

晶圓清洗製程之表面水痕分析研究

陳炤彰¹、許育豪¹、張紹華¹、嶋昇平²、磯野慎太郎³

¹ 國立台灣科技大學機械工程系

² 日本荏原公司精密機械部門

³ 國立大學法人九州工業大學信息工學部

摘要

本研究探討晶圓化學機械拋光後的晶圓清洗製程，表面所形成的水痕(Watermark)。實驗先利用氬氣(Argon Gas)通入去離子水(D.I.Water)中使水滴飛濺於試片表面上，模擬在清洗製程時，於晶圓表面所殘留之水滴(Water Drop)。本研究使用矽晶圓(Sillon Wafer)以及鍍銅矽晶圓(Copper Wafer)作為水痕生成之基材，並分別量測三個不同的區域，水痕區域(Watermark Area)、水滴區域(Water Drop Area)以及潔淨表面(Clean Surface)。量測儀器則使用原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)分別進行表面形貌的量測，藉由非接觸式(Non-contact Mode)量測及接觸式(Contact Mode)量測兩種不同量測模式，交互對水痕的形貌進行觀察。實驗結果顯示，矽基材上所形成的水痕生成物主要為二氧化矽及矽酸，由於反應沉積的矽酸與表面的附着力較差，經過 AFM 接觸模式量測後，會被推擠至量測周圍並堆積，而在經過 AFM 接觸式量測銅基材所生成之水痕表面並無明顯刮削痕跡，反而在其潔淨表面處產生量測痕跡，產生此結果的原因是由於銅基材的水痕生成物為鹼式碳酸銅，其莫氏硬度大於銅基材，因此在銅基材的表面刮削情形較水痕處明顯。

關鍵字：晶圓清洗、水痕、原子力顯微鏡、鍍銅晶圓化學機械拋光

1. 前言

自積體電路(Integrated circuit, IC)迅速發展，晶圓及金屬導線的平坦及線寬要求不斷提升，不平坦的表面將會影響微影及蝕刻的導線製作，同時也會對金屬薄膜的沉積造成側壁覆蓋不均的問題。業界常用的平坦方法為化學機械平坦化(Chemical mechanical planarization, CMP)製程，如圖 1 所示[2]。在進行 CMP 製程後，晶圓表面會有殘留微粒，此殘留微粒會與積體電路相互反應，而使產品產生缺陷，使得良率下降。因此，在進行每層電路沉積的步驟前必須進行晶圓清洗，將殘留微粒清除，此步驟將是影響積體電路平坦度及品質的重要步驟之一。目前清洗晶圓表面的方法可分為乾式清洗及濕式清洗，其中濕式清洗較為廣泛

利用於業界。經過濕式清洗後的晶圓需要進行乾燥的步驟，目前最被廣泛應用的兩種乾燥方式分別為表面張力乾燥技術(Marangoni method)以及旋轉乾燥技術(Rotagani method)，兩者並同時配合異丙醇乾燥法(Isopropyl alcohol, IPA)進行晶圓表面乾燥處理。Marangoni 法是利用 IPA 與去離子水(D.I.Water)之間表面張力不同(IPA 表面張力小於 D.I.water)進行晶圓乾燥，當晶圓從水槽中拉出水面時，IPA 蒸氣吹向晶圓表面，造成晶圓表面 IPA 濃度高於 D.I.Water 內的 IPA，而晶圓表面較小的 IPA 表面張力，使晶圓表面水分子被移除至水槽。一般旋轉乾燥技術(Spin Dryer)利用晶圓在高速旋轉產生之離心力，將表面殘留水分子以物理方式移除，而 Rotagani 法利用離心力方式清除晶圓表面水分子，並同時通入 IPA 蒸氣，利用表面張力差異，加強晶圓表面乾燥，兩者製程如圖 2 所示。然而，清洗晶圓所使用的去離子水，即使經過上述乾燥的步驟後，依然會在晶圓表面殘留些許的水滴，進而形成水痕，此水痕會使得接續的導線沉積受到影響，造成晶圓表面平坦度及品質下降。

Chao Chang A. Chen et al.(2010) 於研究中使用電化學方法來對研磨液中腐蝕抑制劑濃度做定性的分析，並且於 Cu CMP 實驗結果發現材料移除率會隨腐蝕抑制劑濃度增加而有下降的趨勢，因此 Chen 提出 BTA 濃度較高的研磨液由於鈍化層生長與移除並未達到平衡，於工作區間中主要移除為不斷生長的鈍化層而非銅試片，因此會得到較低的材料移除率[1]。

謝啟祥(2011)利用電化學機械拋光(Electrical Chemical Mechanical polishing, ECMP)的概念設計一電場輔助化學機械平坦(Electrical Assisted Chemical Mechanical polishing, EACMP)系統，利用鑲嵌形電極的設計，以及對研磨液的改良，達到在拋光製程中銅氧化還原的反應以及研磨液循環的目的，並利用 AFM 量測銅晶圓表面粗糙度變化的情形，實驗結果也顯示利用電場輔助拋光移除率可提升達 30%，有效提升拋光製程效率[2]。

M.Watanabe et al.(1989)對水痕在矽基材生成方式，是以水(H₂O)以及氧(O₂)和矽基材反應形成二氧化矽(SiO₂)，此二氧化矽就是生成水痕的基本構造物，接著二氧化矽會與水產生反應形成矽酸(H₂SiO₃)，同時矽酸在水中會離子化產生 HSiO₃⁻並加速氧化反應，待水乾燥後矽酸沉積即與二氧化矽一同成為水痕

[3]。

Rongguang Wang et al.(2001)利用原子力顯微鏡的接觸模式及非接觸模式量測水痕表面形貌,結果顯示,較軟的水痕經過接觸模式刮削表面後,會在周圍產生材料堆積的現象,而較硬的水痕表面經過刮削後較無太大的變化[4]。

晶圓鍍層近年利用低界電常數 SiOC 做為界電層,但 SiOC 為疏水性材料,對拋光液(Slurry)的移除不易,因此會在清洗過後的晶圓表面殘留較多的雜質。Makoto Miyamoto et al.(2006)利用表面活化劑進行表面改質提升拋光液的移除,降低拋光液在晶圓表面殘留的時間,進而降低晶圓表面的缺陷,並在 D.I.Water 內通入惰性氣體 N₂,欲降低晶圓表面與氧氣的接觸。實驗結果顯示,通入 N₂ 惰性氣體減少水痕 1/10 的生成,而傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)顯示水痕的組成物主要是由氧化矽及羧基矽所構成[5]。

經由以上文獻,得之水痕的生成主要是氧化反應,水痕也會因晶圓表面基材的不同,產生不一樣的性質。由此,本篇論文的實驗將會量測矽及銅兩種不同表面的晶圓,並利用原子力顯微鏡量測,水痕區域、水滴區域以及潔淨表面三個不同位置,觀察兩種材料的三個區域表面形貌以及經過原子力顯微鏡接觸模式刮削後表面形貌的改變。

2. 實驗步驟

本實驗所使用之晶圓為八吋鍍銅矽晶圓和一般的矽晶圓,為符合原子力顯微鏡載台大小,須將晶圓裁切為 20mm×20mm 的方形試片,裁切好的試片以微量的氫氟酸(HF)將表面氧化物去除而得到潔淨的表面,隨後將去離子水裝入燒杯中並通入氫氣持續 20 分鐘降低氧氣分子的含量,使得空氣中的氧氣分子溶解入內的量降低,進而達到水痕區域範圍能小於水滴區域,如圖 3 所示。

本實驗產生 Water Drop 的方法即利用氫氣通入去離子水,當氣泡浮至液面破裂時會造成小水滴飛濺,此時將試片放置在杯口處一段時間後即可在表面得到許多微小水滴附著於表面上,如圖 4 所示,隨後將試片迅速放置於原子力顯微鏡載台上並用機台上的光學顯微鏡尋找適當的水滴,待水滴蒸發收縮至消失後即可得到水痕區域及水滴區域,為了能清楚了解矽晶圓和鍍銅矽晶圓所生成的水痕形貌,首先以非接觸式大面積量測 100μm×100μm 水痕區域,之後為了能了解水痕之生成物性質,利用探針校正於欲量測的位置上,並且量測的方式為,先使用非接觸式量測 5μm×5μm 的區域觀察初始表面形貌,接下來使用接觸式量測 2μm×2μm 的範圍,最後再一次使用非接觸式來量測 5μm×5μm 的範圍,過程如圖 5 所示。

由於使用接觸式量測會對表面材料造成刮削與推擠,因此經過上述切換量測的方式可清楚地得觀察到材料表面受刮削及推擠的情形,藉由表面形貌的改

變,判斷其表面生成物的性質,實驗需量測的位置有三處,分別為:水痕區域(W)、水滴區域(D)以及原始的潔淨表面(O),如圖 6 所示,經由上述的方式分別量測矽晶圓和鍍銅矽晶圓後,即可將所得之結果彙整進行探討。

3. 結果與討論

3.1 矽晶圓及鍍銅矽晶圓水痕形貌

圖 7 為經由原子力顯微鏡大面積掃描矽晶圓及鍍銅矽晶圓水痕區域後所得之圖像,由圖 7(a)可發現矽晶圓表面上所生成的水痕形貌有如許多不規則排列的小顆粒附著於表面上,圖 7(b)顯示了鍍銅矽晶圓的水痕形貌,其形貌類似一層薄膜覆蓋於表面上,且於其周圍具有隆起線段特徵,經過此觀察可得知雖然使用相同的去離子水,但經由反應所生成的水痕也會因其反應的基材不同而產生不同的表面形貌模式。

3.2 矽晶圓水痕生成原理及實驗結果

3.2.1 生成原理

首先了解在矽基材水痕的生成原理,由文獻得知[1],當水滴滴於矽基材時,在兩介面的反應,如圖 8 所示。

- (1) 首先在空氣中的氧氣分子會溶解入水滴內,接著擴散至矽基材表面。
- (2) 擴散至表面的氧氣分子以及水皆會與矽基材產生反應,二氧化矽為其反應物,反應式如下:

$$2\text{H}_2\text{O} + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad (1)$$

$$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \quad (2)$$
- (3) 生成的二氧化矽接著會與水反應產生水化物矽酸(H₂SiO₃),而所生成的單分子矽酸會離子化溶解在水裡,反應式如下:

$$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \quad (3)$$

$$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^- \quad (4)$$
- (4) 隨著水蒸發單分子的矽酸在溶液中逐漸締合成雙分子、三分子,最後形成不溶解的多分子聚合物並且沉積於表面,等水溶液完全乾燥後所遺留下來的矽酸以及二氧化矽即為所見到的水痕。

由以上矽基材水痕生成原理便可清楚了解到,矽基材上所生成的水痕形貌為何是許多不規則排列的小顆粒附著於表面上。

3.2.2 實驗結果

矽晶圓經過本實驗流程非接觸式和接觸式交換量測水痕區域(W)、水滴區域(D)以及潔淨表面(O)三區域後所得之圖像如圖 9 所示,首先觀察水痕區域表面之變化可明顯看出在水痕區域經過接觸式刮削後表面材料有被推擠至邊緣的現象,如圖 9(W)(c)所示,推測會產生此現象的原因為表面沉積的矽酸與表面附著力較差,所以經由探針刮削後即被推擠至邊緣,

雖然水滴區域也有被推擠的現象但相較於水痕區所沉積的矽酸含量較少，導致邊緣材料堆積的現象也較不明顯，如圖 9(D)(c)所示，而潔淨表面的部分因為沒有矽酸沉積所以邊緣也沒有材料堆積的現象，在中心部位有被微微刮起的現象，推測是因為實驗中所使用的探針材料同樣是矽所以與表面做刮削時造成基材強度較弱的部分被刮起，如圖 9(O)(c)所示。

3.3 鍍銅矽晶圓水痕生成原理及實驗結果

3.3.1 生成原理

銅的氧化物主要有氧化銅(CuO)以及氧化亞銅(Cu₂O)，其中氧化亞銅的生成可由銅直接與空氣中的氧氣分子反應生成，反應式如下：

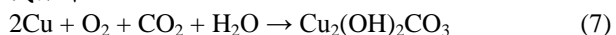


但暴露在空氣中的氧化亞銅又會逐漸氧化生成氧化銅，反應式如下：



而以上反應也可利用給予熱能的方式加速其氧化反應[6]。

雖然氧化銅與氧化亞銅皆可於大氣中生成，但在本實驗中所使用的去離子水(H₂O)為生成水痕不可或缺的一項因子，所以當銅基材表面與水滴接觸後，空氣中的氧氣分子與二氧化碳分子(CO₂)會在水滴邊緣與銅一起反應生成鹼式碳酸銅(Cu₂(OH)₂CO₃)，反應式如下：



鹼式碳酸銅為一種在濕度高的大氣中即可生成之物質，其具有保護內部銅不再被腐蝕的功用。

因此隨著水分蒸發水滴向中心收縮並乾燥後，造就了銅基材水痕的形貌為一條條線以及一層薄膜的形貌，其生成原理如圖 10 所示。

3.3.2 實驗結果

接著鍍銅矽晶圓同樣經過非接觸式和接觸式交換量測水痕區域(W)、水滴區域(D)以及潔淨表面(O)三區域後所得之圖像如圖 11 所示，藉由觀察鍍銅矽晶圓表面之變化可以發現到與矽晶圓有著相當不同的趨勢，在其水痕區域範圍只有些許的材料被刮起且並沒有材料被推擠堆積的現象，如圖 11(W)(c)所示，反而於水滴區域以及潔淨表面的部分有材料明顯被刮起和些許推移堆積的現象，如圖 11(D)(c)及 11(O)(c)所示，會造成如此相反的差異主要是因為銅基材水痕的生成物為鹼式碳酸銅(Cu₂(OH)₂CO₃)，此材料的硬度相較於銅較高如表 1 所示。

因使用的矽探針摩氏硬度約為 6.5 左右，在此在鹼式碳酸銅(Cu₂(OH)₂CO₃)與矽探(Si)針硬度較於相近的情況下，導致表面只有被稍稍刮起但不明顯，在水滴區域由於量測時的位置並沒有在水滴蒸發收縮時所產生的線形水痕上，所以基本上經由探針刮削後的形貌大致與潔淨表面相同，有明顯的材料被刮起和

些許被推擠堆積的現象。

4. 結論

本研探討 CMP 製程後在晶圓清潔過程中所產生的水痕，在實驗量測結果下可得知雖然使用相同的去離子水製作水痕，但因不同的基材表面與水及大氣中的氣體分子反應皆不相同，造就了不同的水痕生成物及形貌，在矽晶圓實驗案例中，其水痕是由二氧化矽和沉積的矽酸所生成所以經由探針刮削後會將沉積的矽酸向邊緣推擠堆積，並且因矽酸材料沉積的量造成堆積現象由水痕區域向潔淨表面遞減至無。在鍍銅矽晶圓經探針刮削後量測到的趨勢正好與其相反，銅基材所生成的水痕材料為鹼式碳酸銅其硬度高於銅基材，所以造成了如此相反的趨勢。

透過此次研究了解到矽晶圓和鍍銅矽晶圓水痕的形成機制以及如何控制水痕的生成大小來輔助實驗的進行，同時了解了矽以及銅兩種基材水痕的構成物，因此未來在清洗製程中可加入能抑制基材與清洗液體反應之添加物，達到降低清洗過程水痕之生成提高積體電路產品之良率及品質。

5. 致謝

感謝日本荏原公司(Ebara Corporation)在本實驗儀器及耗材上的支援，感謝荏原公司辻村 學博士(Dr. Manabu Tsujimura)於本研究計畫的支持與補助，感謝荏原公司高東 智佳子博士(Dr. Chikako Takatoh)與大保 忠司先生(Mr. Tadashi Obo)於原子力顯微鏡及水痕量測專業知識與技術上的指導。

6. 參考文獻

1. Chao-Chang A. Chen, Chi-Hsiang Hsieh, Effect of Inhibitor Concentration on Cu CMP Slurry Analyzed by a Cu-ECMP System, ECS, 2010.
2. 謝啟祥，電場輔助化學機械拋光製成於銅模平坦化之研究，碩士論文，國立台灣科技大學機械工程學系，台北、台灣，2011
3. M. Watanabe, M. Hamano, M. Harazono, The Role of Atmospheric Oxygen and Water in the Generation of Water Marks on the Silicon Surface in Cleaning Processes, Materials Science and Engineering, B4, pp.401- 405, 1989.
4. Rongguang Wang, Mustumi Takeda, Mitsuo Kido, Micro pure water wettability evaluation with an AC no-contact mode of atomic force microscope, Materials Letters, 54, pp.140-144, 2001.
5. Makoto Miyamoto et al, Enhancement of Post-Cu-Chemical Mechanical Polishing Cleaning Process for Low-k Substrate, Japan Journal of Applied Physics, Vol.45, No. 10A, pp. 7637-7644, 2006.
6. 廖勝權，形成多孔性銅之研究，碩士論文，國立台灣科技大學材料科技研究所，台北、台灣，2008

7. 圖表彙整

表 1 材料摩氏硬度表

莫氏硬度 (Mohs hardness)	材料 (material)
1	滑石 ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)
2	鈣(Ca)、硒(Se)、硫(S)
3	銅(Cu)、方解石($CaCO_3$)
4	鹼式碳酸銅($Cu_2(OH)_2CO_3$)、鐵(Fe)、鎳(Ni)
5	磷灰石($Ca_5(PO_4)_3(OH^-, Cl^-, F^-)$)、鈷(Co)、鈀(Pd)
6	鈦(Ti)、錳(Mn)、鍺(Ge)、鈾(U)
6.5	矽(Si)、黃鐵礦(FeS_2)
7	石英(SiO_2)、銱(Os)、銠(Re)
8	黃玉($Al_2SiO_4(F, OH)_2$)、方晶銻石(ZrO_2)
9 - 9.5	氧化鋁(Al_2O_3)、碳化矽(SiC)
10	金剛石(C)

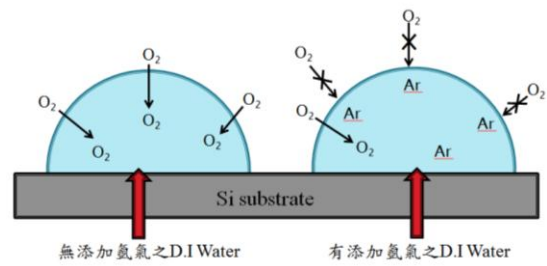


圖 3 於 D.I water 中之 Ar 抑制 O2 溶入示意圖



圖 4 利用氣泡製造 Water Drop

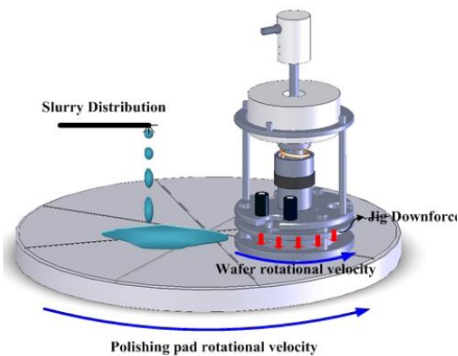


圖 1 CMP 系統示意圖[2]

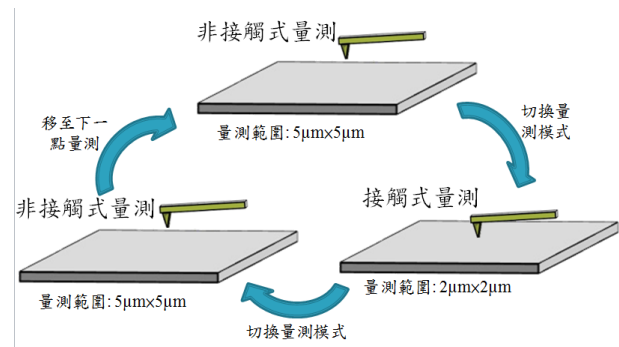


圖 5 量測模式切換示意圖

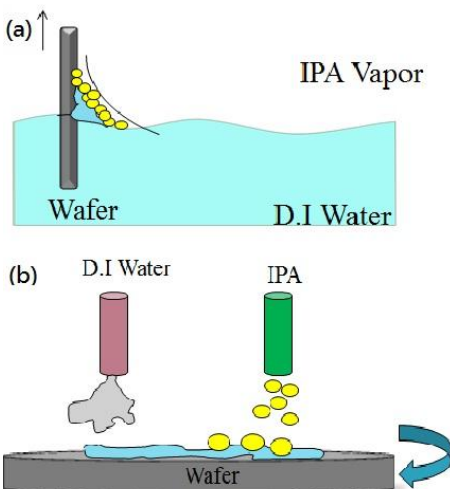


圖 2 (a) Marangoni 以及 (b) Rotagoni 清潔法

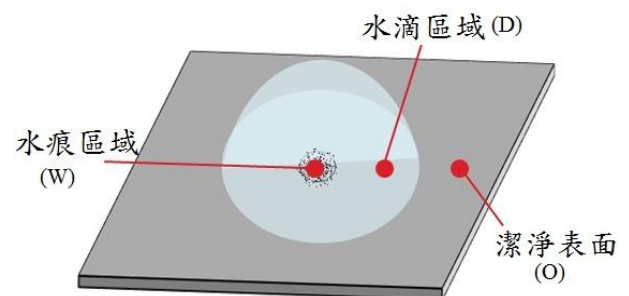


圖 6 本實驗所需量測的三點位置示意圖

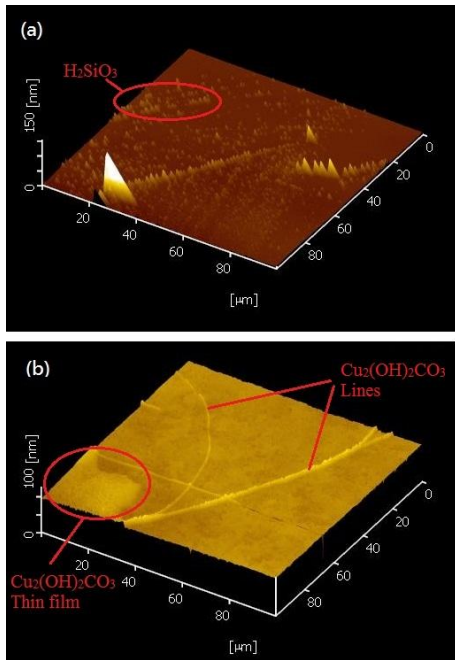


圖 7 (a)矽基材以及(b)銅基材所生成之水痕形貌

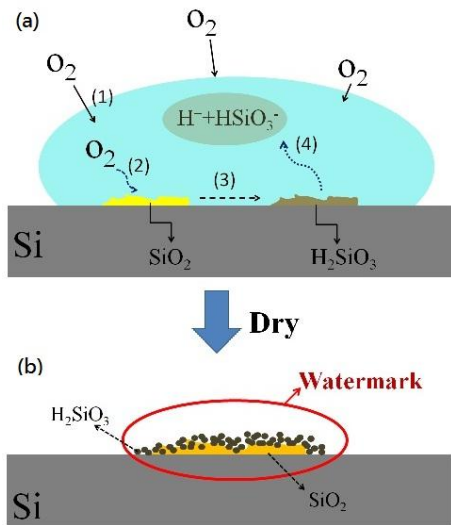


圖 8 矽基材水痕生成示意圖

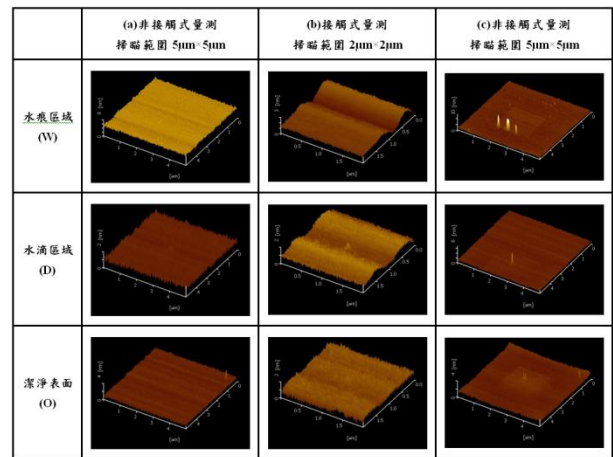


圖 9 矽晶圓實驗原子力顯微鏡影像圖

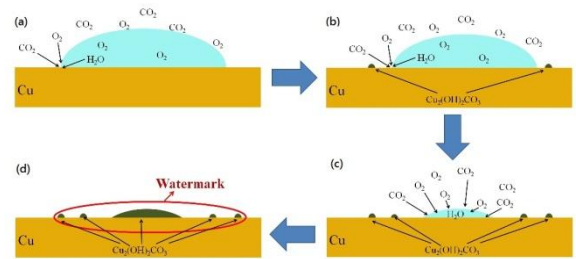


圖 10 銅基材水痕生成示意圖

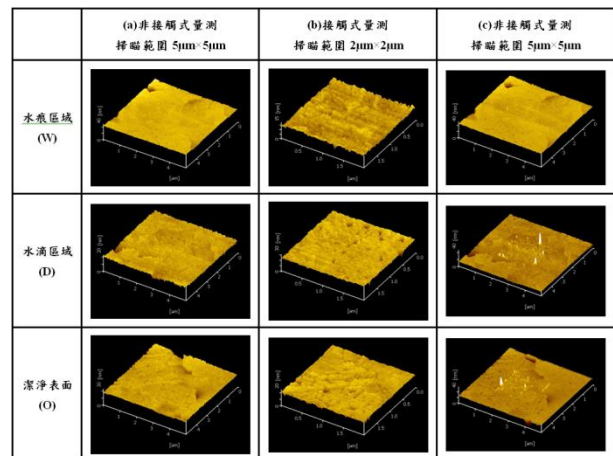


圖 11 鍍銅矽晶圓實驗原子力顯微鏡影像圖

Research on Surface Watermark Analysis of Wafer-Cleaning Process

Chao-Chang A. Chen¹, Yu- Hao Hsu¹, Shao-Hua
Chang¹, Shohei Shima², Shintaro Isono³

¹ Department of Mechanical Engineering,
National Taiwan University of Science and
Technology

² Precision Machinery Company, Ebara
Corporation

³ Department of Mechanical Information
Science and Technology, Kyutech Institute of
Technology

Abstract

This paper is to investigate the residual of watermark cleaning process on different substrates including silicon wafer and copper film. Argon gas is input as bubbles into deionized water (DIW) and then the bubbles are broken and sprayed on the silicon wafer and copper wafer as the watermarks on substrate. Three different regions of watermark area, water drop area, and clean surface has been measured respectively. Measurement instrument is an atomic force microscope (AFM) for the measurement of the surface topography, with non-contact mode and contact mode measurement, to observe the watermark topography. Experimental results show that the main composition of the watermark is composed of silicon dioxide and silicic acid on the silicon substrates. Through the AFM contact mode measurement, the traces are accumulated in the surrounding based on the reaction of deposition of silicic acid by the lower surface adhesion. Regarding to the watermarks on the copper substrate, no significant measurement traces have been obtained. However, on the clean surface, significant traces of measurement is observed because of the hardness of basic copper carbonate of watermark is greater than that of the copper substrate. Therefore, result of this paper can be used to show the watermark cleaning profile of silicon wafer and also copper film. Further study can focus on the additive agent to inhabit the chemical reaction by watermark of wafer cleaning after CMP.

Keywords: Wafer Cleaning, Watermark, AFM, Copper wafer, CMP