下，以去離子水漂洗1分鐘

- 於氮氛圍下乾燥

範例A (比較例)：強酸性SC-2混合物(去離子水：H_2O_2 (31重量%)：HCl (37重量%) = 11：1：1 (容積比))。此產生具0.93 mol/l HCl、0.77 mol/l H_2O_2，pH值0.03之水溶液。

結果：在超音波振動下(1500 kHz)沒有從矽晶圓上移除任何的Si_3N_4監控顆粒。

範例B：強酸性SC-2混合物(去離子水：H_2O_2 (31重量%)：HCl (37重量%)：矽膠 (34重量%，Ludox® TMA) = 11：1：1：0.01 (容積比))。此產生具0.93 mol/l HCl，0.77 mol/l H_2O_2，pH值0.03，以及0.031重量%矽膠之溶液。

結果：在超音波振動下，從矽晶圓上移除了Si_3N_4監控顆粒。令人驚訝地，於SC-2中添加少量的矽膠，此已知之溶液立刻能夠移除顆粒。

範例C：微酸性1莫耳NH_4Cl溶液(鹽溶液：矽膠分散物(34重量%，Ludox® TMA) = 10：0.01 (容積比))，以及0.041重量%之矽膠，pH = 4.625。

範例D：酸性混合物(去離子水：HCl (37重量%)：NH_3 (28重量%)：矽膠(34重量%，Ludox® TMA) = 27：1.5：1：0.03 (容積比))。此產生具0.6 mol/l Cl^-，0.5 mol/l NH^{4+}，pH值1.00，以及0.041重量%矽膠之溶液。

範例E：鹼性SC-1溶液(去離子水：H_2O_2 (31重量%)：NH_3 (28重量%)：矽膠(34重量%，Ludox® TMA) = 12：2：1：0.01 (容積比))。此產生具0.96 mol/l NH_3，1.35 mol/l H_2O_2，pH值9.6 (在60°C處理條件下，而在25℃下為10.4)，以及0.03重量%矽膠之溶液。

以上所提及之範例中所使用之Ludox® TMA，包含具有22 nm平均顆粒直徑之矽膠(= 140 m^2/g比表面積以及pH 4-7)。此矽膠有益於最小至45 nm之元件尺寸。對於更小的元件尺寸，可使用具12 nm平均顆粒直徑之Ludox® SK (= 230 m^2/g比表面積)以及pH 4-7。

以上所提及之本發明具體例(範例B、C、D、E)達到完全的清潔效力(可移除超過99%之顆粒)，且偵測不到基材之蝕刻率(範例B、C、D)。範例E顯示些微的表面粗糙。令人驚訝地，全部含有矽膠之液體之範例(B、C、D、E)，比分別不含矽膠之液體，顯示出顯著更好的顆粒移除效力。

選擇性地，圖案化之矽晶圓可以下列方式處理：

如WO2004/114372A1中所述，將晶圓置於用於處理盤型物件之裝置中。將晶圓置於二個平行的盤子(第一與第二盤子)間，與該等盤子平行。用由該第一盤子凸出的握持銷(gripping pins)穩固地抓住該晶圓。該第二盤子包含超音波變換器，因此該第二盤子作為所謂的變換器盤。用清潔溶液同時潤濕該晶圓之二側，如以上所提及之範例B。從接近該第一盤子中間的孔將溶液導入該第一間隙(該晶圓與該第一盤子之間)。從接近該第二盤子中間的孔將溶液導入該

第二間隙(該晶圓與該第二盤子之間)。將二個溶液流(流至第一與第二間隙)保持在0.5至2 l/min範圍內。二個間隙具有約2 mm之距離。該第二盤子之超音波變換器導入超音波能(如在1000至3000 kHz之範圍內)。在此清潔步驟之後，以去離子水(DI)或稀酸直接取代該包含矽膠之清潔溶液。因此，在該矽膠從間隙中被取代出來之前，該晶圓表面可以不必進行中間的乾燥。將氮氣同時導入二個間隙中以取代去離子水。之後，打開系統並從該清潔裝置中取出清潔的晶圓。

選擇性地，在使用包含膠體顆粒之清潔溶液之清潔步驟與去離子水漂洗步驟之間，可施用包含與該第一清潔溶液之濃度相同，但不含膠體顆粒(如範例A)之溶液。

選擇性地，在使用包含膠體顆粒之清潔溶液之清潔步驟之前，可施用第一預清潔液。例如：施用第一預清潔液(去離子水：HCl (37重量%)：HF (49重量%) = 11：1：0.01)，在25°C下歷時30秒。之後再施予包含膠體顆粒之清潔溶液(去離子水：HCl (37重量%)：矽膠(34重量%，Ludox® TMA) = 11：1：0.01 (容積比))，在25°C下30秒。此範例中之第一預清潔液因會輕微地底蝕該等顆粒，故有利於使顆粒鬆脫。

不欲受限於任何理論，據信本發明之清潔方法由二個主要作用構成，即超音波振動之機械震擊以及基材材料膠體之顆粒(如二氧化矽)遮蓋作用。

假設機械力不足以將顆粒從基材上完全移除時，則該顆粒會繼續存在該基材上，且於其和該基材間具有一些水層。該等顆粒仍會因短距離凡得瓦力而強力地鍵結至該基

材。添加少量會被該顆粒吸引而不是該基材吸引之基材材料膠體，會降低凡得瓦力而使顆粒鬆開。此外，被移除的顆粒會被基材材料膠體覆蓋，因此再附著之能力會被強力的抑制。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明揭露一種清潔表面之方法，該方法包含一清潔步驟，該清潔步驟係於該半導體表面上施用一水性清潔介質，其中該清潔介質包含呈膠狀懸浮之清潔顆粒，以及一機械振動，該機械振動在該清潔步驟期間之至少部分的時間施予欲被移除之顆粒上。

六、英文發明摘要：

Method for cleaning a surface is disclosed comprising a cleaning step with an aqueous cleaning medium, which is supplied to said semiconductor surface wherein the cleaning medium comprises cleaning particles suspended in a colloidal form and mechanical agitation is applied to the particles to be removed for at least part of the time during the cleaning step.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。（無）

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）

十、申請專利範圍：

1. 一種由一半導體表面移除顆粒之方法，該方法包含一清潔步驟，其中於該半導體表面上施用一水性清潔介質，其中該清潔介質包含呈膠狀懸浮之清潔顆粒，以及在該清潔步驟期間之至少部分時間施予機械振動於欲被移除之顆粒上，其中該清潔介質具有低於10之pH值。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該清潔介質具有低於9之pH值。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該清潔介質具有低於7之pH值。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該等清潔顆粒係由無機材料構成。
5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該等清潔顆粒係由矽膠構成。
6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該等清潔顆粒係由與欲被清潔之表面之至少一種材料的化學性質一致之材料構成。
7. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中平均顆粒尺寸於1至100 nm之範圍內。
8. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中於該半導體表面上之元件具有特定的最小元件尺寸，以及該等清潔顆粒之平均顆粒尺寸小於該最小元件尺寸之一半。
9. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中於該清潔介質中之顆粒的濃度於0.0001至1 g/l之範圍內。

10. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該等顆粒具有大於100 m^2/g之比顆粒表面積(specific particle surface)。

11. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該清潔介質具有低於2 mol/l之離子強度。

12. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該清潔溶液包含氧化劑。

13. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該清潔溶液進一步包含潤濕劑。

14. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其在該清潔步驟之後進一步包含一使用水性漂洗介質(aqueous rinsing medium)之漂洗步驟，其中該漂洗介質實質上不含顆粒。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該漂洗步驟係在該表面沒有進行中間乾燥之情況下，隨即在該清潔步驟之後進行。

16. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該漂洗步驟在該清潔步驟停止之前開始。

17. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該機械振動係透過超音波能來實施。