



半導體用超高純度臭氧水 供給裝置

范國威／譯

日本Sasakura公司於1986年經由日本通產省工業技術院大阪工業技術研究所的技術指導，首開日本國內製造及販賣「電解法」臭氧產生裝置的先例，從小規模到大規模，已累積了達1000台裝置的產量。本文就臭氧水供給裝置和臭氧的特性方面的知識加以介紹。

嚐試利用臭氧於半導體製造等，以往曾有使用氣態臭氧的硫酸＋臭氧、紫外線臭氧來做乾式洗淨、灰燼器等的应用，但近年來，以臭氧水來代替藥品為目的的洗淨和表面氧化、親水化、去除有機薄膜等多用途的利用方法也陸續的開發出來。

臭氧水和個別特定目的所使用的藥品相比較，在速度和效果方面，比藥品遜色之處所在多有，但是無論如何，如果臭氧水分解成氧氣的話，那麼就只是水而已，在殘留性和排水處理，還有對環境的影響少，再加上其高純度化的境界，使它的優點遠遠的凌駕於藥品，爾後，臭氧水製造的進步和利用技術的發展，大大的隱含著它有可能成為21世紀的半導體製造等生產過程的主流。

日本Sasakura公司於1986年經由通產省工業技術院大阪工業技術研究所的技術指導，首開日本國內製造及販賣「電解法」臭氧發生

裝置的先例，從小規模到大規模，已累積了達1000台裝置的產量。在半導體製造等的用途方面，也隨著更高純度、更高濃度、更容易使用的臭氧水供應裝置的製作，一併致力於臭氧利用技術的開發。

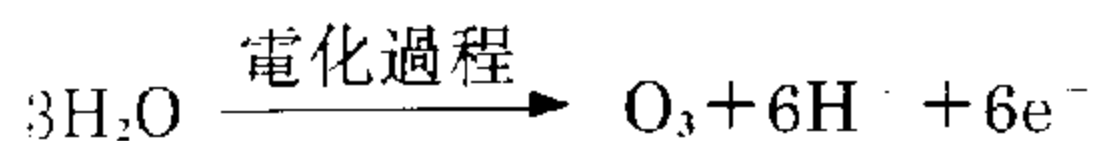
本文就臭氧水供給裝置和臭氧特性方面的知識加以介紹。

「電解法」臭氧產生裝置 「Ozonemaster-R」

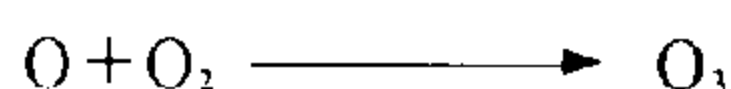
將固體高分子電解質膜以多孔質的陽極和多孔質的陰極夾住，對陽極供給純水，並施加以直流電壓的話，在陽極，純水會被電解而產生氧氣。氫離子則在固體高分子電解質膜中移動，到達陰極後變成氫氣。這種水電解技術只要將兩極以電解質膜隔開，而且除了純水之外完全不需要使用電解質等的藥品之故，通產省

工業技術院大阪工業技術研究所用它來達成得以廉價製造氫氣為目的的技術。這時，如果在陽極使用對臭氧（O₃）的電解合成具有優良特性的觸媒電極時，臭氧會伴隨氧氣發生。這樣，經由開發新的電解技術，從純水產生了臭氧。

從水產生O₃，乍看之下好像不可思議，但由下列化學反應式來思考，就可以理解了。



以往臭氧是以氧為原料導入放電的空間，根據雷電的原理而做成的，乃是我們所熟知的常識。可了解與下式：



所示的，在原理上的根本差異。

圖1為構成本裝置核心的電解槽的模式圖。

臭氧水供給裝置的概要

把電解槽所產生的臭氧氣體導引到適當的氣液分離槽，使之與作為原料的純水分離而取出，然後用膜式臭氧氣體溶解模組使之與超純水做氣液接觸而得到臭氧水。

臭氧水的濃度以溶存臭氧水監視器來檢出做回授控制，使臭氧氣體的產生量被控制在一定值。

多餘的臭氧氣體經由該模組的排氣口排出，導引到排出臭氧分解器中轉化成氧氣。另外電解槽的陰極所產生的氫氣，經由觸媒燃燒與空氣中的氧氣反應又變回水蒸氣。

這些東西完全被收容在筐體內，伴隨筐體排氣的取出，經常以臭氧洩露感測器、可燃性氣體警報器來做監視的工作，圖2表概略的系統。

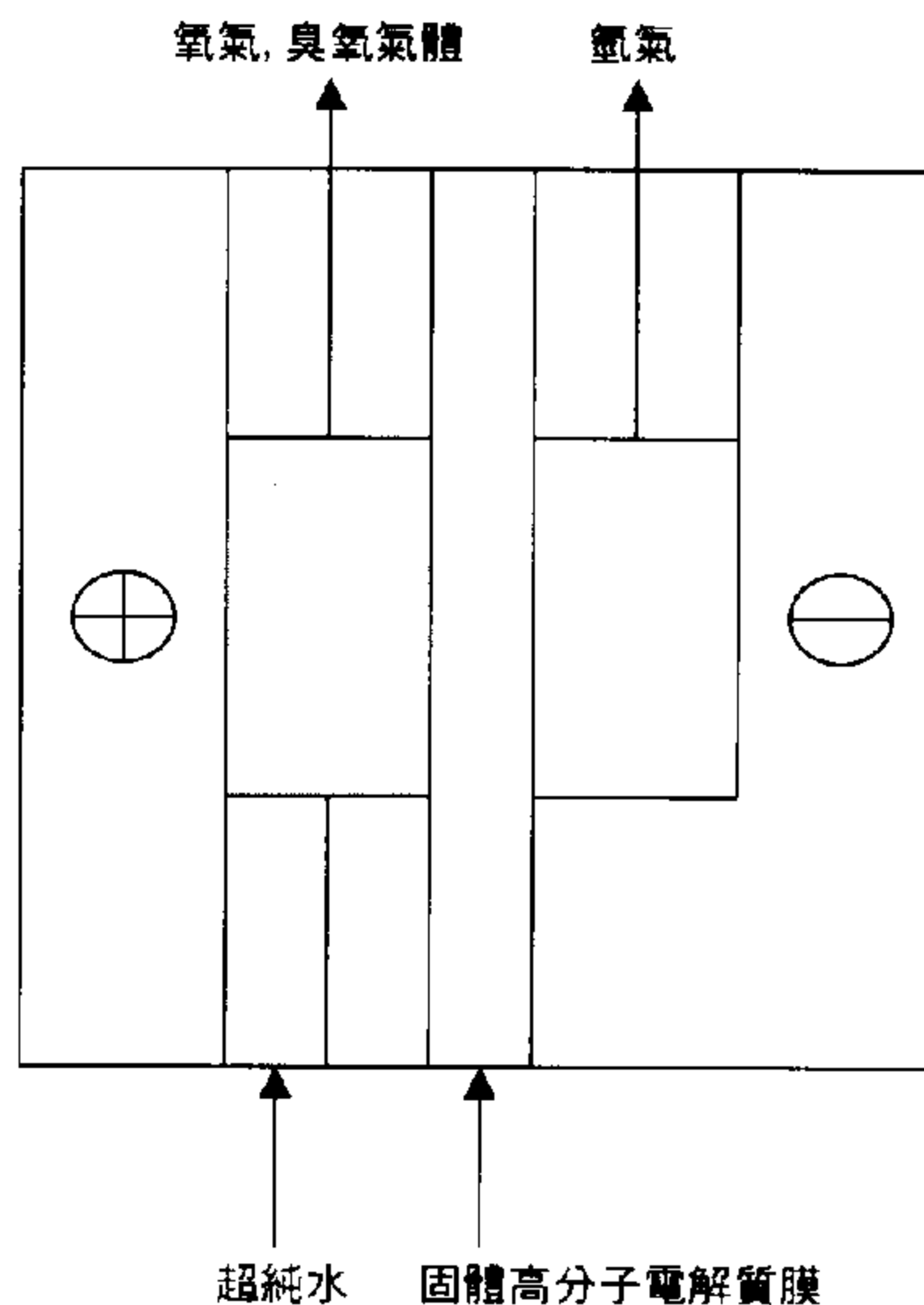


圖1 電解槽的模式圖

OZONEMASTER-R的特徵

(一)超高純度

本裝置中由於原料是超純水，在達成高純度的要求上確實非常合適。目前以氧氣為原料的放電式Ozonizer雖然經由顯著的技術革新以獲取超高純度化，但氧氣本身要先達到高純度，輸送的器具和配管必須清潔，處於最嚴苛的環境中放電電極材料的檢討，等等根本的問題很多，在成本和品質提升的考慮上是否不如電解法的臭氧呢？

電解臭氧最初誕生的時候就著眼於臭氧的純度上。表1為1987年7月的第114次三誘技研Seminar「Ozonizer 技術的進步及其應用」中所發表的電解臭氧氣體中不純物的測定例，如所預測般，臭氧氣體1公升裏面，雖然只有號稱數ng的高純度，但仍可檢出微量的鈉、鐵、鉻、鋁，公司制定了使臭氧氣體更高純度化的方法，根據該方法可達到檢出界限以下（

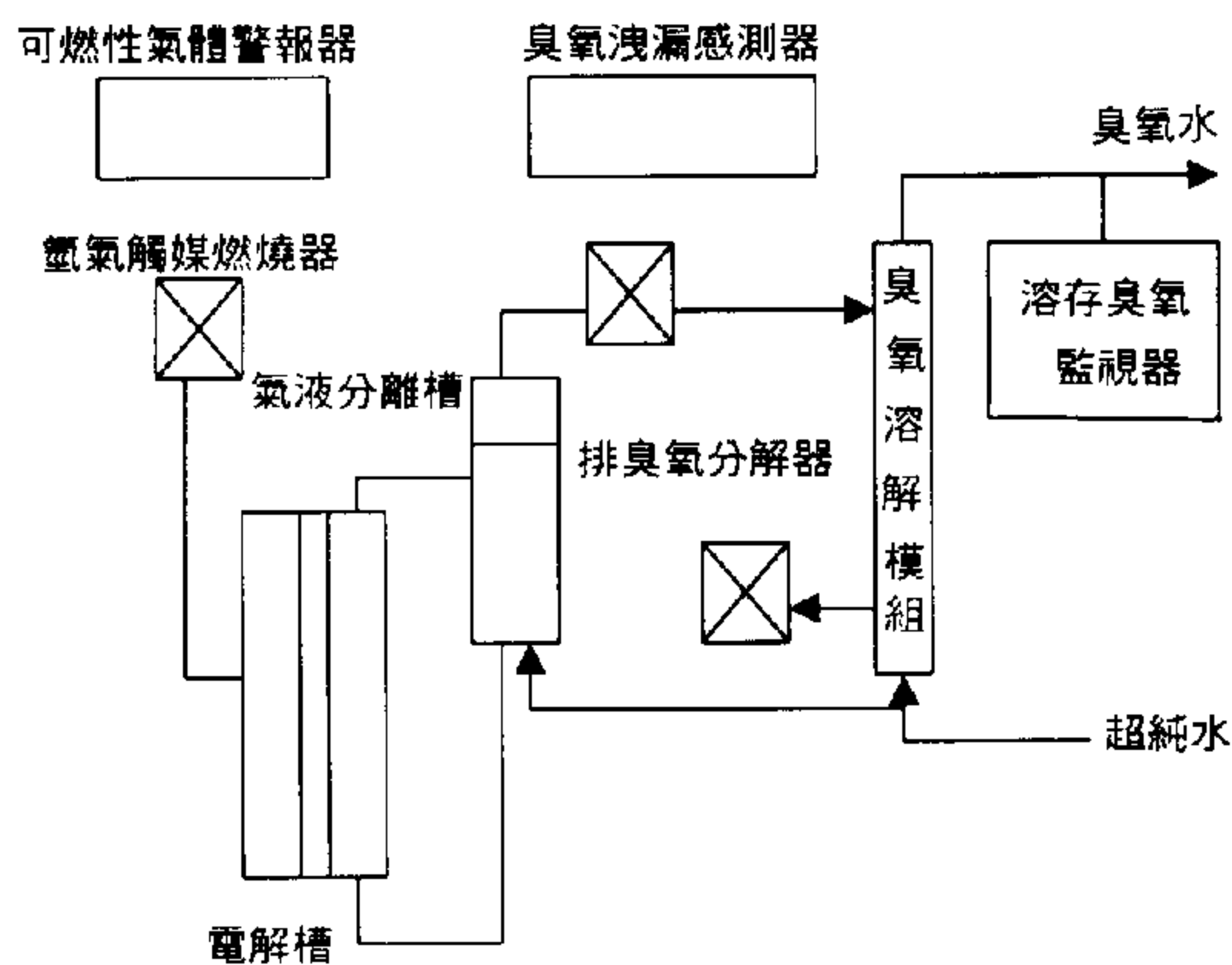


圖2 臭氧水供給裝置

表1 臭氧氣體中微量的金屬不純物濃度
(單位: ng/ℓ)

Na	< 1 (0.2)
Cu	< 1
Fe	5
Cr	< 1 (0.8)
Ni	< 1
Pb	< 2
Al	< 1 (0.1)
Ti	< 1

數值為1/10以下)的高純度。

表2為臭氧水的不純物濃度和原料純水比較的結果，可看出沒有發生任何的污染。另外將矽晶圓浸到此臭氧水中，並對其表面的不純物濃度加以測定的結果也得出來了，顯示所有的元素都在 10^9 原子/cm²以下。

(二)臭氧水濃度

用高分子電解質膜來電解純水時，除了臭氧水之外還產生了氧氣。臭氧水的濃度雖然與臭氧氣體的濃度和亨利定律（描述氣體對液

表2 臭氧水的不純物濃度和原料純水比較結果
(單位: ng/ℓ)

元素	原料純水	臭氧水
Fe	< 10	< 10
Cr	< 10	< 10
Ni	< 5	< 5
Al	< 10	< 10
Na	< 5	< 5
Cu	< 10	< 10

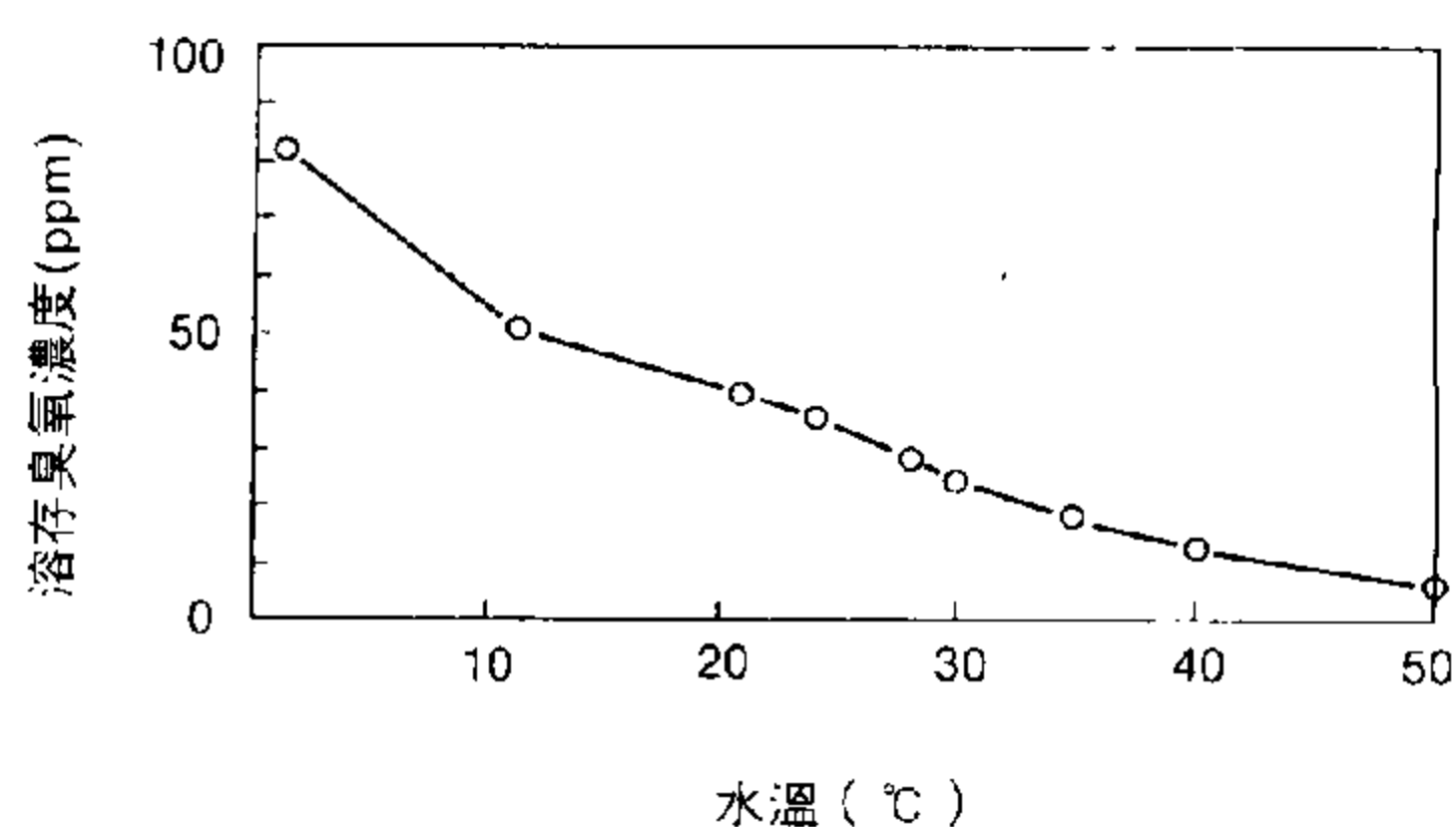


圖3 溶存臭氧的飽和濃度

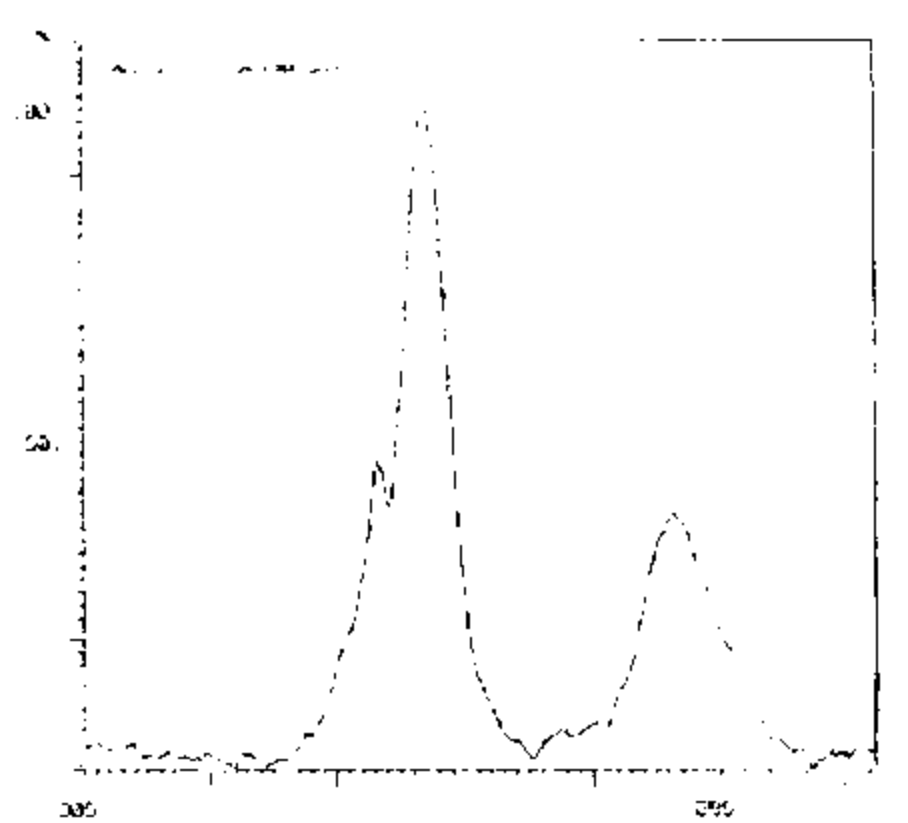
體的溶解量與壓力關係)有關，但臭氧濃度與陽極的觸媒電極能力有最直接的依存關係，現在的技術為其濃度在200~250g/Nm³。圖3雖為本公司實際測得的溶存臭氧飽和濃度，但在常溫大氣壓下，其值約為40ppm。

(三)臭氧水濃度的安定性、多樣性

臭氧水濃度的安定性大受臭氧溶解模組的特性、構造和控制系統所左右。

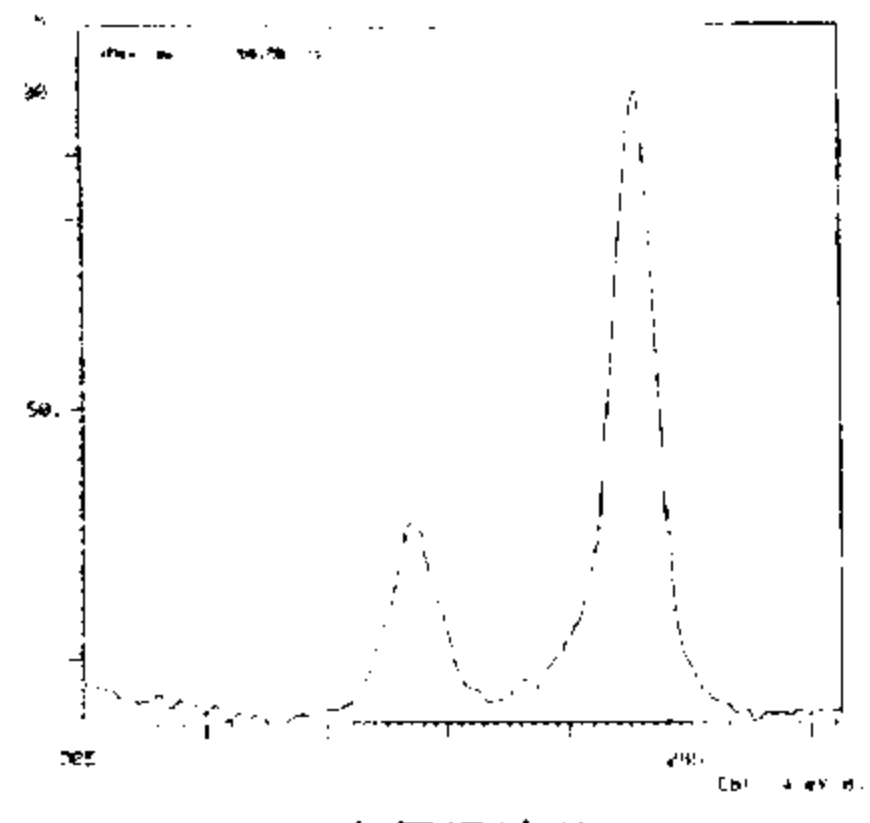
首先，盡可能的把臭氧溶解模組的氣體保有體積縮小，對臭氧水濃度的變更和安定性是重要的。另外，電解臭氧在低輸出時，其電流效率隨著運轉時間而變化，因此自動控制是不可或缺的。公司掌握這些特性，對於臭氧水的間歇性供給等，在幾分鐘內的濃度變化，同時供給不同濃度的臭氧水等，可以應付多樣的需

管狀材料的FEP浸在臭氧水（濃度約35ppm）中5個月後，透過X光電子分光（XPS）觀察其Cl_{1s}電子的波峰偏移



原材料

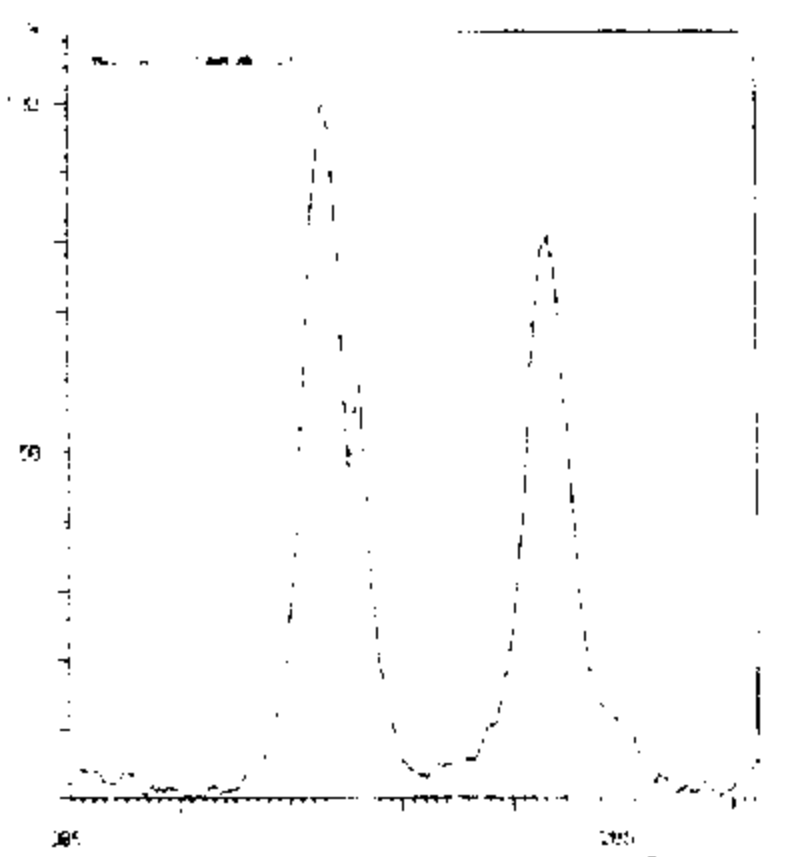
管狀材料的FEP浸在臭氧水（濃度約35ppm）中5個月後，透過X光電子分光（XPS）觀察其Cl_{1s}電子的波峰偏移



臭氧浸漬後

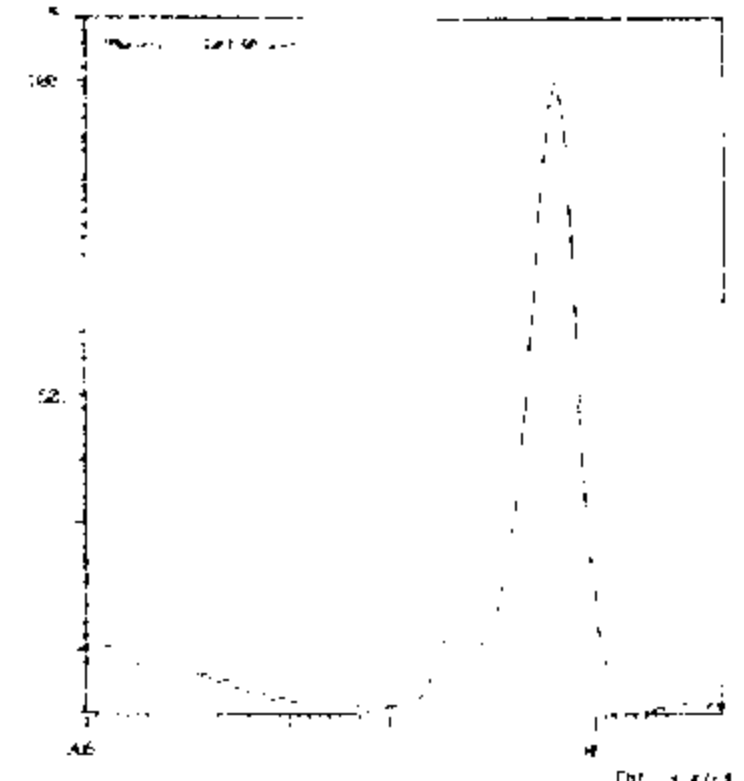
(a)FEP管經臭氧浸漬後的XPS資料

管狀材料的PFA浸在臭氧水（濃度約35ppm）中5個月後，透過X光電子分光（XPS）觀察其Cl_{1s}電子的波峰偏移



原材料

管狀材料的PFA浸在臭氧水（濃度約35ppm）中5個月後，透過X光電子分光（XPS）觀察其Cl_{1s}電子的波峰偏移



臭氧浸漬後

(b)PFA管經臭氧浸漬後的XPS資料

圖4

求。

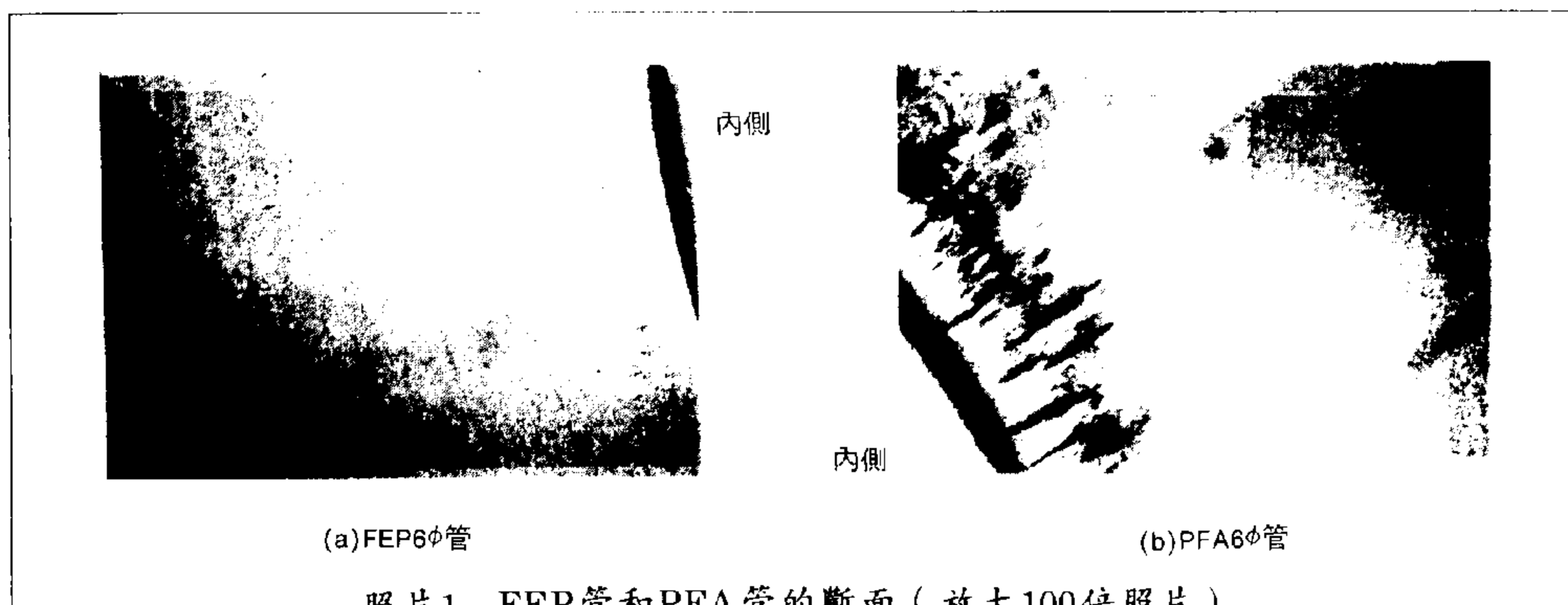
(四)耐臭氧材料

一般，氟樹脂被認為是具有優越的耐臭氧性之材料，但再加以仔細的考查，氟樹脂中，性能的優劣也有相當大的差別。

從結論方面而言，FEP 樹脂表現出最良好的耐臭氧性，構成了裝置中連接到氣體、液

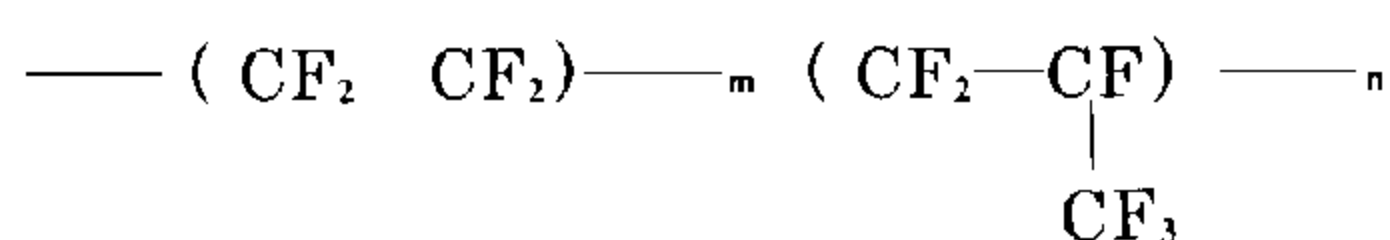
體的基本材料。照片1為FEP管和PFA管在臭氧氣體暴露的試驗後，斷面以光學顯微鏡來觀察到的結果，但PFA樹脂很明顯的產生了「裂窩」，以肉眼也能看出透明的管子也變成了不透明，而相對於此，FEP則沒有這樣的現象。

再看看圖4，對兩者的表面經由X光的電子分光所得出的Cl_{1s}電子的波峰移位測定的

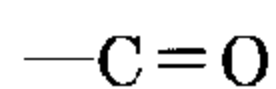


照片1 FEP管和PFA管的斷面（放大100倍照片）

結果，PFA樹脂，被認為由C-F結合的波峰已經完全的消失了。這裏還有更加詳細檢討的地方，結論還沒有得出來之前，認為其優劣的差別是不是還不那麼的明確呢？FEP樹脂是由四氟化乙烯和六氟化丙烯共同聚合的樹脂，其構造式為



由於構造是所有的結合為C-C，而在C-C周圍的CF普遍的為F所包覆，因此想像是否因為如此而最不易受到臭氧的影響呢？另一方面，PFA樹脂在構造上其末端的氟碳酸



F

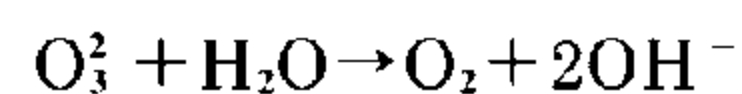
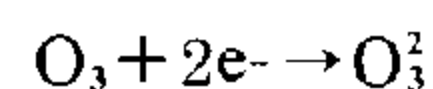
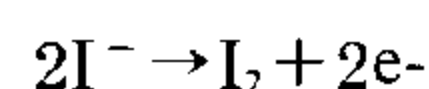
為具有不安定的反應基，將這個反應基做成全氟化的嘗試正在進行中^[1]。如果臭氧劣化是由這個部分所引起的話，說不定會有效果。

PTFE樹脂雖然完全是由C和F所組成的聚合物，但因缺乏熔融性之故，做成管狀的材料時，除了表面粗度的問題外，對臭氧固然具有優良的化學安定性，然而在聚合物之間卻以目視就能夠確認局部的剝離，需要加以注意。

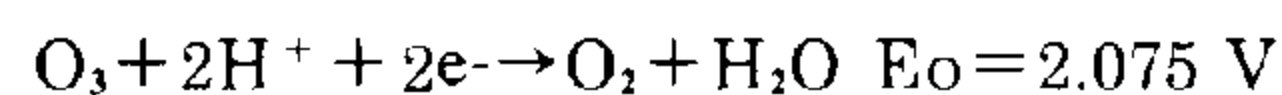
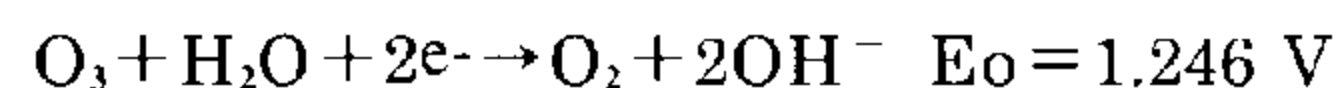
臭氧的「分子洗淨效果」

臭氧是由3個氧分子所組成的物質，氧化力強，雖然被認為易將對象反應物氧化成氧化物，然而更正確的理解應該是它奪取周圍物質電子的能力特別強吧！這是由於臭氧的分子在構造上，以 π 結合所構成的電子基本上不足所致^[2]。

例如使用於臭氧化學分析方法中，碘離子（ I^- ）經由臭氧把電子剝離取出，形成了碘分子（ I_2 ）。 O_3 會



臭氧的標準電極電位（根據日本化學會編化學便覽）為



幾乎所有金屬離子化的能量都遠高過這些數值。基板表面上以分子層次附著的污染物與其說是附著倒不如把它當作電子的結合，貢獻給這種結合的電子為臭氧所奪取，污染物成了離子而脫離，這樣的想法就是臭氧洗淨效果的機制

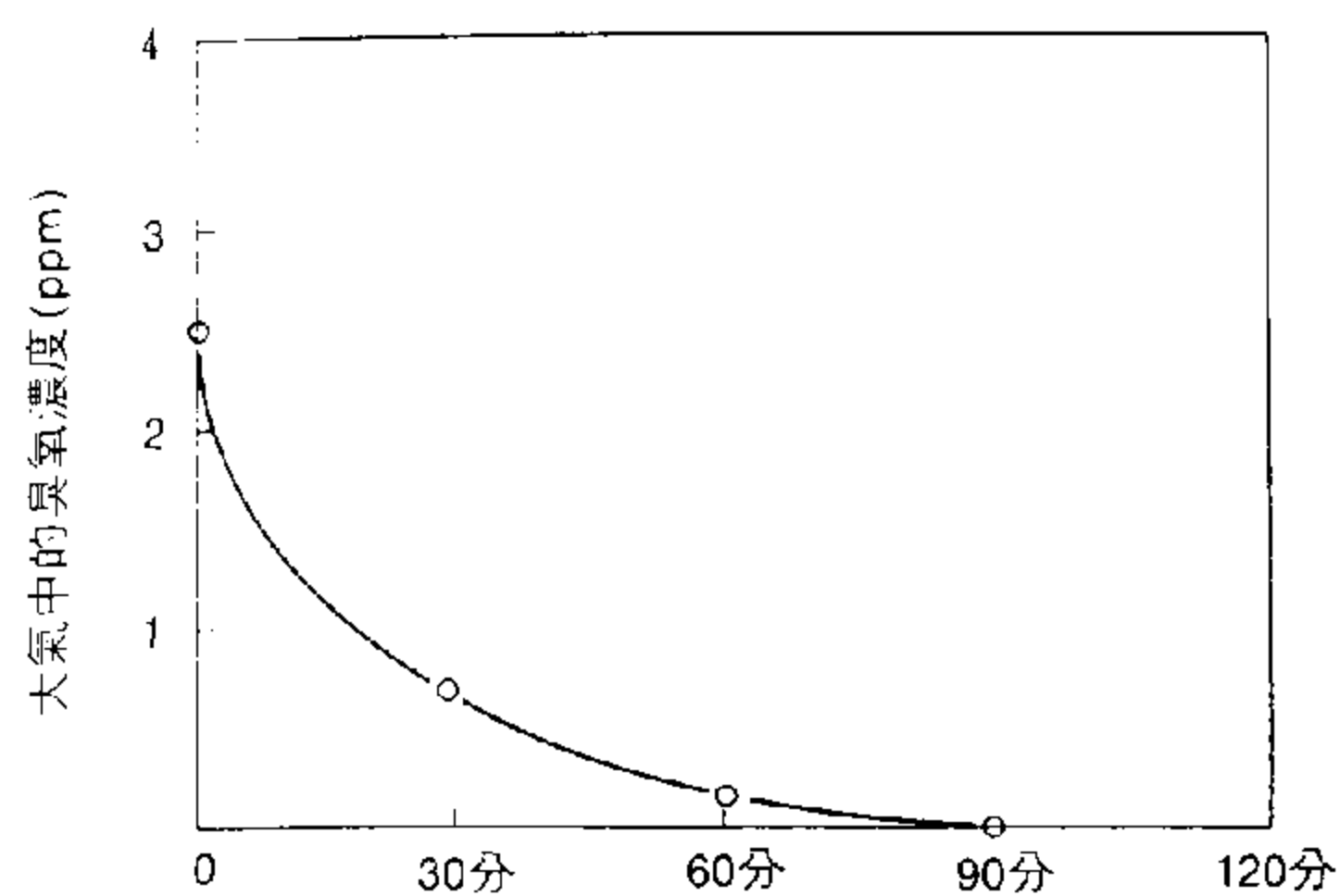
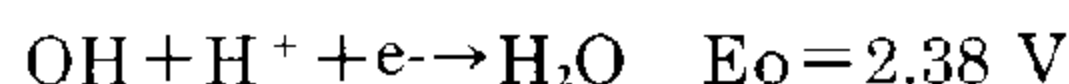
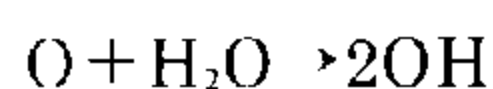
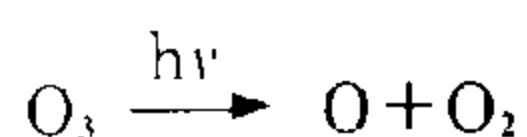


圖5 大氣中的臭氧濃度變化狀況

吧！

另外，當臭氧吸收了紫外線而分解時，會表現出更為強勁的電子吸取能力。



例如，縱使讓臭氧對含酒精的水作用，只生成有機酸，而要使碳分離成為碳酸氣體是無法做到的，但如大家所熟知的經由臭氧和紫外線併用的話就可能了。

像這樣，可期待臭氧擁有的尖銳洗淨效果，對於基板上污染物以粒子層次附著的情形，如果純以氧化的觀點來看，縱使以臭氧來加以處理這些污染物，是否在表面上蝕掉極薄的一層呢？只有被氧化而已，污染物應該不太可能從基板剝離吧！從這種特性看來，認為將臭氧稱做「分子洗淨效果」倒是很貼切的說法。

臭氧的安全對策

臭氧基本上是密閉起來使用的。對臭氧水供應裝置的排氣臭氧做強制分解，並以臭氧洩漏感測器做常時監控。使用點經由強制排氣，使散開的臭氧氣體不會洩漏到作業區域。雖然

勞動省所規定的安全規則，作業環境的容許臭氧濃度為0.1ppm，但因為已經會發出令人不愉快的味道，所以如果感覺到臭氧的臭味，就停止作業，必須檢查強制排氣的流動和裝置的異常。

忍受臭氧的臭氣繼續作業的話，會感到噁心、喉嚨痛、頭暈，更進一步則會出現頭痛等的症狀。這種情形，如圖5所示，把臭氧洩漏到大氣中就會自然分解之故，只要將裝置的運轉停止，經過一段時間之後，就可回復原來的狀態。

另外，臭氧水供應裝置的內部有充滿了高濃度臭氧氣體的地方，所以，開啟這個部分的時候必須對內部做了充分的趕氣之後才可慎重的執行等，需要注意其處理的程序。另外，排水系統裏面有中間水槽等的情形時，其空間的部分會充滿散開的臭氧氣，因此需要有防止不注意而開啟的處置。

由純水產生臭氧已經過了十多年。所得到的臭氧濃度和品質上有其特徵，雖然當初就一直摸索它在半導體製造方面的用途，但是當時是以氣體狀的方式來利用為主之故，所以沒有將其特點充分的活用。近年以來，由於是以臭氧水的方式來利用，「電解臭氧」的有用性才被充分的發揮出來。今後Sasakura公司也將在臭氧及其週邊技術、有效的利用方法等繼續開發。■

參考文獻

- [1]山邊，松尾：氟素系材料的開發，CMC，p.53
- [2]曾根：氧化與還原，培風館p.35

（本文譯自日本「電子材料」月刊1999年8月號）

（范國威先生現任職華新麗華(股)公司）