

表 15-6 6 级臭气强度表示法

臭气强度	表 现
0	无臭
1	刚能感觉到臭气 (检测阈值浓度)
2	能分辨臭气种类很弱的臭气 (认知阈值浓度)
3	易感觉到臭气
4	较重臭气
5	强烈臭气

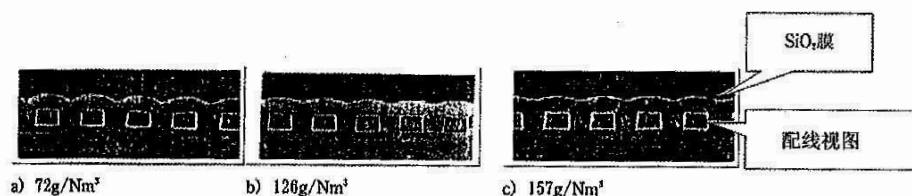
15.2 臭氧在半导体上的应用

15.2.1 概要

半导体制造业中,随着高浓度臭氧气体制造技术的进步,使其高速反应成为可能,在追求生产率 (through-put) 各工业领域,已开始应用臭氧气体。随着无金属沾污之清洁臭氧气制造技术的进步,在氧化膜 CVD (化学汽相淀积)、ALD (原子层淀积)、去除有机物 (抛光、基板清洗、去除保护膜)、改善表面质地等半导体制造领域,臭氧气体不断得到应用。应用臭氧气体的特点为,其强氧化力可实施低温工艺,另外产生的微粒子少,适用于微细化装备的工艺等。

15.2.2 氧化膜 CVD^{16) 17)}

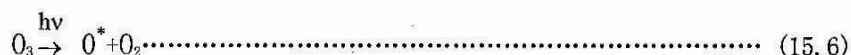
臭氧气体应用在半导体工艺中,CVD 膜成型技术是使用最广泛的实用技术之一。具体就是臭氧氧化有机硅烷的一种—TEOS {原硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ },从而在基板上形成硅氧化膜 (SiO_2) 的方法。 SiO_2 膜广泛应用在配线的层间绝缘、元件分隔 (绝缘)、元件保护 (钝化) 等。相比以往所用甲硅烷 (SiH_4) 与氧反应的成膜法,臭氧工艺具有①低温化 (约 $700^\circ\text{C} \rightarrow$ 约 400°C),②流动性好,膜的台阶包覆性 (step coverage) 明显提高,③微粒子的生成量少等特征。特别是用高浓度臭氧气体时,在提高成膜速度,膜的致密性及含水量等方面提高了膜质量。且用高浓度臭氧增大了膜的流动性,提高了其台阶包覆性,这一点在实用上非常重要。图 15-8 所示是视图上 SiO_2 膜对臭氧浓度的依存性一例。图中可知,当臭氧浓度从 $72\text{g}/\text{Nm}^3$ 提高到 $157\text{g}/\text{Nm}^3$, SiO_2 表面的凹凸变小,从而改善了膜的平面性。

图 15-8 TEOS- O_3 CVD 膜之台阶包覆性与臭氧浓度的依存性¹⁸⁾

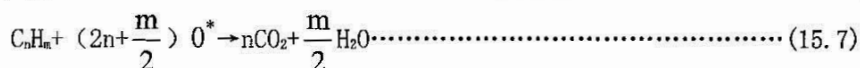
最近,在设计规范为 100nm 以下的最尖端装备上,膜流动性强的 TEOS- O_3 热 CVD 技术作为一项纵横比大,能在狭窄间隙内埋入绝缘膜的技术而受关注¹⁸⁾。并对用 HfO_2 或 $HfO_2-Al_2O_3$ 等,原子一层中成膜的 ALD 作为栅氧化膜寄予厚望¹⁹⁾。

15.2.3 去除有机物²⁰⁾

在除去及清洗基板表面附着有机物或照相制版工艺中不要的光刻胶时可应用臭氧气体。基板上的有机物经由以下所示的过程成为挥发性的 CO_2 与水而被清除。先将臭氧气体加热至 200℃ 以上并用 200nm 以下的紫外线照射,使之发生如式 (15.6) 的臭氧分解反应,产生氧原子。



臭氧所产生的氧原子活性极高,通过式 (15.7) 所示的过程,氧化分解难降解性有机物。



m、n 为系数。

用此方法可清洗半导体用晶片、LCD (液晶显示) 用玻璃基板、精密光学零件等基板。其清洗性能在改善润湿性等上得以确认。例如,石英玻璃表面受有机物等污染后,就会表现出不沾水的疏水性,但清洗后,又呈亲水性。此变化通过测量基板上接触角即可评判。与一般的湿洗方式相比,臭氧清洗具有①纯粹是化学反应,清洁时无损伤,②干燥处理故无须干燥等特点。为进一步提高洗净性,多采取高温加紫外线并用。在用此方法除去光刻胶时,特称之为臭氧抛光(灰化)。在进行臭氧抛光时,基板温度须设置在 200℃ 以上,以有效利用式 (15.6) 的反应。相比常用的等离子去胶法,臭氧工艺具有①无带电粒子对元件的损伤,②基板氧化膜表面凹凸少,③产生微粒子少等特点。且应用臭氧抛光技术,可将光刻胶各向同性氧化腐蚀,实现了光刻胶图案细线化的技术。该方法经 2 分钟的臭氧处理,可将线幅从 190nm 细化至 100nm,更可加工 50nm 的栅电极²¹⁾。

此外,也有提出在臭氧气体中添加微量水蒸气,使有机物氧化分解再加水分解,从而在低温下快速去除光刻胶的工艺²²⁾。此方法如图 15-9 所示,让臭氧气体在水中发泡,在 T_w (大气湿球温度) 水温下成为含饱和水分的湿润气体用于基板处理,以去除基板上的光刻胶。由臭氧与水氧化及加水分解的光刻胶可变成溶于水的羧酸等而溶解至水中被除去。此方法在温度 80℃ 时对光刻胶的去除速度达 1.5 $\mu m/min$ 左右,此法正应用于要求低温工艺的 LCD 制造工程中。用抛光法时,为使光刻胶完全氧化成 CO_2 与水,需 200℃ 以上的高温处理,但如果仅分解成羧酸,也可低温处理。此外,正在探讨用臭氧气体溶于纯水的臭氧水方法²³⁾,但臭氧在水中的溶解度较低,基板上的水膜将构成臭氧气体渗入的阻力,因此,无法将高浓度臭氧气体直接供给基板上的光刻胶,去除速度仅 0.1 $\mu m/min$ 左右。但如用湿润臭氧方式,仅供加水分解所需量的水分,基板上水膜非常薄,高浓度臭氧气体可直接作用于光刻胶,因此,

能以相当臭氧水 10 倍以上的速度去除光刻胶。还有报告称²⁴⁾，用醋酸代水还可适用于水中腐蚀性强的钼 Mo 配线设备。

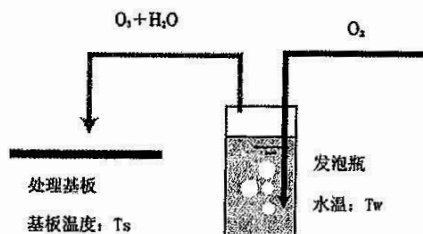


图 15-9 加湿臭氧处理去除光刻胶²²⁾

15.2.4 表面改性

用于控制 LCD 的 TFT（薄膜晶体管）或快速存储栅氧化膜要求低温度，漏电电流小，击穿电压高等。为满足此要求，正开发用浓度 90% 以上的超高浓度臭氧技术²⁵⁾。经证实，Si 基板能在 400℃ 的极低温（过去氧方法为 900℃）达到以往同等以上的氧化膜形成速度，且漏电电流很低（电场强度 7MeV/cm 时为 $10^{-8}A/cm^2$ 以下），而绝缘电压很高（13MV/cm）。支撑此新技术的基础是超高浓度臭氧气体生成技术，现已能在 90K 左右的温度下将臭氧液化，制造出高浓度、高纯度的臭氧气体²⁶⁾。但高浓度臭氧气体会发生爆发性的自行分解反应，因此，必须使用内面经钝态处理（铬氧化膜）的配管，或在 100Pa 左右的低压下使用等，以充分考虑其安全性。

15.2.5 其他应用

与其他金属相比，Ru（钌）氧化其电阻值也不太会上升，故有望用作电容器的电极材料。已知 Ru 能用臭氧气体腐蚀。有报导用浓度为 $100g/Nm^3$ ，流量为 10slm（Standard Liter per Minute）的臭氧气体照射基板时，Ru 与光刻胶之腐蚀速度的关系²⁷⁾。当去除对象为光刻胶时，随着基板温度的上升，腐蚀速度会以指数函数增加。这说明当温度上升，反应速度加快，同时式（15.6）反应中有效生成了反应活性高的活性氧原子。而当温度在 120℃ 左右时，Ru 最易被腐蚀。当 120℃ 以下，Ru 会被 O_3 氧化成挥发性的 RuO_4 而除去。此时随基板温度上升，氧化反应速度加快，Ru 的去除（腐蚀）速度就会加快。但在 120℃ 左右的温度下，式（15.6）中的反应所生成氧原子将 Ru 氧化成不易挥发的 RuO_2 ，从而无法将 Ru 除去。即去除 Ru 主要取决于 O_3 。这与去除光刻胶等主要取决于 O^* 的情况不同。

本文摘自《臭氧技术手册》 【修订版】原著（日）臭氧协会 津野 洋
翻译 方荣楠
主审 李汉忠 王占生