

銅製程化學機械研磨廢水化學性質與處理

作者：G. A. Krulik, K. Kramasz, J. H. Golden, Microbar Inc.

翻譯：侯萬善

概述

在 1997 年，美國半導體產業協會(SIA)設定的國家半導體技術目標(NTRS)預測：到了 2001 年，積體電路線幅會從 0.5 毫米至 0.25 毫米減至 0.18 毫米。銅製程化學機械研磨法將普遍應用於小於 0.25 毫米規格的產品，因此，預期其相關設備與耗材將會擴大市場佔有率。其中研磨漿的應用增加，也表示水資源的需求也會增加，也因此廢水的產生量亦將增高。然而，美國半導體產業協會的國家半導體技術目標卻希望廢水的產生量能夠降低，這就會使廢水中的污染物質濃度增加。早期化學機械研磨法的廢水量比率較低，所含的污染物質，如矽與氟化物，常藉著與其他製程廢水混合稀釋，或以製程廢酸中和系統(AWNS)處理；但是此中和系統無法排除懸浮粒子與重金屬。為了有效解決化學機械研磨法的廢水，有必要先了解其廢水化學性質與有效處理方式。

化學機械研磨法的廢水化學性質

化學機械研磨法的廢水通常含有多種無機與有機污染物質，但受限於商業機密，有些物質的成份無法確認。這些污染物質產生源包括研磨漿的製備、平坦化製程與後段清洗。而大部分的不溶無機污染物質產生源包括研磨漿的流失，而其成份包括氧化矽、氧化鋁、氧化鈾等懸浮粒，其粒徑範圍由小於 0.01 微米至 0.5 微米以上。粒徑變化大，是因為研磨過程中濃度與酸鹼值變化時，影響微粒凝聚的狀況。其他的不溶無機污染物質產生源來自晶圓表面磨擦，含有金屬與半金屬氧化物、低介電係數物質。常見的還有像過

氧化物的氧化劑、像氫離子的酸劑，以及清洗過程所含的其他物質。大部分的無機物質呈氧化狀態，若是固體粒子，也具備氧化層表面。所用摻質包括砷、硼與磷，因為原子陷於矽晶格中，所以其可溶的氧化陰離子在廢水中的量並不高。倒是砷化鎵相關的製程廢水，會含有各種砷的成份如砷、砷酸鹽、亞砷酸鹽；其中溶解砷可能源自砷化氫氣體滌洗作業，以及砷化鎵物質的蝕刻與拋光作業。每公升廢水中砷濃度範圍在 1 至 1000 毫克，而放流水標準是每公升廢水 0.5 毫克砷(美國是 0.05 毫克)。

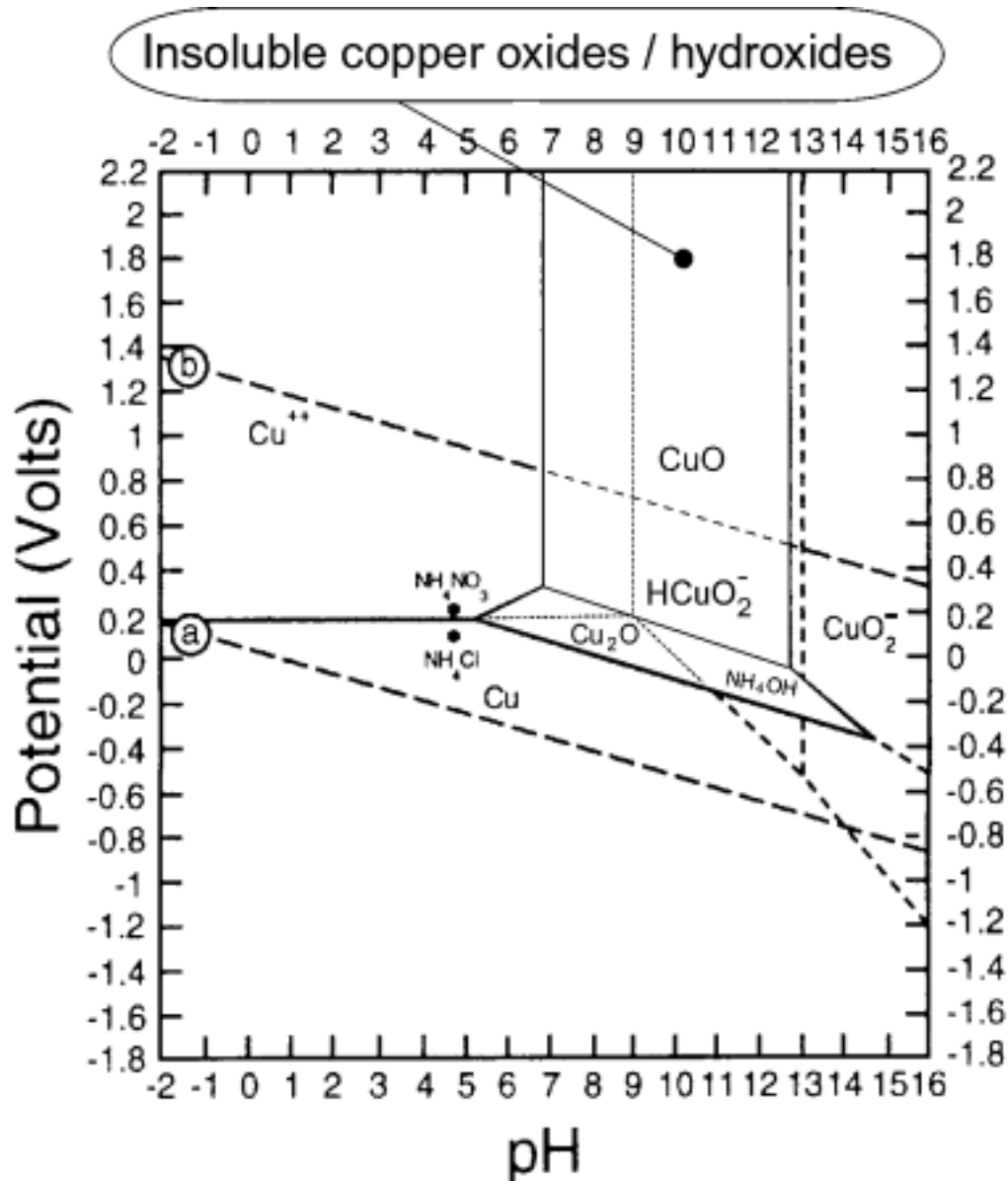
化學機械研磨法廢水中的有機污染物源於焊墊與黏膠碎屑、腐蝕抑制劑、金屬複合劑、表面活化劑、穩定劑、發散劑、有機酸、有機鹼及其他添加物。有機化合物的種類與濃度，隨著不同的研磨劑製造廠而異，而且，許多無機與有機物質的溶解度隨酸鹼值變化。例如，苯併三唑(BZT)是銅複合劑溶於酸中，被用來作銅電鍍程序中的表面防蝕劑，同時有助於調節化學機械研磨法中銅的去除速率。表一列出化學機械研磨法與廢水中的部分化學物質。

表一、化學機械研磨法與廢水中的無機與有機化學物質

無機物質
元件間連線：銅 Cu^{2+} 、錯合物 Cu^{2+} 、 Cu_2O 、 CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、氧化鎢 WO_3 、氧化鋁 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 等
線層/阻障層：鉭 Ta 及鈦 Ti 氧化物與氧氮化物等
研磨料：氧化矽 SiO_2 、 Al_2O_3 、氧化錳 MnO_2 、氧化鈾 CeO_2 等
氧化劑：羥胺 hydroxylamine、 KMnO_4 、 KIO_4 、 H_2O_2 、 NO_3^- 等
強酸與弱緩衝酸： HF 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HCl 、 H_3BO_3 、 NH_4^+ 等
強鹼： NH_3 、 OH^- 、四甲基銨氫氧化物 TMAH、膽鹼 choline base 等
有機物質
分散劑 / 表面活化劑：聚丙烯酸、四級銨鹽、烷基硫酸鹽等
腐蝕抑制劑：苯併三唑、烷基胺鹽等
金屬螯合劑：乙二胺四乙酸 EDTA、醇胺、草酸與檸檬酸等
酸：聚丙烯酸、草酸、檸檬酸、醋酸、過氧醋酸等

銅製程化學機械研磨法廢水化學

廢水的酸鹼值，是影響無機物質溶解度的重要因子；通常金屬在鹼性狀況下，會形成溶解度較低的化合物，但也有些無機物質特性較複雜，例如二氧化矽與氫氧化鋁，在酸鹼值高於 9 的鹼性狀況時，開始形成可溶化合物。圖一藉 Pourbaix 區域圖顯示在沒有螯合劑存在狀況下的電位差與酸鹼值的關係。



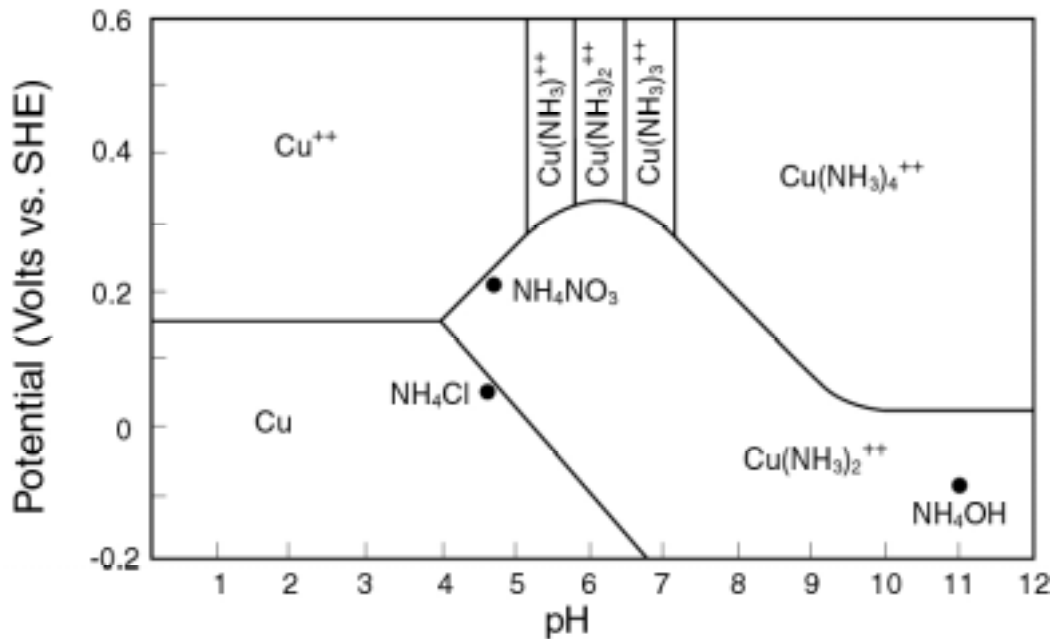
圖一、銅—水系統的 Pourbaix 區域圖

銅製程化學機械研磨法的廢水，多半含許多無機或有機螯合物質，以增加金屬的溶解度；例如在鹼性銅製程中，銅溶解度增加的

因素來自 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 複合物的生成，其中 $n = 1, 2, 3, 4$ 。此外廢水中氨濃度若高，會造成銅化合物的溶解，如下式所示：



圖二顯示水中銅溶解度隨氨濃度變化的狀況。



圖二、針對銅—水—氨系統簡化的 Pourbaix 區域圖

常用的螯合劑如檸檬酸與 EDTA，以及複合物如氨，均會造成廢水處理時的困擾。某些含硫的金屬複合劑，可以將金屬自螯合劑脫離，然後結合沉澱；許多種類的硫化物已經應用，包括硫化物、二硫代氨基甲酸鹽類與三硫代氨基甲酸鹽類。硫化物雖然有效，硫鹽的毒性，以及微小分子不易凝聚過濾的特性是相當麻煩的問題。有些環保專業公司，如 EnChem 發展出處理程序，應用新的含硫聚合物金屬去除劑(EnChem0069，含類似二硫化四烷基秋蘭姆 Tetraalkylthiuram Disulphides 之螯合沉澱劑)。EnChem0069 對於銅成份特別有效，其處理效果可達每公升廢水低於 0.05 毫克的銅濃度；任何多餘的聚合物會

因凝絮作用而去除，其毒性約為二硫代氨基甲酸鹽類的百分之一。

化學機械研磨法的廢水銅含量

銅製程化學機械研磨法的廢水有兩種，說明如下：

- 1.藉由硫酸銅電鍍浴給矽晶圓披覆銅時，會產生銅電鍍廢水；此製程是在晶圓表面塗佈 5 微米厚的銅膜。於是銅的產生源是濃度較稀的清洗水，以及濃度很高的廢鍍液。廢水主要成份是硫酸與硫酸銅溶液，若趨向鹼性狀況，則氫氧化銅則開始形成。這類廢液的銅濃度每公升可達數千毫克，還好其總容積是相當的小。由於環保署將電鍍廢水處理污泥列為製程有害事業廢棄物，所以電鍍晶圓所產生的廢水應該要分流處理與處置，以踰限有害事業廢棄物的數量、範圍與處理成本。
- 2.銅製程化學機械研磨法的另一種廢水，是機械研磨後晶圓移出與清洗的作業，所產生的廢水。這類廢水含矽或鋁、銅粒子、銅離子、銅化合物；還有，依不同的化學機械研磨法而有的多種化合物，包括胺、氨、氟化物、氧化劑與許多相關物質。這類廢液的銅濃度每公升可能只有幾毫克，但是其總體積是相當的大；先前的資料彙整顯示，銅濃度通常在每公升 0.1 毫克至 5 毫克的範圍。為避免受到有害廢棄物的影響，分流處理是一定要的。這類的廢水，有時候可以僅靠混凝與微濾就可以去除重金屬；選用適當的凝絮劑，能夠將水中溶解銅減至最低。由於污泥中大量的矽與鋁含量，銅成份相當低，可以一般事業廢棄物方式處理。下表為混凝沉澱處理的結果。

表二、清洗廢水混凝沉澱處理未加凝絮劑的結果

成份	銅製程化學機械研磨清洗廢水	混凝沉澱處理的結果
----	---------------	-----------

銅	10 毫克/公升	0.4 毫克/公升
鋁	328 毫克/公升	0.7 毫克/公升
氧化矽	762 毫克/公升	2.6 毫克/公升

不過，單靠混凝沉澱處理的結果是不可靠的，因為廢水中常存著複合劑或螯合劑。此外，氧分子的存在也可能促使銅化合物溶出。為了確保處理結果符合排放標準，添加適當的螯合沉澱劑，可以將溶解銅減至最低。表三顯示即使廢水中含複合劑，如銨與銅離子的莫耳比高達 14.6，也有極佳的處理效果。

表三、清洗廢水混凝沉澱處理加上螯合凝絮劑的結果

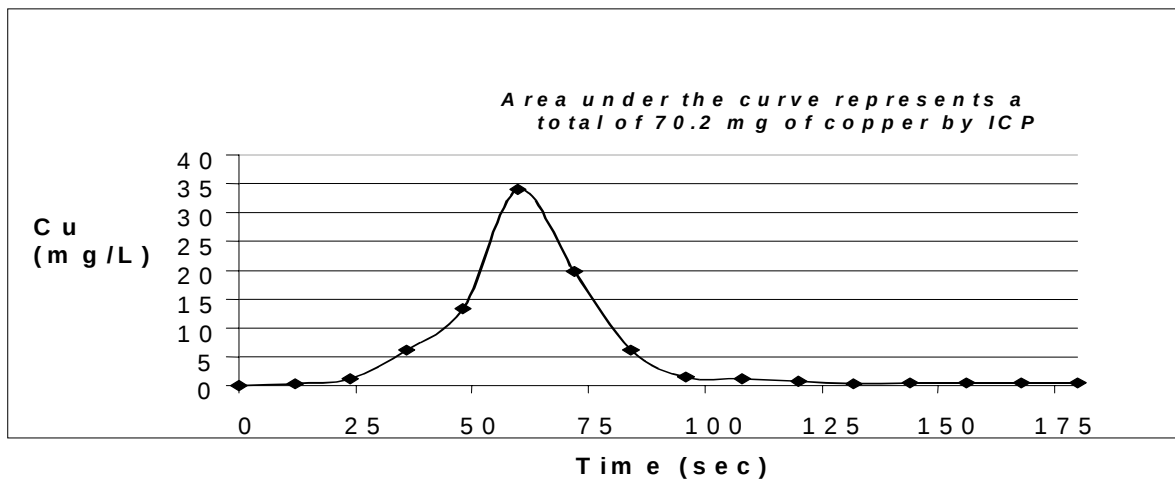
成份	銅製程化學機械研磨清洗廢水	混凝沉澱處理的結果
銅	11 毫克/公升	<0.05 毫克/公升
銨	43 毫克/公升	43 毫克/公升
氧化矽	374 毫克/公升	5.3 毫克/公升

自加工晶圓去除銅的定量分析

很多人想知道，鍍銅的晶圓在化學機械研磨過程中到底有多少銅轉成廢棄物；有一家銅製程化學機械研磨劑製造商 (EKC Technology) 曾進行實地測量。研磨劑含羥胺與矽(0.1%)，使用研磨機(IPEC/Westech Avanti 472)，以及晶圓清潔機(Ontrak)。實驗過程如下：

1. 一片 20 公分晶圓拿來研磨，銅膜磨除率約每分鐘 5,533 Å 的厚度，歷時約 1 分鐘。
2. 研磨廢水每 12 秒收集一次，約 450 毫升，歷時 3 分鐘。
3. 每份水樣以感應耦合電漿光譜儀(ICP)檢測銅含量。

經檢測得知，研磨下來的銅總共有 70.2 毫克；若是研磨機的排出量是每分鐘 2.25 公升，則研磨機廢水的銅濃度變化如下圖所示，其最高值為每公升 34 毫克。



圖三、化學機械研磨廢水銅濃度變化曲線

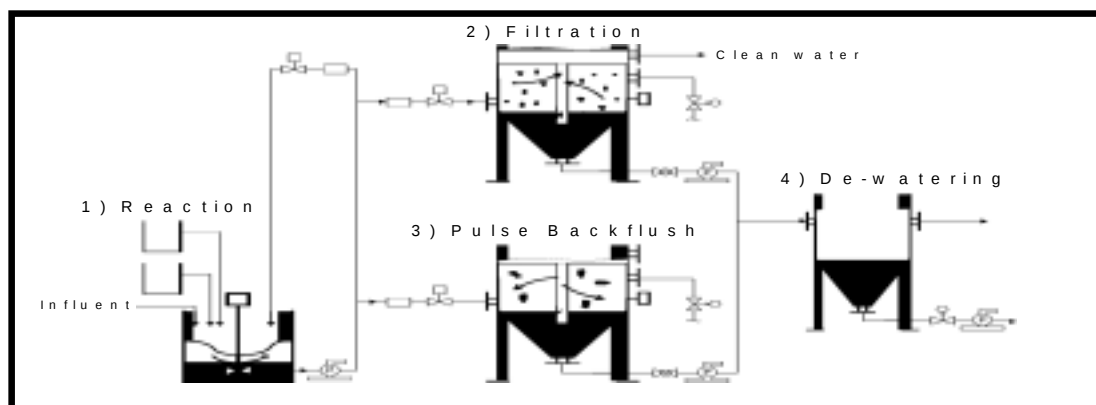
- 4.不過，研磨廢水一旦與清洗水合流，則銅濃度迅速沖稀；清洗水量若是調在每分鐘 25 公升，銅濃度降至每公升 0.5 毫克。實際的製程系統，由於更多不同的廢水相混，會使廢水中銅濃度進一步降低。

一般化學機械研磨廢水處理

化學機械研磨廢水藉混凝與凝絮處理後微濾，可以有效去除污染物質。圖四所示為某一廠商依上述處理原則而建立的系統，含有四個主要的操作順序。

- 1.反應：針對廢水特性選擇適用的處理藥劑；對於銅成份加入螯合沉淀劑，對於氟成份加入氯化鈣。一般或鐵製程化學機械研磨廢水則調整酸鹼值即可。然後廢水用無機混凝劑與有機凝絮劑進一步處理，會形成結實、不黏、大約 50 微米尺寸的微粒以便過濾。

- 2.過濾：混凝後的廢水用送水馬達自過濾器底部注入，往上通過一系列濾膜，然後由頂部溢出。由於濾膜透孔約 1 微米，水中雜質因此累積於濾膜下面，並由壓力計監測累積狀況。
- 3.逆洗：若壓力達到限質，關掉送水馬達。此時，濾膜上面的水壓瞬間變更，如同水槌，將累積於濾膜下面的雜質震落；必要時，可加裝逆洗馬達以改善逆洗效率。
- 4.污泥脫水：雜質震落後，由過濾器底部收集，抽送到污泥沉澱槽，然後注入壓濾機脫水。因為污泥結實、無黏性，因此可以有效脫水，一般含水率降低在 70 至 50%之間。



圖四、廢水處理四階段：預處理、過濾、逆洗與污泥脫水

這套系統的處理結果如表四所示，是美國某一晶圓廠實際應用的數據；該廠製程運轉日夜無休。

表四、美國某一晶圓廠實際處理應用(1.134 噸廢水/小時)

處理項目	進流	放流 (7 天平均值)	%去除率
二氧化矽	1860 ppm	1.1 ppm	99.94 %
濁度	300 - 8,000 NTU	< 0.3 NTU	99.99 %
鋁	66 ppm	2 ppm	96.97 %
氟化物	28 ppm	2.2 ppm	92.14 %
銅	2.5 ppm	<0.05 ppm	99.98 %

針對鎔砷製程的清洗、蝕刻、切片、研磨與晶棒及晶圓的拋光所產生的廢水，或是氫化砷氣體的洗滌水，此處理系統也可以有效的去除砷；即使有氟化物或鉍共存於廢水，處理後砷濃度可減至每公升 5 微克。

參考文獻

The National Technology Roadmap for Semiconductors, Semiconductor Industry Association, Third Edition, 1997.

O'Mara, W. C. *CMP Equipment and Materials Take Semiconductor Industry by Storm*, Semiconductor Online, 10/12/99.

Corlett, G. L. *CMP Water Reduction and Waste Treatment Overview*, Semiconductor Online, 3/17/99.

Steigerwald, J. M.; Murarka, S. P.; Gutmann, R. J. *Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1997.

Wu, G.; Cook, L. *Mechanism of Copper Damascene CMP*, Proceedings 3rd International CMP-MIC, February 19-20 1998, pp. 150-158.

Gutmann, R. J. et al.; *CMP of Copper-Polymer Interconnect Structures*, Proceedings 3rd International CMP-MIC, February 19-20 1998, pp. 257-266.

Pourbaix, M. J. N. *Atlas of Chemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974.

Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill Inc., N.Y., 1992, 14th Ed., p. 11.92.

Maag, B., *The Environmental Impact of Copper CMP*, Masters Thesis, MIT, 2000.

Bruce T Maeda and Robert E. Woodworth, Microbar; Ken Aitchison, Novellus Systems. Micro, September 1999, p 39-48.

California Code of Regulations, Title 22, Section 66261.24.

Gerald A. Krulik, Andrew Olds, William Hannan Removal of Arsenic and Fluoride from GaAs Wastewaters, Ultrapure Water Asia 2000 Conference, Singapore, October 3, 2000.