

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

超臨界流體於微影製程之應用

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2113-M-040-002-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：中山醫學大學職業安生衛生學系

計畫主持人：陳建良

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 17 日

摘要

二氧化碳超臨界流體不僅被認為是電子元件製造中光阻去除的有力媒介物質，且能挑戰特殊縮小尺寸。而二氧化碳超臨界流體更有以少量溶劑就能將光阻去除之能力。首先選用兩種醋酸鹽做為修飾劑，再與另外四種可操作實驗變因搭配，而每一變因含有四變數。運用此方法評估此兩種修飾劑對光阻萃取率的貢獻度，並找出其最佳萃取條件：靜態時間(S) 2.5 min、動態時間(D) 35 min、修飾劑(M) 1.25 ml、125 °C (T) 及480 atm (P)。變因貢獻度則是動態時間(D) 為主要影響去除光阻因素，其次為溫度；而增加壓力比增加溫度更能清除光阻。本實驗利用此萃取技術嘗試去除不同底材上之光阻，並用UV吸收光譜儀做分析。其中，底材為氧化矽之光阻較底材為Al-Cu合金時清除效率佳。

Keywords: 超臨界(supercritical); 光阻(photoresist); 剝除(stripping); 因子實驗計畫(factorial experiment design); 萃取(extraction); 合金(alloy).

1. 簡介

目前最大宗的行業為微電子製造業，在其生產過程中需使用有害化學溶劑並且產生大量的污水。傳統方式製造出 2g 的微晶片約需消耗 32kg 的水、700g 的極純氣體、1.6kg 的石化燃料，相當於 72g 化學品損耗的量。目前積極尋找新的替代技術，除了考慮其對環境、安全及健康的衝擊外，更要能提升製程技術。超臨界流體因可利用不同的共溶劑來提昇溶解效果而廣泛運用在各領域中，而半導體業欲將此技術運用於積體電路的製造過程，包括：晶片清洗、塗佈光阻、顯影、硬烤、去除光阻等。相較於其他 IC 製成步驟，在傳統的濕式去除光阻法時會產生大量的污水。因此用超臨界流體去除光阻將會是第一項併入 IC 的生產線中。此方式不但減少化學溶劑的用量及污水處理的費用，更簡化製程步驟，節省許多時間、能源及成本。超臨界流體也因具低表面張力及低黏滯性，適用於小於 100 nm 特殊尺寸之清潔。一美國國家實驗團隊致力於 SF 清潔及光阻剝除的設備研發工作，並與設備製造商合作研發相關設備。而利用超臨界流體去除光阻，所萃得的量大且不需耗費過多的超臨界流體。壓力會影響超臨界流體之溶解力及擴散性，若伴隨著溫度的上升則可分離黏附於底材上之光阻，再加入適當共溶劑增加超臨界流體在基質下與分析物間接觸的機率，並進而達到去吸附的目的，促進晶圓片與光阻的分離。現在以兩種共溶劑設計兩組實驗變因進行氧化矽及金屬層兩種底材的光阻萃取，並期望得知去除機構。

2. 實驗方法

2.1 藥品

二氯甲烷 (TCI, Tokyo, Japan)、氯仿 (TCI, Tokyo, Japan)、甲醇 (TEDIA, HPLC/Spectro grade)、乙醇 (TEDIA, HPLC/Spectro grade)、乙腈 (Aldrich, Milwaukee, WI, USA)、乙酸丙二醇單甲醚酯 (PGMEA; Fluka, Switzerland)、乙酸乙酯(EA; Merck, Darmstadt, Germany)，及二氧化碳超臨界流體 (Scott Speciality Gases, 99% purity)。

2.2 儀器

本研究使用之儀器為ISCO SFX 220型號，包含萃取槽、260D注射幫浦及SFX 200主機調節器。其中，主機調節器控制其內部幫浦的運轉，及在進行萃取時所需經過的六個閥門。此儀器之最大使用壓力和溫度分別為510 atm及150°C；試管

夾附於槽體的一側，方便萃取物流入試管中。為防止萃取物阻塞住出口，其管線溫度設定是利用電子流維持平穩的熱源，且限定流速為 1 ml / min，之後再利用 Jasco V530 分光光度計作UV吸收測量。

2.3 樣品準備

本實驗所採用之矽晶片（直徑200 mm，15-25 Ω cm）上塗有兩種不同性質之光阻劑（以下簡稱PR-A與PR-B）。塗上約4000A \pm 5%厚之PR-A，利用旋轉塗佈使之均勻平鋪於氧化矽層上，以90 $^{\circ}$ C軟烤30秒後再以200 $^{\circ}$ C硬烤120秒，利用PECVD使其厚度降為2000A \pm 4%。PR-B則先以約6000A \pm 2.3%之厚度，利用旋轉塗佈使其均勻平鋪於AL-Cu合金上，以90 $^{\circ}$ C軟烤30秒後再以120 $^{\circ}$ C硬烤90秒，利用真空噴濺的方式使其厚度降為4000A \pm 5%。最後將此2種晶圓片裁切成4x1（cm）大小以方便實驗。

2.4 可溶性試驗

本次選用溶劑分別為二氯甲烷、氯仿、甲醇、乙醇、乙腈、乙酸丙二醇單甲醚酯及乙酸乙酯。將以切片完成且塗有PR-A之樣品晶片個別浸泡於上述溶劑中（20ml）3分鐘後，取其含有懸浮物之溶液利用分光光度計作分析。

2.5 超臨界流體萃取 (SFE)

首先進行SFE空白試驗。在沒有樣品晶片及不添加修飾劑的情況下使儀器先旋轉一次，並分別以PGMEA及EA為溶劑收集二氧化碳超臨界流體。分別針對PGMEA及EA設置L16值交表，選擇較具影響力之5項變因（靜態萃取時間、動態萃取時間、修飾劑添加量、溫度和壓力）進行超臨界流體萃取實驗。Table 1 和 Table 2 為PGMEA之L16試驗結果與其各變因對實驗影響程度；Table 1 和 Table 3則為EA之L16試驗結果與其各變因對實驗影響程度。例如試驗9，其超臨界流體萃取條件：110 $^{\circ}$ C、500 atm二氧化碳壓力、靜態萃取時間為 5 min、動態萃取時間為 10 min、添加 0.5 ml PGMEA修飾劑。

為避免接觸到光阻萃取面，而取適量玻璃綿置於晶片背後一同放入萃取槽，並將修飾劑添加於玻璃綿上後開始進行萃取實驗，另外再準備9ml EA收集萃出物質。因於動態萃取期間會將萃出物質噴出而於收集液中產生劇烈擾動會使收集液蒸發，所以於實驗結束後將其收集液回填至原高度。利用UV吸收光譜儀測量所收集之混合液的吸光值估算其萃取率。

3. 結果與討論

3.1 光阻可溶性

為了找尋一個合適的溶劑當收集的溶媒和萃取槽內添加的修飾劑，我們使用了幾種有機溶劑來測試其對光阻的溶解性，其中二氯甲烷及氯仿溶解性極低，甲醇、乙醇及乙腈可溶，乙酸丙二醇單甲醚酯和乙酸乙酯溶解性極佳。將溶有光阻的混合液，使用紫外光分光光譜儀測量，其光譜如圖 1 所示，其無溶媒效應且乙酸丙二醇單甲醚酯溶解性比乙酸乙酯稍微好。溶解後的光阻含有光酸，為光阻聚合物因曝光而起反應已改變其原本的性質，跟未曝光的區域性質是不同，在一定的波長下其有敏感性，因此，使用分光光譜儀去定量被超臨界二氧化碳去除的光阻，我們選擇 280nm 做為分析的波長。

因此我們選擇乙酸丙二醇單甲醚酯和乙酸乙酯做為收集的溶劑。不只有光阻的溶解性會影響 UV 的量測，與超臨界二氧化碳的特殊反應也會。將乙酸丙二醇

單甲醚酯與光阻混合後做空白測試，其曲線如圖 2 所示，其在 280nm 時的吸收會因清洗的時間增加而些微的增加，這樣使我們很難精確的去計算萃取的效率，但實際上，PGMEA 其溶解力在所有溶劑中是最好的，在超臨界二氧化碳沖洗中也是最有潛力的修飾劑，PGMEA 在光阻清洗有很大的功效，使用在積體電路製造時還是要考慮使用之，在圖 2 中另一個為 EA 清洗時間的吸收曲線，所以 EA 在定量光阻去除時為適當的 PR-A 收集液且其無光譜干擾。

3.2 因子實驗

根據先前溶解度的檢視，PGMEA 與 EA 在超臨界二氧化碳沖洗中是相當好的修飾劑，透過因子實驗使超臨界流體能在最好的狀態下對晶片進行超臨界沖洗處理並有效的使光阻去除和萃取。

3.2.1 PGMEA 修飾劑

在表 1 中有條理的實驗計畫中，藉由 L16 田口實驗表現控制因子的貢獻度如表 2 所示，萃取槽設定溫度和壓力在安全限度範圍其為 200~500atm，50~140°C 使超臨界流體獲得較滿意的密度跟擴散能力，其他參數的設定如：修飾劑的劑量、靜態跟動態的長短，其應依流體的價格及時間進行合理的設定。

L16 田口實驗的 16 個萃取物在 280nm 吸收度如表 1 所示，僅管每支萃取物的光譜結果不能正確的測定光阻在超臨界流體的干擾與 PGMEA 有關，但是我們覺得這是可以忽略的，因為 PGMEA 所添加的量很少 (0~0.75ml)，相對於先前圖 2 的 SFE 空白測試使用 9ml 做收集液而言影響更小，因此它對吸收度的不利貢獻較小。因此，對萃取效率有利能使其完全吸收的因子貢獻度和變異數如表 2 所示。變異因素依序為 **E1C3D1B1A3**，這是最好的條件，在這條件下理想的吸收度為 0.985，或是近似於 87% 的萃取效率。與 Los Alamos 國家實驗室所題的問題相比，那所使用的修飾劑為丁烯和丙烯的碳酸物，和一個經脈衝式萃取遮蔽的光阻，我們在系統中所使用的壓力比較大 (500 vs 200 atm)，這不僅需要高溫來保持超臨界流體的密度，而且可能降低光阻聚合物的玻璃轉換溫度。檢視所有在表 2 中的表現因子，能顯露出一些剝除過程的跡象，首先，修飾劑的添加量在剝除功效中是最具影響力的，因為其變因內的變異係數值很大，其四個層次的貢獻度分別為 **E1>E2>E3≐E4** 修飾劑添加的量越大，PR-A 的剝除效率越大，這指 PGMEA 的最小添加量 0.75ml 就能與 SF-CO₂ 成功的混合使光阻容易的從晶片上萃取下，根據四個層次的貢獻度 **C3>C4>C2>C1**，在沖洗前的平衡時間，至少 10 分鐘，不然無法提高萃取的功效。如果等待的時間太久可能產生一些對 PR 吸收度不利的因素，例如：殘留在玻璃棉上或是在萃取槽壁上。適合的靜態時間為 0 到 10 分鐘這有充分的時間溶劑更多晶片上的光阻和產生較小的吸附效率，當觀察動態時間因子的貢獻度，25 分鐘以下的清洗時間在流速每分鐘 1 毫升的狀況下似乎很難去除殘留在萃取槽上 PR-A，這不過是萃取槽的 0.64 倍，對於壓力和溫度的因子變異數，決定 SF-CO₂ 的密度以及極性，壓力的設定比溫度更重要其範圍如表 2 所示，這也就是指光阻聚合物的玻璃轉換溫度似乎比晶片上光阻的融化和流動性更重要。

3.2.2 EA 修飾劑

雖然 EA 在常壓下對 PR-A 的溶解度比 PGMEA 差，其在超臨界流體的實際應用還不明確。使用第一次的實驗結果如表 2 所示，表 3 是改過的設計，將萃取槽內的

溫度、二氧化碳的壓力和靜態時間減少使其更接近理想的參數，但將動態時間和修飾劑的添加量加大。

在280nm吸收沒有干擾，經過SF-CO₂的沖洗後簡單的計算回收率，在表3的16個設計實驗其萃取率匯整在表1，不僅每一個的貢獻度程度且每一個因子的變異數全部整理在表3中。經由變異係數的評估，得到顯著的因子為 **C4B3E3A4D2**，其為最佳的去除條件，且該萃取效率達96%。再這五個條件的重複實驗下，得到平均回收率為90±3%，表示實驗設計是成功的。對於使用 PGMEA 當修飾劑時的回收率有些微的增加(90% vs. 80%)，是由於因素精巧的調整後的結果。

檢視靜態萃取時間的四個時間，其為影響最明顯的一個，會發現在2.5分鐘之前為一個最好的平衡時間可減少PR-A的吸附，為了達到100%的去除效率，精密的改良這個系統，包含pipe和萃取槽的設計，才可能完整的解決這個問題。對於使用SF性質來去除，二氧化碳的壓力和萃取槽的溫度這兩個條件變得比在3.2.1更具決定性，但溫度更為重要。這裡，熱力學的控制更勝動力學，而且在這動態時間是影響最小的因子，其貢獻度最大為30分鐘以後的清洗時間即將近為萃取槽的三倍大。對於EA的添加量，E2為目前SF溶解PR-A最適合的條件。

3.3 PR-B 在金屬晶片上的剝除試驗

PR-B塗佈在有特殊的添加物和表面活性劑的銅鋁合金層上，與在氧化物層是不一樣的。這涉及了黏著力、加強反射光、曝光的界線和蝕刻等需要。然而對於這兩種不同聚合物的底板，其萃取的最佳條件是否會一樣。利用從3.2.2的實驗中獲得的最佳條件，使用SF剝除在鋁上的PR-B，因PR-B其和PR-A一樣為聚苯乙烯的衍生物，試證明其適用性。測試萃取效率和清洗時間之間的相互關係，使用圖 2 合併了這個相對曲線。

很遺憾，經過45分鐘的收集只有接近70%的萃取率。為了得到更高的效率，重新設計新的因子實驗，這顯然是起因於添加的聚合物和膠黏層。順道一提，有接近35分鐘的滲透時間，熱力學控制了這各步驟。

4. 結論

在積體電路製程光阻去除技術是具有潛力的，而且超臨界流體二氧化碳系統可以使用在其他的應用上，這裡我們使用 PGMEA 和 EA 做為修飾劑以提高光阻在超臨界流體的溶解性，用田口實驗設計，萃取效率最好達到了90%和五個因子個別的貢獻度，在密封萃取槽中去除樣品，建議靜態時間不要超過2.5分鐘為了使更多的光阻溶解建議添加的修飾劑最多加1.25毫升，在熱力學之後，以接近35分鐘的動力沖洗去除機制，為降低光阻聚合物在玻璃上的過度溫度，藉由提高超臨界流體二氧化碳的壓力到達臨界點和增加溫度使晶片上的光阻融化，透過許多方法的改進和優化例如：萃取槽的設計、加大晶片和流動的路徑可降低光阻吸收度的不良影響。

Reference

- [1] S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky, Future Trends in Microelectronics, IEEE, 2002.
- [2] G.E. Moore, Electronics, 38 (1965) 114.
- [3] E.D. Williams, R.U. Ayres, M. Heller, Environ. Sci. Technol, 36 (2002) 5504.
- [4] U.B. Kompella, K. Koushik, Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst. 18 (2001) 173–199.
- [5] K. Johns, G. Stead (Eds.), Supercritical Fluids for Coatings-From Analysis to Xenon.

A Brief Overview, Vol. 2, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, NY, 1999.

- [6] J. McHardy, S.P. Sawan, *Supercritical Fluid Cleaning Fundamentals, Technology and Applications*, Noyes, Westwood, NJ, 1998.
- [7] A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 1111.
- [8] J.L. Chen, C.Y. Liu, *Anal. Chim. Acta*, 494 (2003) 125.
- [9] J.W. King, L.L. Williams, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 7 (2003) 413.
- [10] G.L. Weibel, C.K. Ober, *Microelectro, Eng.*, 65 (2003) 145-152.
- [11] A. O'Neil, J.J. Watkins, *Green Chem.*, 6 (2004) 363.
- [12] J.B. Rubin, L.B. Davenhall, J. Barton, C.M.V. Taylor, K. Tiefert, *IEEE/CMPT Int. Electro Manuf. Technol. Symp. 23rd*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1998, 308.
- [13] J.B. Rubin, L.B. Davenhall, C.M.V. Taylor, L.D. Sivils, T. Pierce, *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, Danver, MA, 1999,13.
- [14] L. Frazer, *Enviro. Health Perspect.*, 109 (2001) A382.
- [15] L.B. Rothman, R.J. Robey, M.K. Ali, D.J. Mount, *IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference*, 2002,372.
- [16] D.J. Mount, L.B. Rothman, R.J. Robey, M.K. Ali, *Solid State Technology*, 7 (2002) 103.
- [17] F. Reche, M. C. Garrigos, A. Sanchez, A. Jimenez, A., *J. Chromatogr.*, A 896 (2000) 51.
- [18] M. Careri, L. Furlattini, A. Mangia, M. Musci, E. Anklam, A. Theobald, C. von Holst, *J. Chromatogr.*, A 912 (2001) 61.
- [19] J.L. Chen, C.Y. Liu, *Anal. Chim. Acta*, 528 (2005) 83.
- [20] S.P. Sawan, Y.T. Shieh, J.H. Su, G. Manivannan, W.D. Spall, *Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology & Applications*, Noyes Publications, Norwich, NY, United States, 1998.

Table 1

Design matrix for L16 (4^5) factorial experiments and results

Run	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	Absorbance ^a	Recovery (%) ^b
1	1	1	1	1	1	0.675	34.3
2	1	2	2	2	2	0.360	44.5
3	1	3	3	3	3	0.344	41.6
4	1	4	4	4	4	0.191	29.6
5	2	1	2	3	4	0.375	26.8
6	2	2	1	4	3	0.218	36.7
7	2	3	4	1	2	0.607	92.6
8	2	4	3	2	1	0.565	23.0
9	3	1	3	4	2	0.698	43.4
10	3	2	4	3	1	0.655	75.5
11	3	3	1	2	4	0.250	38.6
12	3	4	2	1	3	0.406	22.1
13	4	1	4	2	3	0.313	75.7
14	4	2	3	1	4	0.472	30.9
15	4	3	2	4	1	0.375	50.0
16	4	4	1	3	2	0.138	34.2

^a The absorbance at 280 nm for the extract corresponding to the experimental conditions described in Table 2.

^b The PR. recovery corresponding to the experimental conditions described in Table 3.

Table 2

Factors on L16 factorial design with PGMEA spiked and their significant contribution

	<i>A</i> ; oven temp. (^o C)	<i>B</i> ; CO ₂ pressure (atm)	<i>C</i> ; static time (min)	<i>D</i> ; dynamic time (min)	<i>E</i> ; spiked PGMEA (ml)
<i>1</i>	50 (0.392) ^a	500 (0.515)	15 (0.320)	25 (0.540)	0.75 (0.568)
<i>2</i>	80 (0.441)	400 (0.426)	10 (0.379)	20 (0.372)	0.50 (0.451)
<i>3</i>	110 (0.502)	300 (0.394)	5 (0.520)	15 (0.378)	0.25 (0.320)
<i>4</i>	140 (0.325)	200 (0.325)	0 (0.442)	10 (0.371)	0 (0.322)
SSF ^b	0.0675	0.0746	0.0883	0.0831	0.1695

^a Datum in the parentheses presents the average response absorbance of individual factor.

^b The sum of squares due to a factor.

Table 3

Factors on L16 factorial design with EA spiked and their significant contribution

	<i>A</i> ; oven temp. (°C)	<i>B</i> ; CO ₂ pressure (atm)	<i>C</i> ; static time (min)	<i>D</i> ; dynamic time (min)	<i>E</i> ; spiked EA (ml)
1	95 (37.5) ^a	500 (45.0)	7.5 (36.0)	40 (45.0)	1.50 (45.7)
2	105 (44.9)	490 (46.9)	5.5 (35.8)	35 (45.5)	1.25 (53.7)
3	115 (44.9)	480 (55.8)	4.0 (34.8)	30 (44.6)	1.00 (44.0)
4	125 (47.7)	470 (27.3)	2.5 (68.4)	25 (39.9)	0.75 (31.5)
SSF ^b	229.2	1709.2	3244.0	80.7	1011.7

^a Datum in the parentheses presents the average response recovery of individual factor.

^b The sum of squares due to a factor.

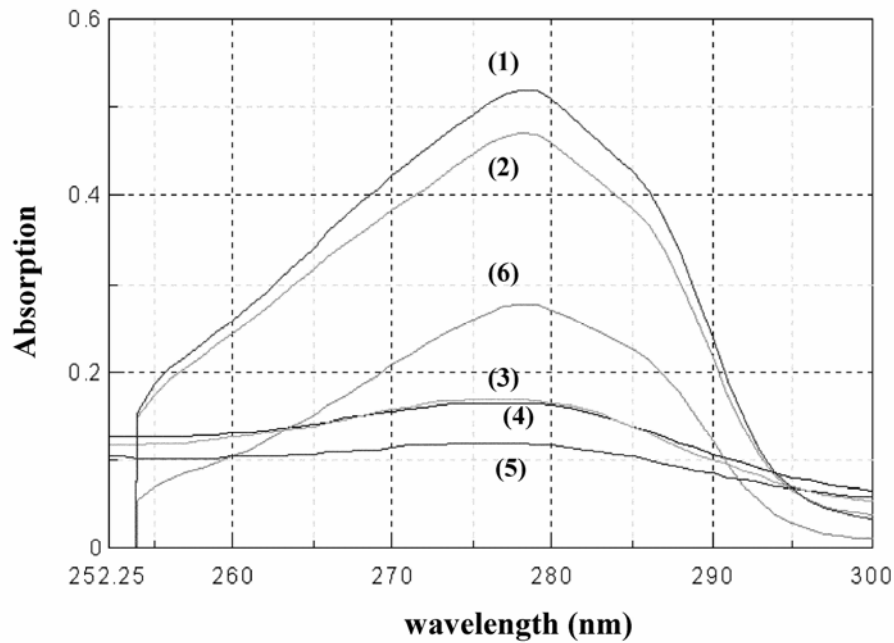


Fig. 1. UV absorption spectrum of hard baked photoresist dissolving in organic solvent. (1) PR-A in PGMEA; (2) EA; (3) ethanol; (4) methanol; and (5) acetonitrile. (6) PR-B, YSB 663 in ethylacetate.

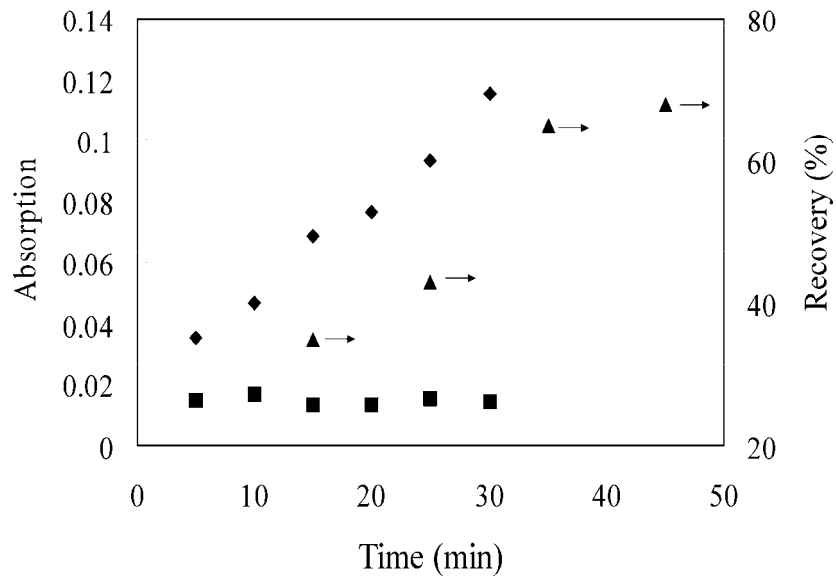


Fig. 2. Effects of the supercritical CO₂ purging time on the 280 nm absorption and the recovery of PR-B. (◆) blank SFE test on the collection medium, PGMEA; and (■) EA. (▲) the recovery under the condition, *A4B3C4D2E3*, defined in Table 3.

計畫成果自評部份:本研究內容與原計畫相符，達成預期目標，研究成果已投稿於 SCI 學術期刊，感謝國科會經費補助。