超潔淨化技術的最新動向

原文刊載於一丞通訊 VOL.26　1998.5.

1. 前言

西元 2000 年計劃將採用 300mm 晶圓（wafer）生產容量 256Mbit 的 LSI，由半導體廠商、製造設備廠商和晶圓廠商等三個領域通力合作。導致 LSI 原材料利用率降低的最主要因素是長期間受塵埃粒子所影響。如何減少粒子污染是邁向潔淨化最重要的課題。具體而言，降低設備裝置的發塵率，提昇洗淨技術都是爲提高潔淨室（clean room）的清淨度而努力。針對潔淨室清淨度而言，經過努力的結果，在 1Mbit 的年代等級 1（1/cf，＞0.5um）即所謂實現超潔淨（Super Clean），在 16Mbit 年代，可到達 0.1，接著而來，256Mbit 的年代，必須考量到達 0.01，依目前狀況來看，應該是輕而易舉的事。

然而近年來，化學污染亦嚴重影響並且降低 LSI 原材料利用率。本文即從潔淨室施工立場來看，以化學污染爲對象，概觀潔淨化技術的最新動向。

2.化學污染的發生

化學污染如圖 1 所示，區分爲酸性氣體，鹼性氣體，揮發性硼（B），磷（P），有機氣體等。發生源可由洗淨裝置、從業人員、建築材料、內裝材料與外部侵入等部份發生。對於這些化學污染，無法以 HEPA （High Efficient Particle Air filter）（爲除卻浮游塵埃而開發的高性能材料）去除者，統稱氣體狀有害浮游物質。這些污染對生產會有某些程度的影響，酸性氣體（特別是 HF 氟酸）會促使濾材材質產生 B 揮發，而鹼性氣體對次世代塗料（resist）的解像會產生障礙。

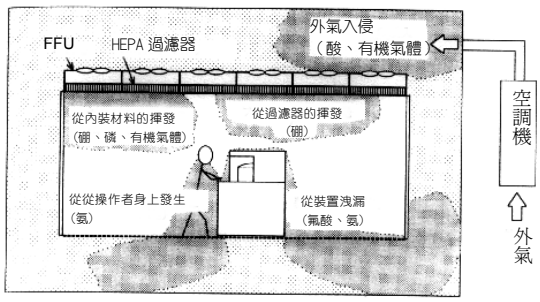


圖 1 化學污染和發生因素

硼（B）、磷（P）是決定矽性質（B 是 P 型，P 是 n 型）重要的元素，注入極微量即可精密地控制基板。然而一旦它們存在於環境中時，B、P 只要稍微地控制不當，就會發生 LSI 製品運作不良。而有機氣體會產生絕緣膜的耐壓降低或曝光裝置的鏡片模糊不清等阻礙，這些障礙將慢慢形成具體的影響形態，在今天欲安定生產 LSI 的前題下，如何降低化學污染成爲極重要的課題。

3.化學污染的現狀和有關降低目標值的方案

事實上，在製造環境中存在多少化學污染的濃度呢？如圖 2 中所報告，此值皆根據測定約 30 個點所得，故 HF，HCl，NO_X，SO_X，NH_3 等都存在 1ng/l 左右 2~3 位數的誤差（HF 和 NH_3 時，1ng/l≒1.3ppb）。

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供

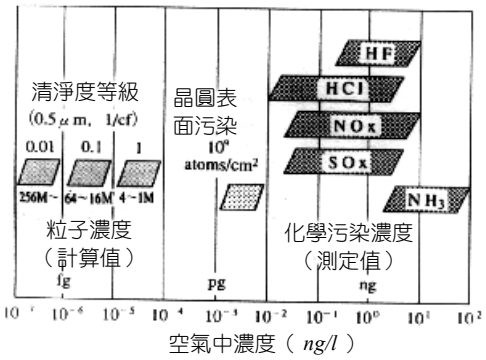


圖 2　粒子濃度和化學污染濃度的比較

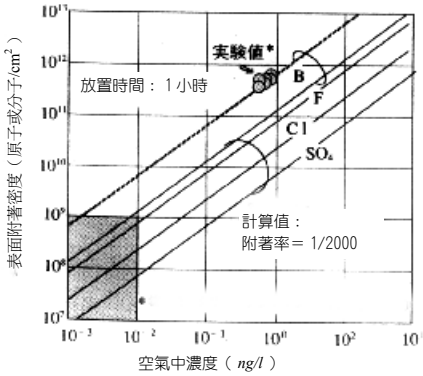


圖 3 空氣中化學污染種類的濃度和晶圓附著度

一旦將晶圓放置在這種製造環境中，化學污染就會附著，附著量隨著時間而增加。有重金屬污染時，附著密度的管理值爲 10^9atoms/cm^2，在製造環境中放置 1 小時，晶圓上的附著污染密度就正好爲 10^9atoms/cm^2，這種環境空氣中的污染物質濃度約爲 10^{-2}ng/l~10^{-3}ng/l。此狀況如圖 3 所示。假定污染物質的附著率爲 1/200，則有關 B 的實驗值如圖所示，約爲 1/400。

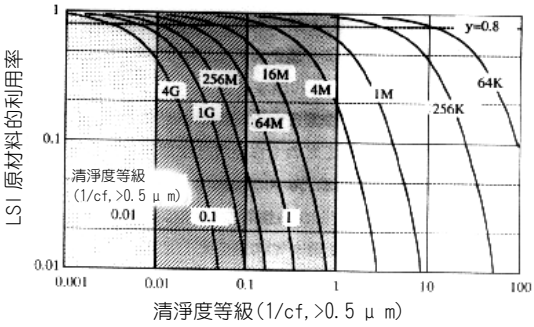


圖 4　製造環境的清淨度和原料的利用率

前述潔淨室對 LSI 容量的增加，有提昇的功能，更具體的說，製造環境需要哪種程度的清淨度呢？如圖 4 所示。即各集積規模年代必須要的管理，由塵埃粒子的粒徑，晶片尺寸，工程數和浮游塵埃的附著率之值（1/2000）等推算得到清淨度和原材料利用率的關係。即集積規模在 1~4Mbit 時，欲獲得原材料利用率在 80% 以上，所需清淨度爲等級 1（1/cf，＞0.5um，以下相同），而集積規模在 16~64M 時，所需清淨度爲等級 0.1；而 256M 時，所需清淨度爲等級 0.01。

但是清淨度等級 1~0.01 換算爲環境中塵埃濃度 ng/l 爲 10^{-5}~10^{-7}ng/*l*，變成極微小的值。這個值如圖 2 所示，與化學污染作比較，比起每一種化學污染的塵埃污染多 6~7 位數。

從圖 3 得知，在空氣中對晶圓容許的污染量之化學污染濃度爲 10^{-3}~10^{-2}ng/*l*。與圖 2 合併歸納出目前的化學污染濃度約比此值多 2~3 位數。

如何降低化學污染濃度是當前清淨化技術最大的課題。例如欲邁向 256M 所需降低的目標，可參考圖 2 中的值，預定在 10^{-2}ng/l 以下爲一個參考值。

4.降低化學污染

以下爲降低化學污染的具體策略。有關如何除卻酸性氣體和鹼性氣體的技術開發相當發達。即使用離子交換纖維或者活性碳纖維作爲吸附材質的報告亦不少。在此介紹使用蜂巢式成型活性碳的實例。

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供

4.1 降低酸性氣體

假定潔淨室內使用空氣循環系統，蜂巢式成型活性碳最為有利便是通氣阻抗小。活性碳如圖 5 所示，組合有間隔排列具有防塵作用的保護材質，形成化學 filter。蜂巢間的距離為 1.3 ㎜，壁的厚度為 0.3 ㎜。活性碳以鹼性藥品處理時，除卻酸性氣體的性能極高。

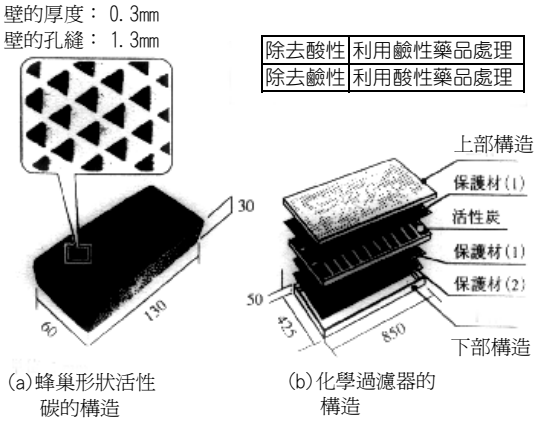


圖 5 化學過濾器的構造

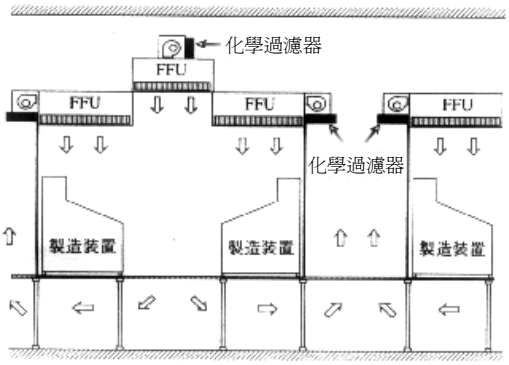
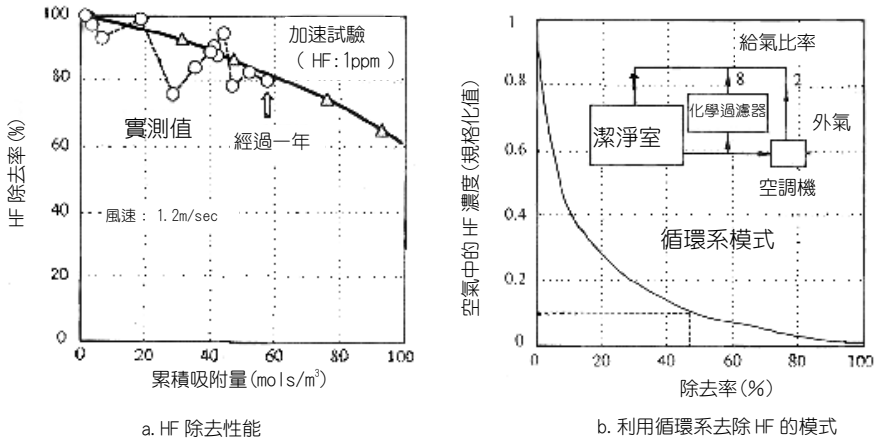


圖 6 化學過濾器的安裝圖

圖 6 所示為使用化學濾材的方式，Fan Filter Unit（FFU）設置在空氣入口處，用來處理整體的循環空氣。風速為 1.2m/s 時的壓力損失小於 50Pa，但風扇馬達必須大於這個值。

HF 的除卻性能如圖 7 所示。在潔淨室內使用大量的 HF 作為洗淨液，一旦有洩漏。在 HEPA filter 會促進 B（硼）的揮發。B_2O_3 的過濾材質中，約含有 4~10% （重量比）的 B，一旦與 HF 反應生成 BF_3（氣體狀物質），其具揮發性會形成污染源。使用含有 770ng/l（1ppm）HF 的空氣作加速試驗，藉著進行吸附來降低除卻率。潔淨室內得到的實測值，其平均濃度為 1~2ng/l，經過加速試驗，1 年後的除卻率約 80% 左右，預測使用 2 年之後的除卻率約為 60~50% ，圖 7（b）所示為處理全量循環空氣，即使除卻率只有 50% ，但潔淨室內的濃度可以維持在 1/10 以下的狀態。



a. HF 除去性能　　b. 利用循環系去除 HF 的模式

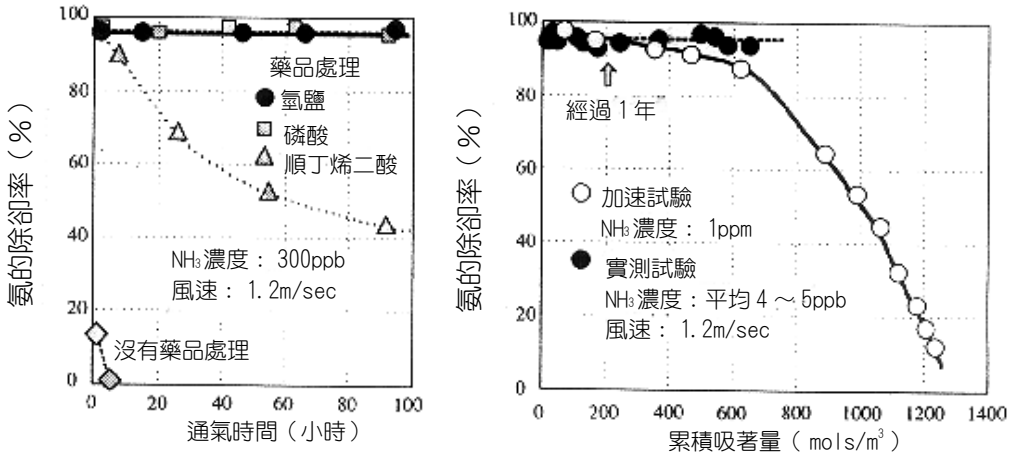
圖 7 HF 除去性能

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供

4.2 降低鹼性氣體

使用酸性藥品來處理活性碳，可以改善對氨等的鹼性氣體之吸附性能，圖 8（a）爲藥品處理的種類和氨除卻率的關係。據知效果最佳的是磷酸，但惟恐會造成磷污染源，可使用具有同等級效果的氫鹽，藉著酸性藥品來處理效果會更佳。

長期性的除卻性能和圖 8(b)所示，利用 HF 除卻濾材的除卻性能都很良好，針對濃度 3~4ng/l 的潔淨室而言，即使經過 3 年，除卻率都可以維持在 90% 以上。



(a)活性碳氨的除卻性能　　(b)隨著累積吸附量的不同，其除去率的變化活性

圖 8 氨的除去性能

氨的除卻效果如圖 9 所示，加工尺寸爲 0.25μm 的 256MbitDRAM，現在波長光源（i-line，360nm）和塗料（resist）成爲界限，曝光裝置的光源採用波長爲 250nm，高解像度的 Excimer Laser，而 photo resist 則使用高感度，化學增幅型態的 resist 最佳。圖 9 顯示使用線幅，線間隔爲 0.25μm 的測試型態，進行解像試驗的結果，在 resist 型態中曝光時，與光源接觸產生化學增幅劑，極容易溶解於顯像液中。曝光之後再進行顯像處理，Pattern 均可正常地形成，一旦長時間的放置，就產生化學增幅劑，因空氣中的氨和酸性中和而消失，故無法顯像。但是若先除卻氨，即使長時間放置，亦可維持顯像狀態。受影響的濃度爲 1.8ng/l，而未影響時的濃度爲 0.18ng/l。針對 256Mbit 的 LSI 製造環境而言，即表示氨濃度必須極少，最好在 1ng/l 以下。

4.3 對揮發性（硼）B、（磷）P 的對策

上述有關除卻酸性和鹼性氣體最有效的對策，而產生揮發性 B、P 的發生源，如潔淨室的建材，內裝材料等，故應慎選發生量較少的材料。

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供

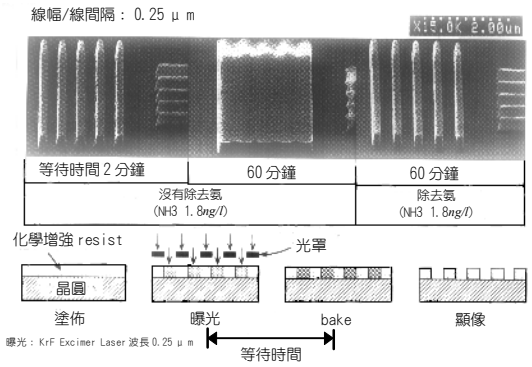


圖 9 氨除卻效果的實例

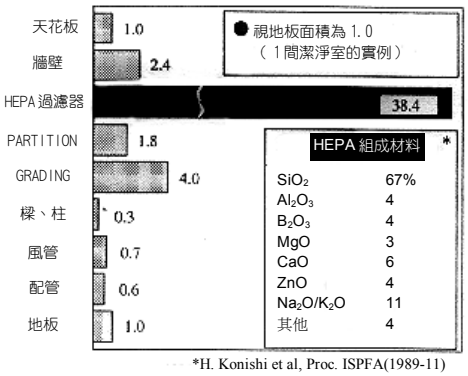


圖 10 構成潔淨室材料的露出面積比

圖 10 顯示爲使用在潔淨室內裝材料的露出表面積實例。即 HEPA 材料的面積是地板總面積的 38 倍。這材料折疊於濾材結構中，爲顧及表裏兩面與濾材平面接觸，而 grading 地板佔地板總面積的 4 倍，牆壁和 partition 區域佔地板總面積的 2 倍。

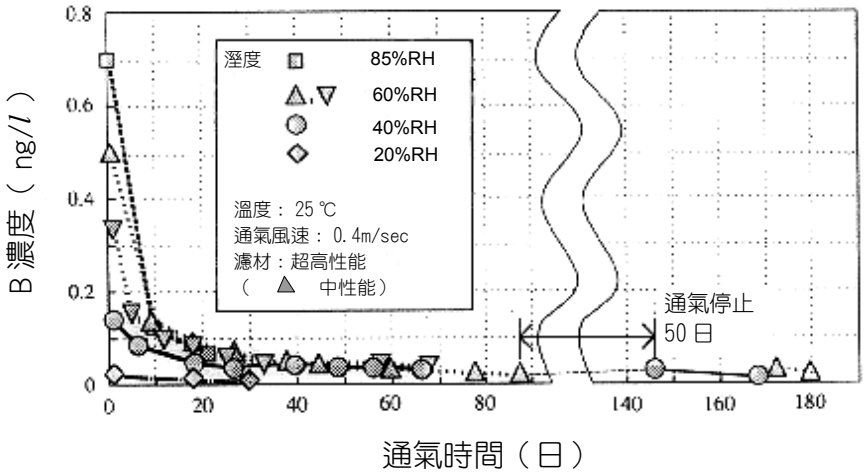


圖 11 HEPA 濾材中 B 的揮發

面積寬廣是影響污染源極大的因素，HEPA 材料的組成如圖 10 所示。SiO_2 約佔 70% ，而 10% 的 B_2O_3 約佔 4% 。圖 11 表示無關 HF 時 B 的揮發狀況，橫軸是以天數表示時間，縱軸表示 B 的濃度，從圖中得知，通氣初期時會產生大量的 B，B 的量隨著時間增加而遞減，通氣初期的發生量與相對濕度有極大的關係，相對濕度 85% 時，發生量爲 0.7ng/l，而相對濕度爲 60% 時，發生量爲 0.5ng/l。通常相對濕度管理值爲 40% 時，就有 0.14ng/l 的發生量了。濕度 20% 較低場合時，發生量的基準也變低。然而濕度在 40% 以上時，約 30 天就得降低 0.05ng/l 的濃度。通氣一旦停止，經過 50 天後再開時，就不會發生高濃度。

有關 HEPA 以外的內裝材料，揮發性 B、P 的評價狀況如圖 12 所示。根據廠商表示，大多數的 B、P 都從壁裝材料揮發出來，而壁裝材料的發生量對生產量有極大的影響，其次，石膏板材（board），防水充填劑（caulking）材料亦揮發不少的 B、P，哪個基準的發生量對生產量會

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供

發生影響，是今後檢討的課題。

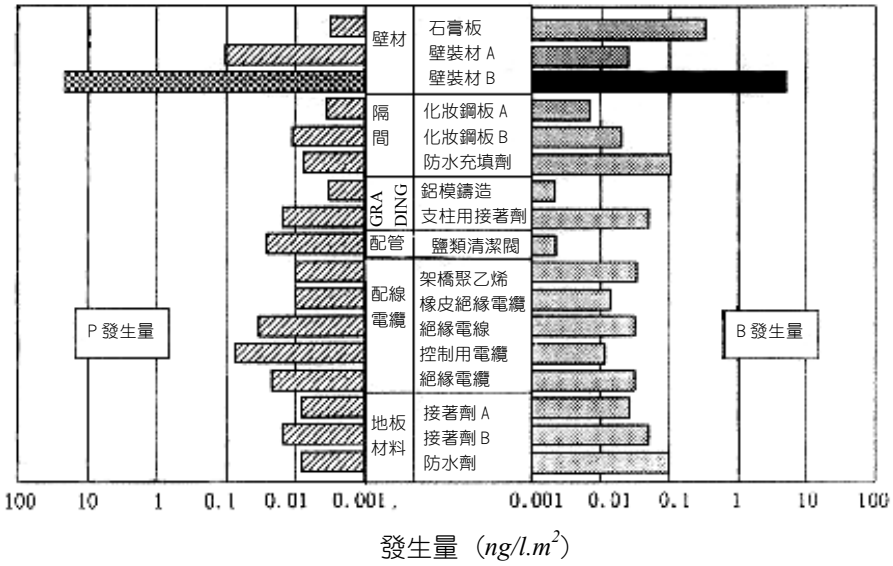


圖 12　潔淨室建材中的硼磷發生量

5.結論

256MbitDRAM 所需的化學污染濃度基準，雖然到目前爲止尚未很明確。但本文述敘有關酸性氣體，鹼性氣體，揮發性 B、P 等的狀況，確實也造成不少化學污染，而本文中未討論到關於有機氣體污染所存在的化學種類以及其濃度，其實也間接地影響生產降低化學污染的技術開發，將成爲日後在潔淨室技術領域內的主流。

本資料由一丞冷凍工業股份有限公司提供