

臭氧在超純水中的應用

林 瀛 譯

前 言

隨著半導體元件朝著高性能化不斷的發展，晶圓表面上的潔淨程度要求也愈來愈高；在此，淨化過程中對矽晶圓的損耗必需是最小，同時得在低溫之下進行處理。針對上述要求，使用添加臭氧的超純水，來去除附著在晶圓表面有機物的洗淨法，不但可在低溫下進行洗淨過程，而且可以利用來架構起一個處理廢棄溶液的封閉系統。

不可諱言的製造超純水的技術支持著 ULSI 製造技術的進展，迄今為止業界投入了許多的心力，竭盡所能地降低純水中所含有不純物質的濃度。在有效控制不純物濃度的同時，藉由添加微量臭氧而獲得的連續殺菌效果，簡化了設備運轉的管理，向免維修保養（maintenance-free）化邁進了一大步。

本文中將介紹應用添加臭氧的超純水，來去除附著在晶圓表面上有機物的相關研究。

在超純水中臭氧的效應及具有連續殺菌效果的超純水製造裝置

(一)未來對超純水製造裝置的要求

在洗淨晶圓表面的最終過程中，超純水扮演著很重要的角色。截至目前，製造超純水的技術要求

朝著以下四方面發展：

- 1.盡可能降低不純物的含量，並作穩定的供給。
- 2.縮小機器所佔空間，及 Quick-Build-Up 化。
- 3.高溫狀態下供給超純水。
- 4.免維修保養化（maintenance free）。

前面三項已有不斷地在發展改進，而惟有第4.項一直是較棘手的問題；因為要降低設備內的含菌量，而進行定期殺菌時，勢必要停止設備的運作，並付出額外的勞力。現在有比較有效的方法是在最容易滋生微菌的使用點、分配管線及超純水貯存槽中經常加入臭氧，以達到殺菌效果。

臭氧在沒有不純物的超純水中會與 OH^- 或 H_2O 反應而生成離子，同時因劇烈的氧化反應而自我分解。此自我分解的反應最終是生成氧氣，並不會有其他不純物產生。

以下就臭氧在超純水中自解時對設備分配管線造成的影響，及採用非動態氧化處理後之 SUS 316 L 素材，來架構之超純水製造裝置，作概略性的解析。

(二)臭氧在超純水中分解對設備管線造成的影響

臭氧在液體中的分解速率比在氣體中來的快，這從許多研究報告中（如 Weiss）可以得知此一現象。但是在幾乎沒有不純物質的超純水中，臭氣反應的細節情形則尚無充足的研究報告。以下是以

各類不同的設備分配管線材料，進行的臭氧分解實驗。

本實驗是將添加了 2 ppm 臭氧的超純水密封入各種材料製成的分配管線中，經相同時間以後所測量臭氧濃度之變化。實驗使用的超純水水質狀況為：阻抗值 18.25 MΩ，TOC、溶解二氧化矽及蒸發殘渣量在 1 ppb 以下，微粒子 ($>0.07 \mu\text{m}$) 數在 1 個/ml 以下。

圖 1 顯示封入各個分配管之超純水中臭氧濃度的變化值。在不銹鋼材質及玻璃管線中顯示大約相同的濃度變化，濃度愈高時減少的速率也愈快。又不銹鋼材質 (EP：電解研磨、OP：非動態氧化處理，EP、OP 皆為 SUS 316 L) 的表面處理程度，對實驗結果並沒有太大的影響。

在中性範圍內，臭氧的自我分解反應是和臭氧濃度呈 1.5 次方的關係；基本上超純水可視為中性，所以可以得到以下關係式

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot C^{1.5} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{C}} - \frac{1}{\sqrt{C_0}} = \left(\frac{K}{2}\right) t \dots\dots\dots(2)$$

K：分解速率係數 [$(\text{mol}/\ell)^{-0.5} \cdot \text{sec}^{-1}$]

C：經過時間 t 後的臭氧濃度 [mol/ℓ]

C₀：起始臭氧濃度 [mol/ℓ]

t：時間 [sec]

將圖 1 依第(2)式作用整理，得到圖 2。在圖中，依材料不同，約略有直線的線性關係，故可知臭氧的分解是呈 1.5 次方的關係。

另一方面，圖 3、與圖 4 是使用氟素樹脂，及其他種樹脂製成的分配管線，得到的實驗結果。使用氟素樹脂配管的其臭氧的自我分解反應和先前實驗的相同，為 1.5 次方的關係。若使用其他種樹脂的配管，則更可明顯見到反應呈 1.5 次方的傾向，可知此時受到配管材料的影響更大。

歸納上述的結果，得到的結論是：使用玻璃，

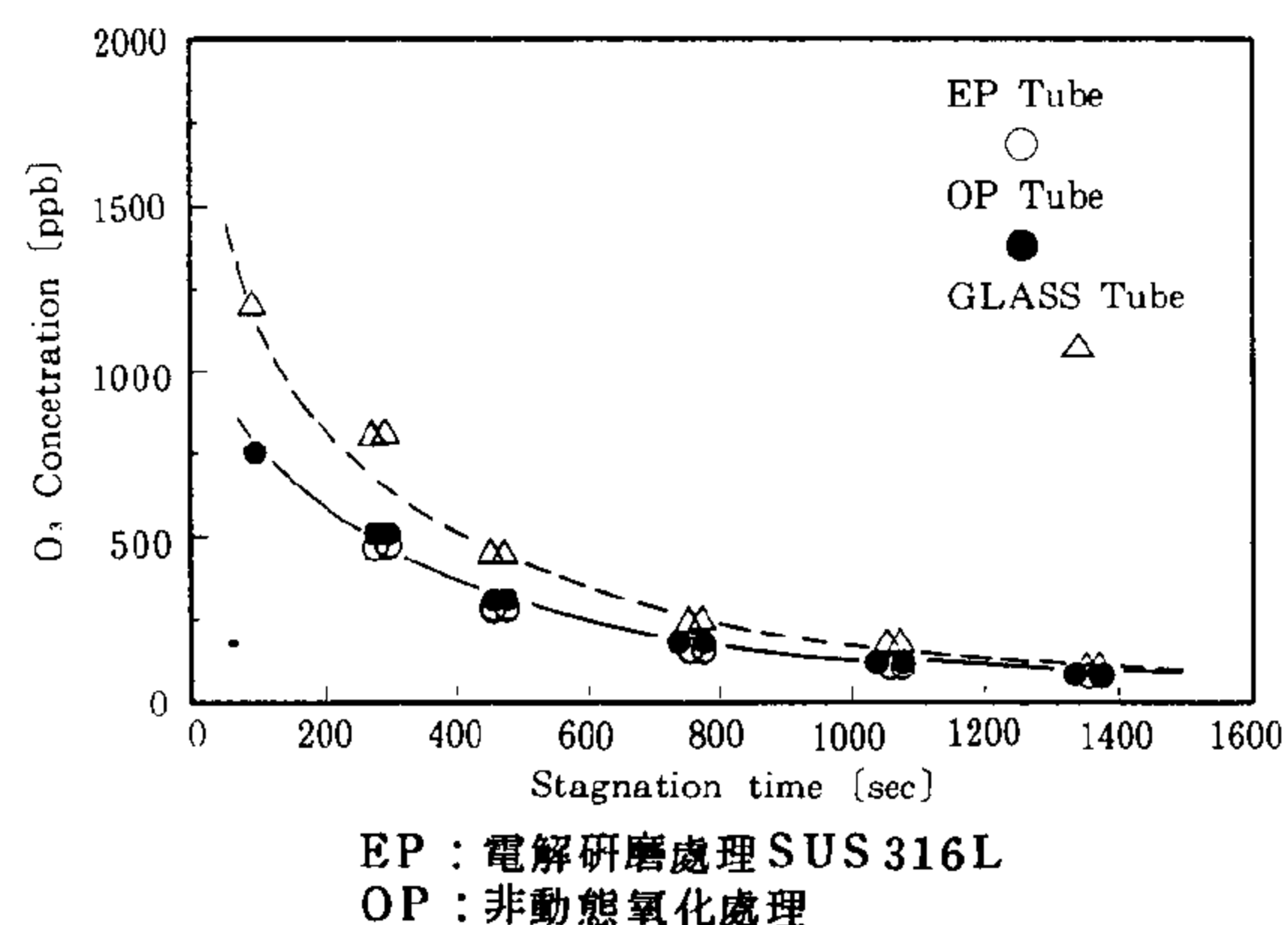


圖 1 在超純水中臭氧進行自我分解的狀態

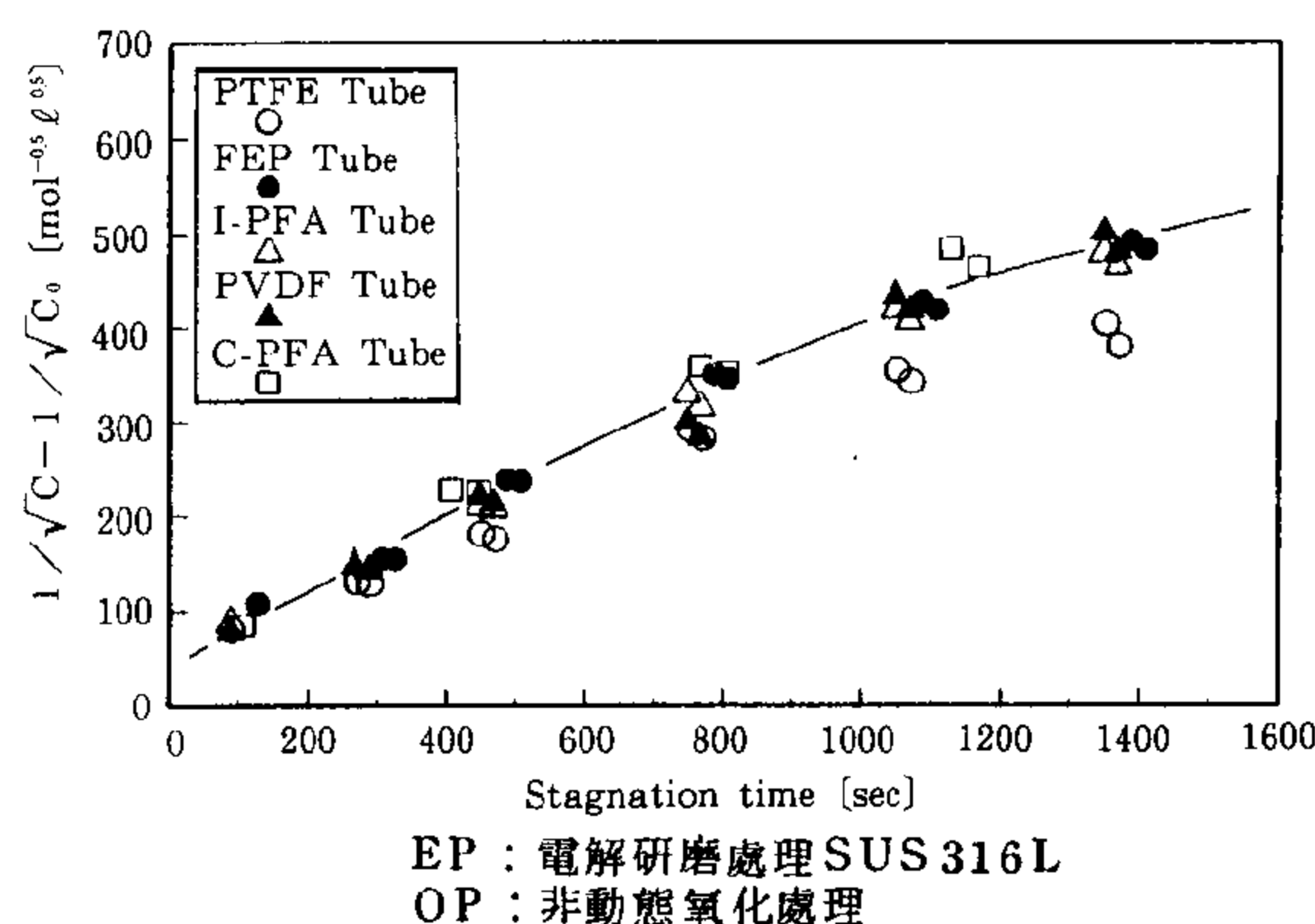


圖 2 分解速度係數的變化 (無機類)

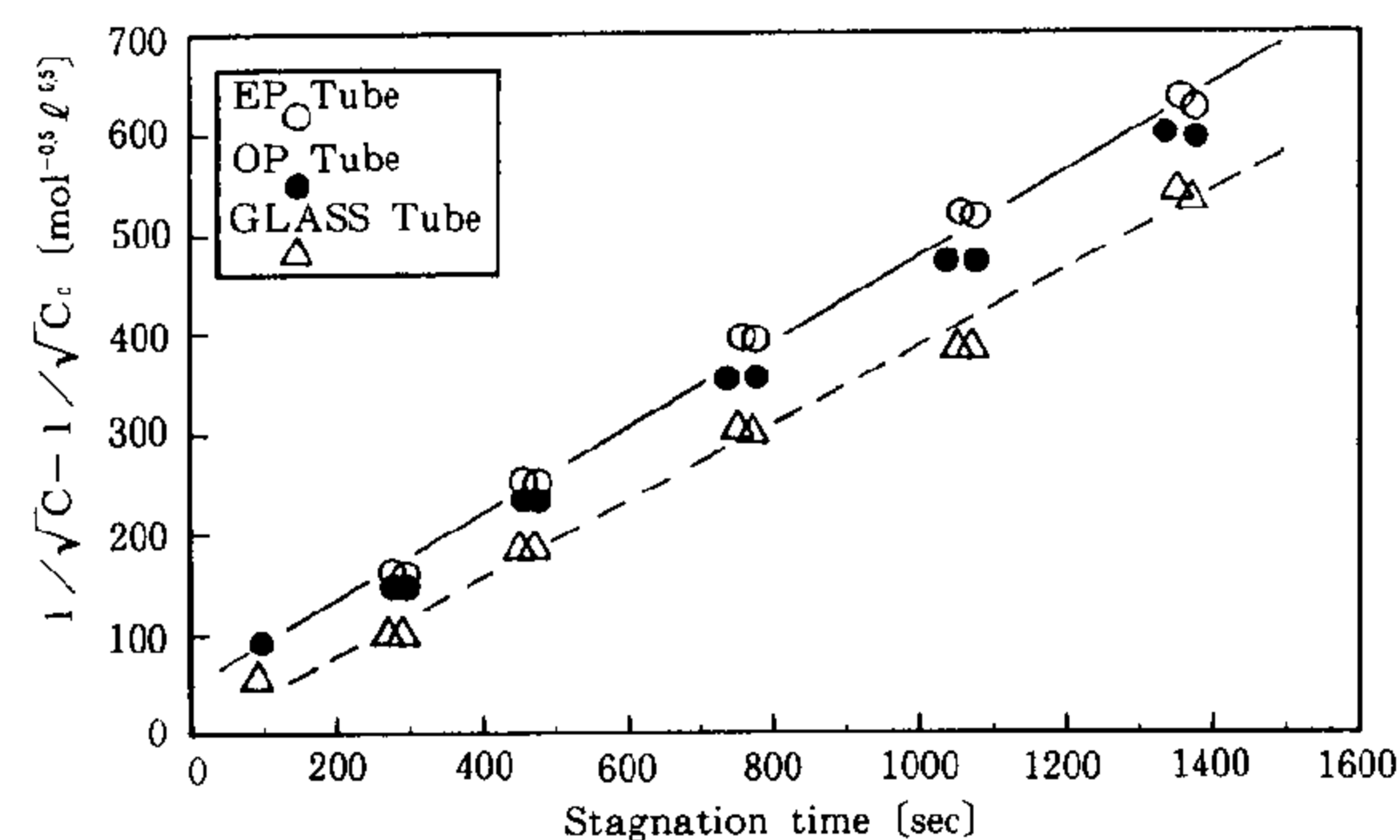


圖 3 分解速度係數的變化 (含氟樹脂)

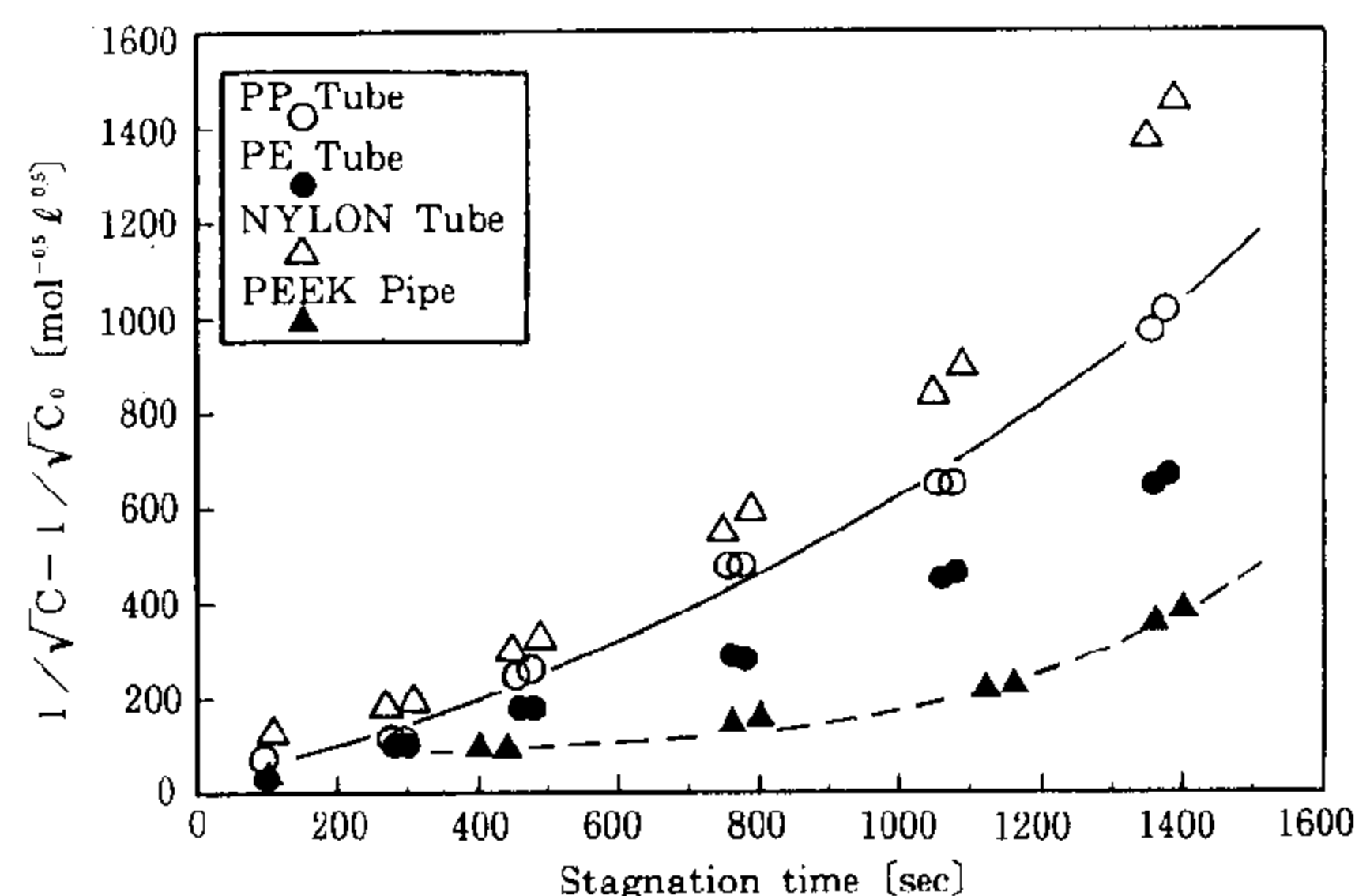


圖 4 分解速率係數的變化 (不含氟的樹脂)

表1 自分配管線材料溶出的TOC

The TOC elution from several materials tubing

	Δ TOC (ppb)	
	OZONE WATER (ppb)	WATER (ppb)
PP	60	2.9
PE	25	2.9
NYLON	1000	100
C-PFA	0.3	0.3
I-PFA	0.5	0.5
FEP	0.3	0.1
PTFE	0	0.4
GLASS	0	0
PVDF	0	0
PEEK	4.0	0.9
EP	0.1	0
OP	0.3	0.3

 Δ TOC (ppb) = Measurement TOC - Blank TOC

Blank TOC (Ozone water) 3.5 ppb

Blank TOC (Water) 1.0 ppb

Ozone concentration 2 ppm

Flow rate 20ℓ/Hr

Initial ozone concentration 2ppm

Analyzed by ANATEL A=100

或是經過非動態氧化處理的不銹鋼材質製成的分配管線，較不會對臭氧的自我分解反應造成影響。

(三)從分配管線中溶出的TOC

表1是在使用各種材料製成的待測配管（L = 2m）中，以流速 2m/min 的超純水（添加濃度 2 ppm 的臭氧）通過之後，在配線的出水端測量 TOC 含量得到的結果，以尼龍、聚丙烯、聚乙烯製成的配管在通以未加臭氧的超純水時就可見到 TOC 的溶出，而添加臭氧之後 TOC 溶出量更劇烈增加。再者，在超純水製造設備中常採用的 PEEK 材質，也觀測到因添加臭氧而造成 TOC 的增加。而在玻璃、氟素樹脂、不銹鋼材質製成的配管中，則未見到 TOC 的溶出。

(四)因添加臭氧而造成的配管表面材質劣質化

圖5～圖10為以含 2 ppm 臭氧的超純水持續

流通過管線一週以後，通水與未通水之前管壁內部的 SEM 照片。可觀察到因材質的不同而有不同的結果。聚乙烯等不含氟的樹脂製成之管線可見到明顯的腐蝕，同時可判定是 TOC 溶出的原因。以氟素樹脂製成的配管並沒有見到顯著的腐蝕，可再進一步測試其耐臭氧的程度。而經過電解研磨（EP）表面處理的管線則見到了腐蝕。經過電解研磨處理以後的不銹鋼表面會更平坦，同時可去除加工時產生的變質物而提高其耐溶出性；其表面同時會生成數 10 Å 的自然氧化膜，故前述腐蝕現象應是此層氧化膜受到超純水的強力溶解所致。但若是使用非動態氧化處理而在不銹鋼表面生成一層 Cr_2O_3 ，則會非常穩定； Cr_2O_3 由其標準自由能方面看，也是非常穩定的氧化物，對超純水有高度的耐溶出性。同時，因為本身已是氧化物，所以並不受純水中臭氧氧化作用的影響。

綜合上述結果，能符合 1. 不會因水中添加臭氧而造成劣質化，及不純物的溶出。2. 不會和臭氧反應而降低水中臭氧濃度。此兩項要求的分配管線，應以在表面進行非動態氧化處理，生成 Cr_2O_3 之不銹鋼材質為最佳。

(五)以 All Metal 製成之超純水製造裝置中臭氧的連續殺菌效果

以往，在超純水的製造設備中，分配管線是採用 PVDF 等氟素樹脂，這使得殺菌必須定期的進行，而無法持續有效的保有殺菌效果。現在，已經可改採用上述非動態氧化處理後如圖11所示之不銹鋼材質，而大大地改善此一狀況。純水製造設備中有些如離子交換樹脂，及 UF 膜等非得使用樹脂不可的部分，則可使用紫外線，將多餘的臭氧分解成氧氣，來防止臭氧的流入。又，分解出來的氧可使用 Pd 觸媒及氫，將之吸收而去除至 $1\mu\text{g}/\text{c}$ 以下的程度。另外一方面，在分配管線為 All Metal 的設備中，經非動態氧化處理之不銹鋼材，其溶出的金屬離子量皆在 ppt 或者是 ICP-MS 規定值以下，故沒有溶出物的問題。圖12，是在超純水製造裝置中進行臭氧連續殺菌的實際結果。進行殺菌時，是以最容易滋生微菌的使用點附近的回流管線，經過純水貯存槽，到分解 O_3 、TOC 用之紫外線照射器（185, 254 nm）之間為主。在注入臭氧之後立即可見到生菌的數目下降，而在 2 天以後則完

Poly-ethylene

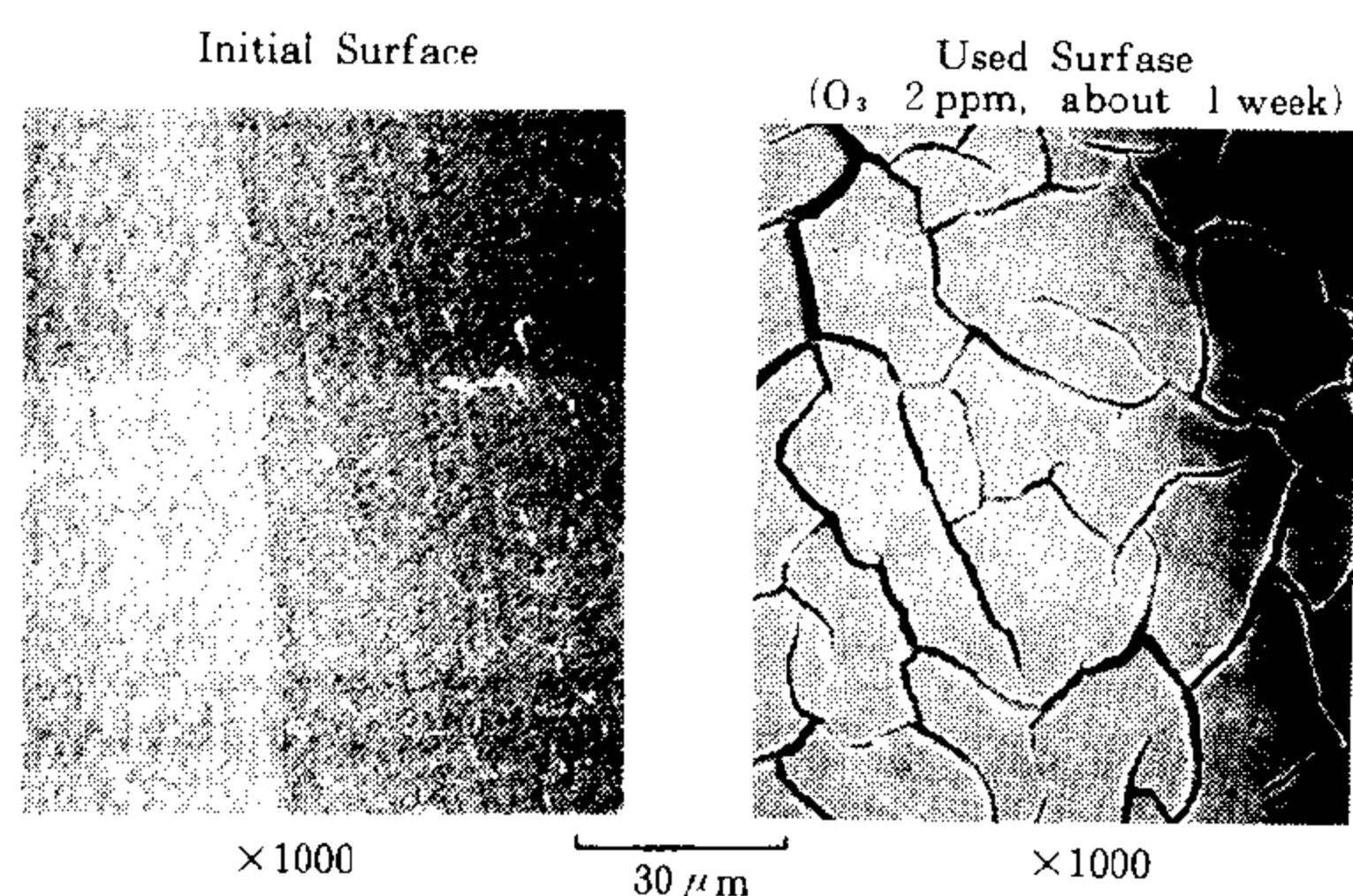


圖 5 聚乙烯表面的SEM影像

Improved PFA

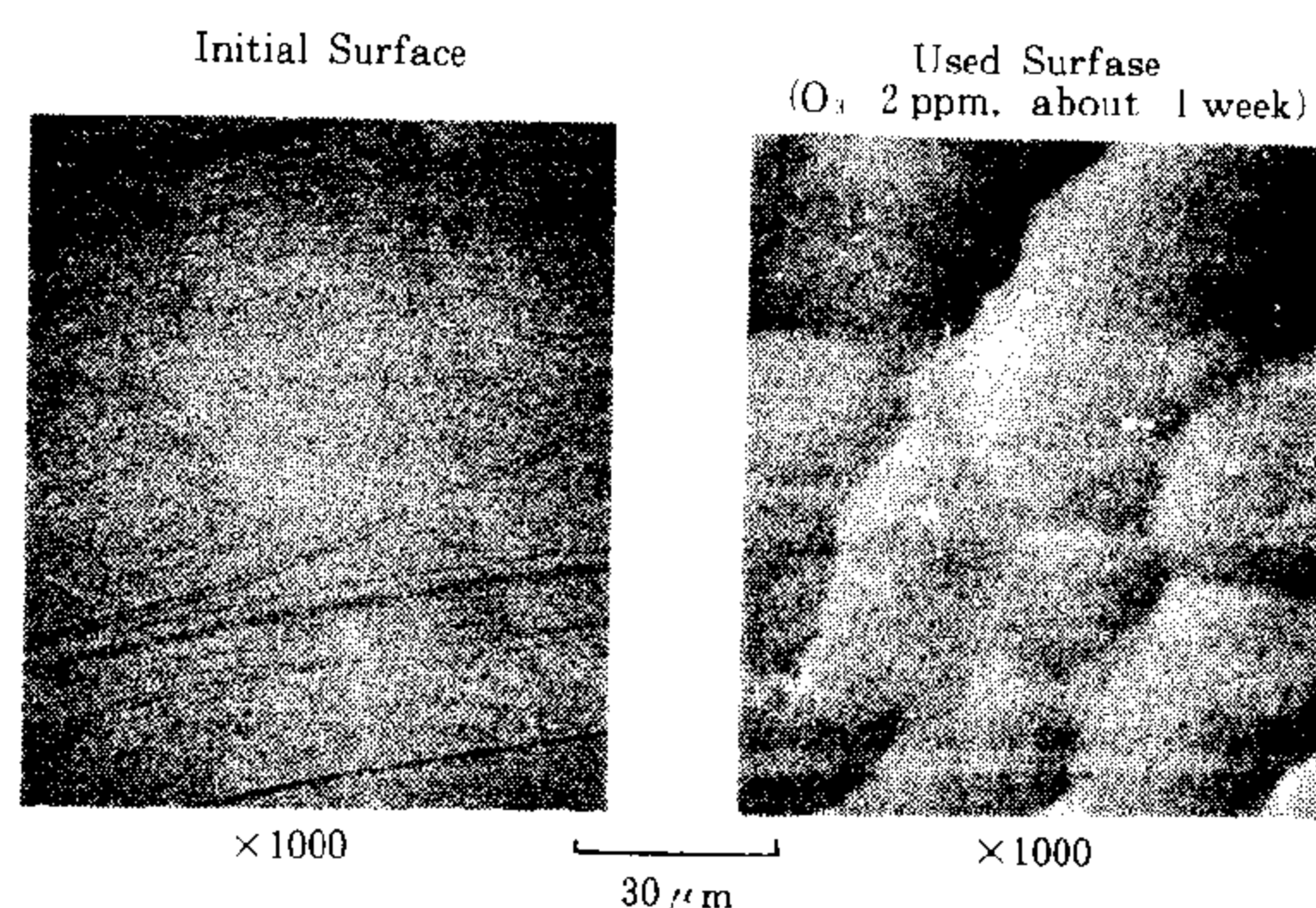


圖 8 PFA表面的SEM影像

PEEK

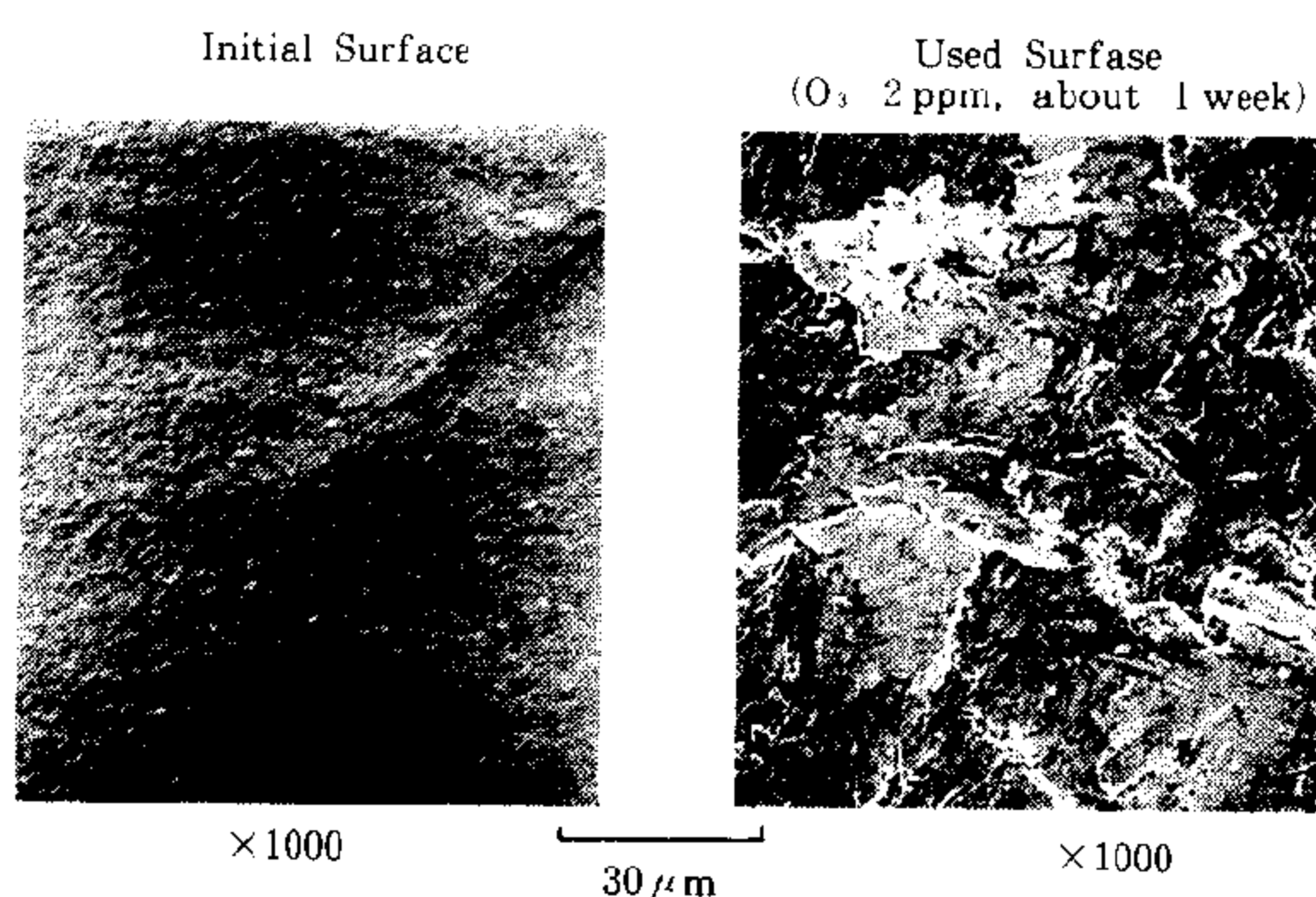


圖 6 PEEK表面的SEM影像

EP : Electoro Polished Stainless Steel

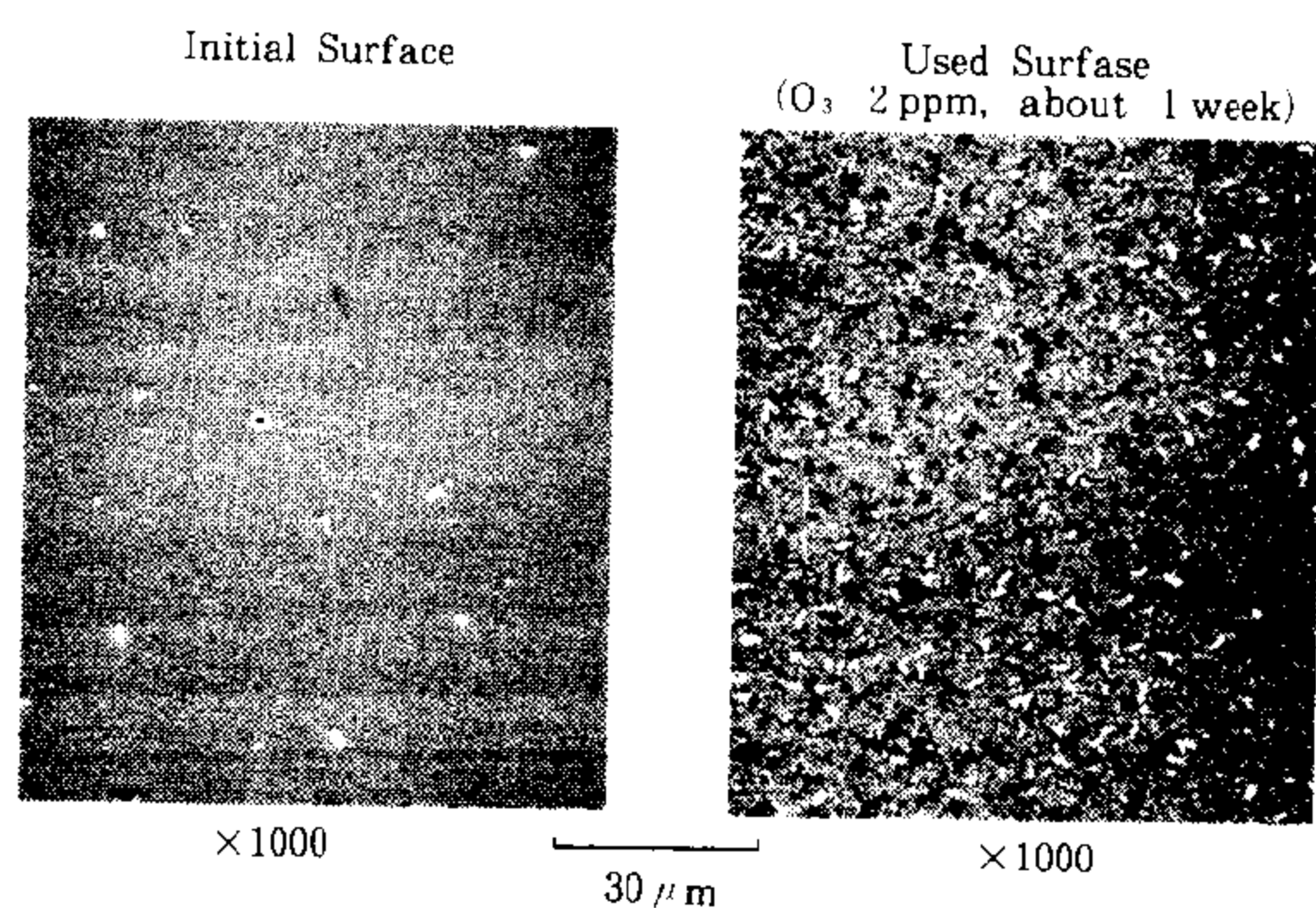


圖 9 電解質研磨處理不銹鋼表面的SEM影像

PVDF

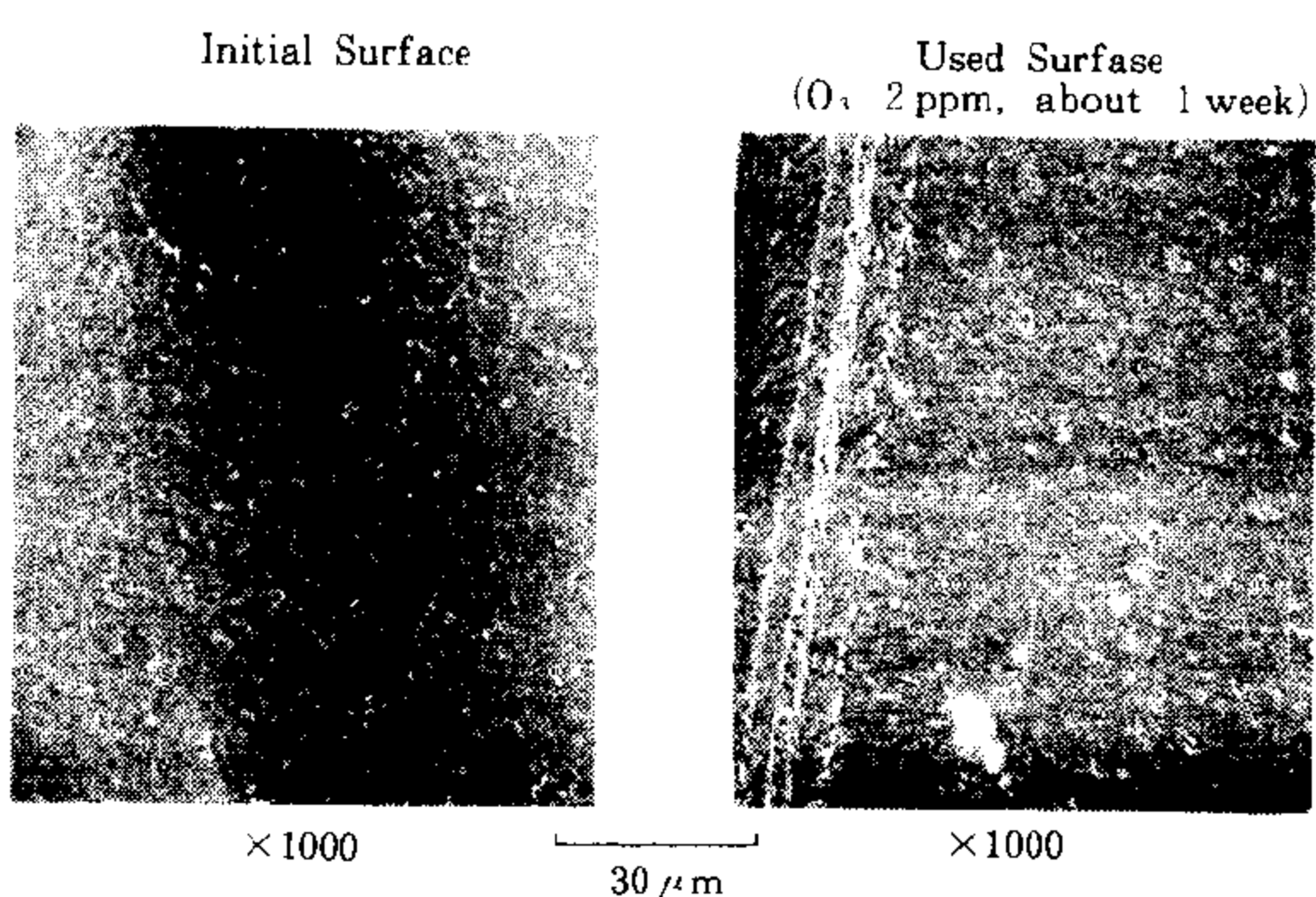


圖 7 PVDF表面的SEM影像

P : O₂ passivated Stainless Steel

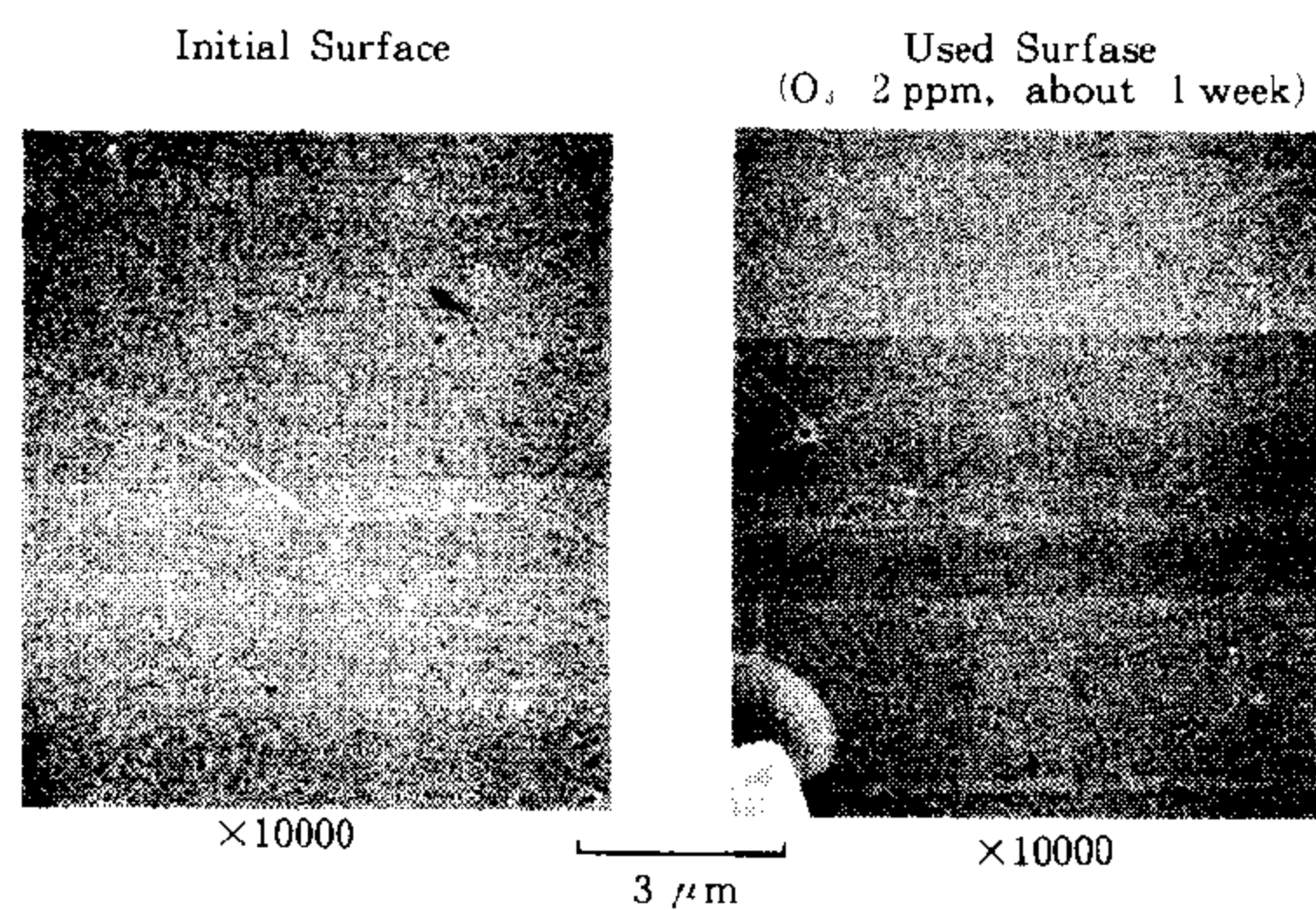


圖 10 非動態氧化處理不銹鋼表面的SEM影像

全沒有見到生菌的產生。此時臭氧的添加量，在純水貯存槽入口處達到 50 ppb 的濃度，即可具有十分充足的殺菌效果。

超純水和臭氧的搭配使用，除了上述殺菌效果外還可去除超純水中的膠質成分、TOC 等，及去除附著在表面的有機物等。以下就添加臭氧的超純

水如何去除附著在晶圓表面的有機物，作一介紹。

使用添加臭氧的超純水來去除
吸附在晶圓表面的有機物

(一)未來對Wet Process的要求

在須要有高度性能，及高度信賴性的 ULSI 製造過程裡，包括晶圓本身表面粗糙不平造成之極微量的混入污染，會對元件要求高性能化造成極大的影響。爲了要達到超潔淨要求的晶圓表面，得排

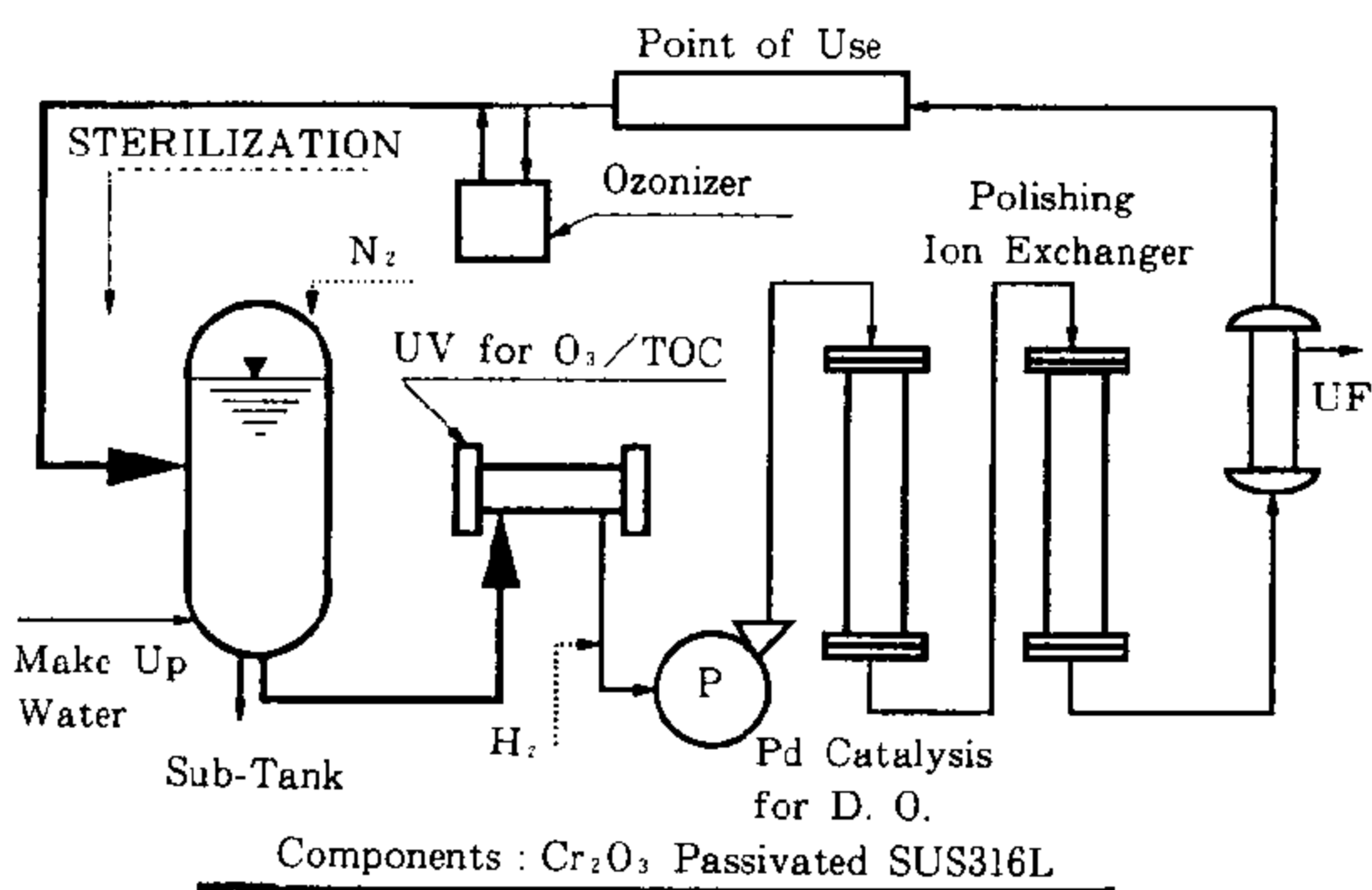


圖 11 以非動態氧化處理分配管線構成之超純水裝置

除微粒子污染、金屬污染、有機物污染、自然生成之氧化膜及表面的粗糙度，並爲了防止晶圓受到二次污染，必須將洗淨後的晶圓表面覆蓋以氫元素。目前大多採用 Wet Process，因爲其與 Dry Process 比較起來不純物污染較少，且對晶圓較不會造成傷害。

圖13爲近來最廣爲採用的 RCA 洗淨法，近二十年來雖隨著 LSI 的高性能、高積體化有作一部分的修正，但基本的洗淨流程並沒有太大的變化。又，在這洗淨過程中，因需要使用如硫酸等的多種藥劑，會產生許多的廢棄液體；處理此類廢棄液體

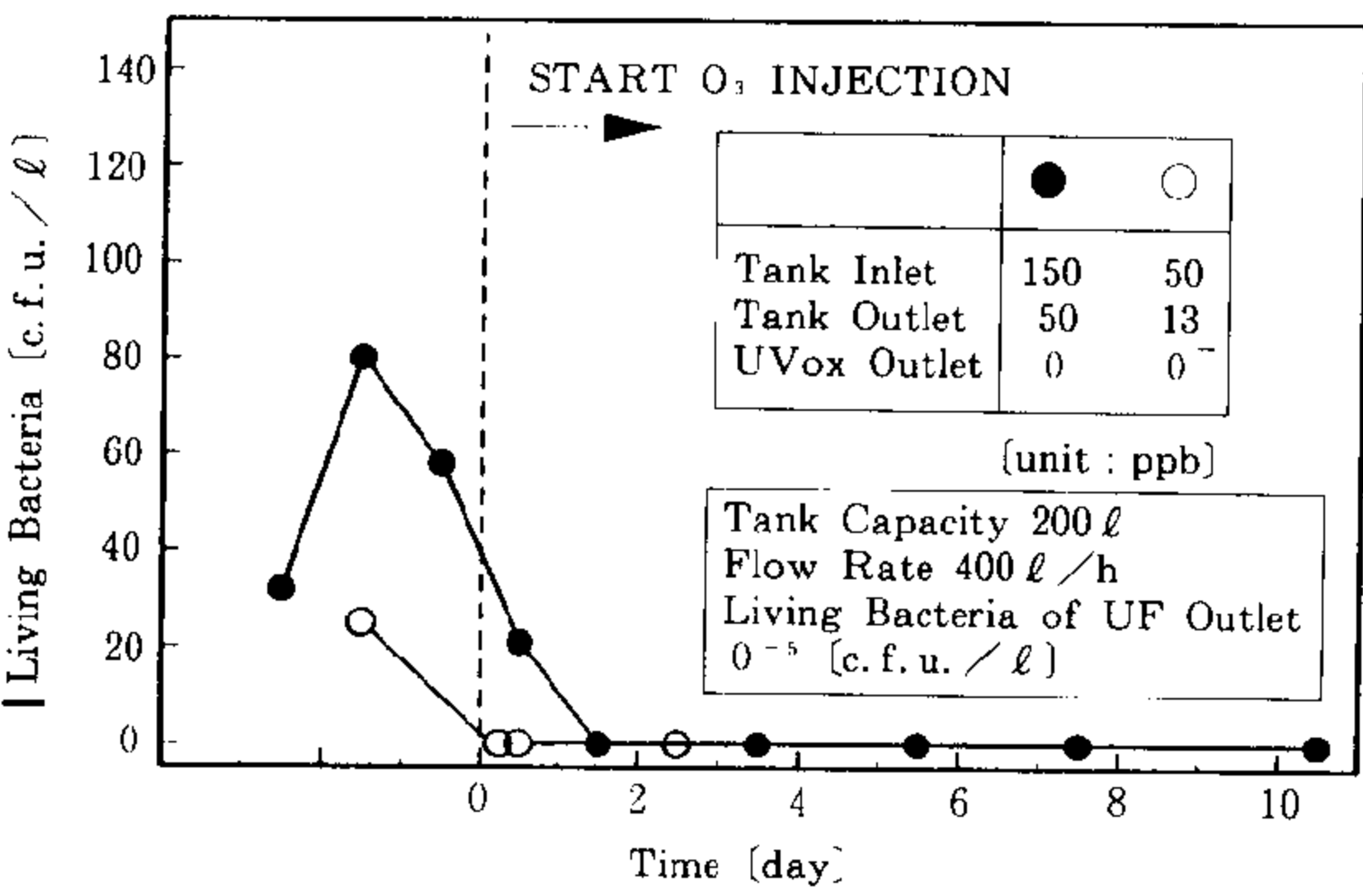


圖 12 添加臭氧後的殺菌效果

圖 13 RCA 洗淨過程

No.	PROCEDURE	TIME	No.	PROCEDURE	TIME
(1)	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ (4 : 1)	5 min	(13)	NH ₄ OH - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (0.05 : 1 : 5) 90deg.	10 min
(2)	UPW Rinse	5 min	(14)	UPW Rinse	5 min
(3)	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ (4 : 1)	5 min	(15)	Hot UPW Dipping 90deg.	10 min
(4)	UPW Rinse	5 min	(16)	UPW Rinse	10 min
(5)	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ (4 : 1)	5 min	(17)	HF - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (0.03 : 1 : 2)	1 min
(6)	UPW Rinse	10 min	(18)	UPW Rinse	10 min
(7)	HF - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (0.03 : 1 : 2)	1 min	(19)	HCl - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (1 : 1 : 6) 90deg.	10 min
(8)	UPW Rinse	10 min	(20)	Hot UPW Dipping 90 deg.	10 min
(9)	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ (4 : 1)	5 min	(21)	UPW Rinse	10 min
(10)	UPW Rinse	10 min	(22)	HF - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (0.03 : 1 : 2)	1 min
(11)	HF - H ₂ O ₂ - H ₂ O ₂ (0.03 : 1 : 2)	1 min	(23)	UPW Rinse	10 min
(12)	UPW Rinse	10 min	(24)	Drying	10 min

多在高溫下進行，對潔淨室（clean room）而言是項重大的負擔。尤其是對於硫酸的回收技術並沒有太大的進展，甚至有研究報告指出，加入鹽酸會加速晶圓表面 Noble—Metal 的吸附。而其洗淨過程所耗時間更是冗長過久，故實在有必要加以改善。

因此，若要達到實現晶圓表面超潔淨化的 Wet Process 洗淨過程，除了須要有能控制洗淨過程中，各項變因的技術能力以外，應要先解決洗淨過程本身的低溫化，及簡單化等問題。

圖14為一項新的洗淨過程，非常簡單確實；而其中的臭氧則著重在其氧化力，主要利用來去除有機物。接著以下介紹以非離子界面活性物質來模擬有機物，觀察到對晶圓的吸附特性；與使用添加臭氧的超純水，進行去除之效果。

(二)附著在晶圓表面之非離子界面 活性物質：其去除方法

有機物大致可分為：親水性—非親水性、揮發性—非揮發性、離子性—非離子性。乾淨的晶圓具有非親水性，故最容易吸附非親水性的有機物；而非揮發性的有機物則易在蒸發時成為殘渣，而殘留在晶圓表面。因此，此類非親水性或非揮發性的有機殘留物，最不易去除掉。在下述實驗中，利用了控制非親水基—CH₂—的數量，來達到變化親水性、非親水性的界面活性物質。界面活性物質的親水性程度端視其分子構造中具有親水基，及非親水基，稱為 HLB（Hydrophile—Lipophile—Balance）。HLB 值由非離子性界面活性物質分子中親水性部分所佔重量百分比來表示，而與非

親水性成反比例。

實驗使用的是 CZ—n 型〈100〉的晶圓，先施以硫酸過氧化氫（混合比為硫酸：過氧化氫=4：1）與超純水的連續2次洗淨，並使用稀氟酸（0.5 wt %）沖洗，以除去表面之氧化膜。如此使得晶圓露出本質表面，有利於進行有機物分子吸附特性的分析。在此有機物的樣品採用圖15中所列的非離子性界面活性物質，在分別將其稀釋為 0.001 mol / l 的溶液之後，把晶圓浸入使其表面開始附著有機物。經過有機物的附著，而受到污染的晶圓，再施以超純水洗淨（10 min）、添加 2 ppm 臭氧的超純水洗淨（10 min），及稀氟酸洗淨（0.5 wt %—1 min）。洗淨後晶圓表面上有機物的有無與否，則利用接觸角（contact angle）來進行確認。接觸角的測量方式為：在晶圓表面滴下一滴超純水，而測出其固體與液體界面所夾的角度。測角儀使用協和界面化學之 CA—D 型。

晶圓表面的細微粗糙度，則使用 AFM（原子間力顯微鏡 / model SFA 300：Seiko Instruments Inc）進行測量。這裡所有的實驗，皆在 10 級以下的潔淨無塵室（clean room）中進行；而臭氧添加至超純水的過程，則是：利用電解超純水而得到的臭氧，使其通過氣體穿透膜而溶解到超純水中。因此臭氧中不純物濃度約和超純水中的相同。

圖16、圖17 是以添加臭氧超純水洗淨後測得之接觸角，及表面粗糙度的平均值。由圖中可知，以添加了臭氧的超純水進行洗淨之後，其接觸角，與粗糙度都會回復到起始標準值（與有機物分子量，HLB 值無關）；而若只是施以一般的超純水洗

Advanced Wet Cleaning Process

- H₂O + O₃ Organic Contaminant
- ↓
- NH₄OH + H₂O₂ Particle
Organic
Metallic Impurities
- ↓
- HF + H₂O Native Oxide
Metallic Impurities
- ↓
- Ultra Pure Water Rinsing

圖 14 新的洗淨過程

List of Nonionic Surfactants

1. Polyoxyethylene Nonyle Phenyl Ether
C₈H₁₈-C₆H₄-O-(CH₂CH₂O)_nH
2. Polyoxyethylene Polyoxypropylene Glycol Ether
HO(CH₂CH₂O)_a(CH₂CHCH₂O)_b(CH₂CH₂O)_cH
3. Sorbitan Monopalmitate (Span 40)
Sorbitan Monooleate (Span 80)
Sorbitan Trioleate (Span 85)
4. Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate (Tween 80)
Polyoxyethylene Sorbitan Trioleate (Tween 85)

圖 15 非離子性界面活性物質

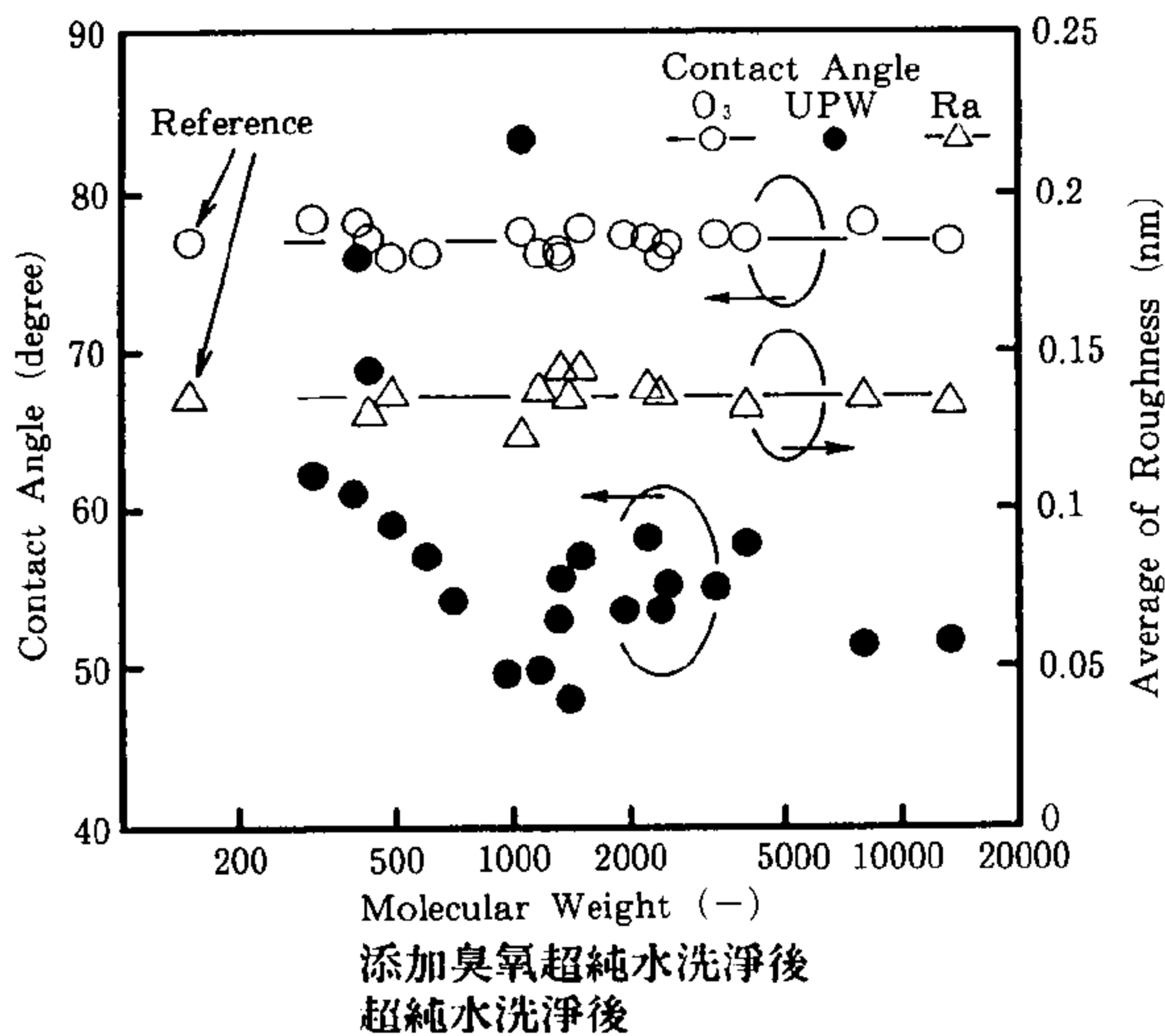


圖 16 由分子量觀察洗淨後粗糙度的變化

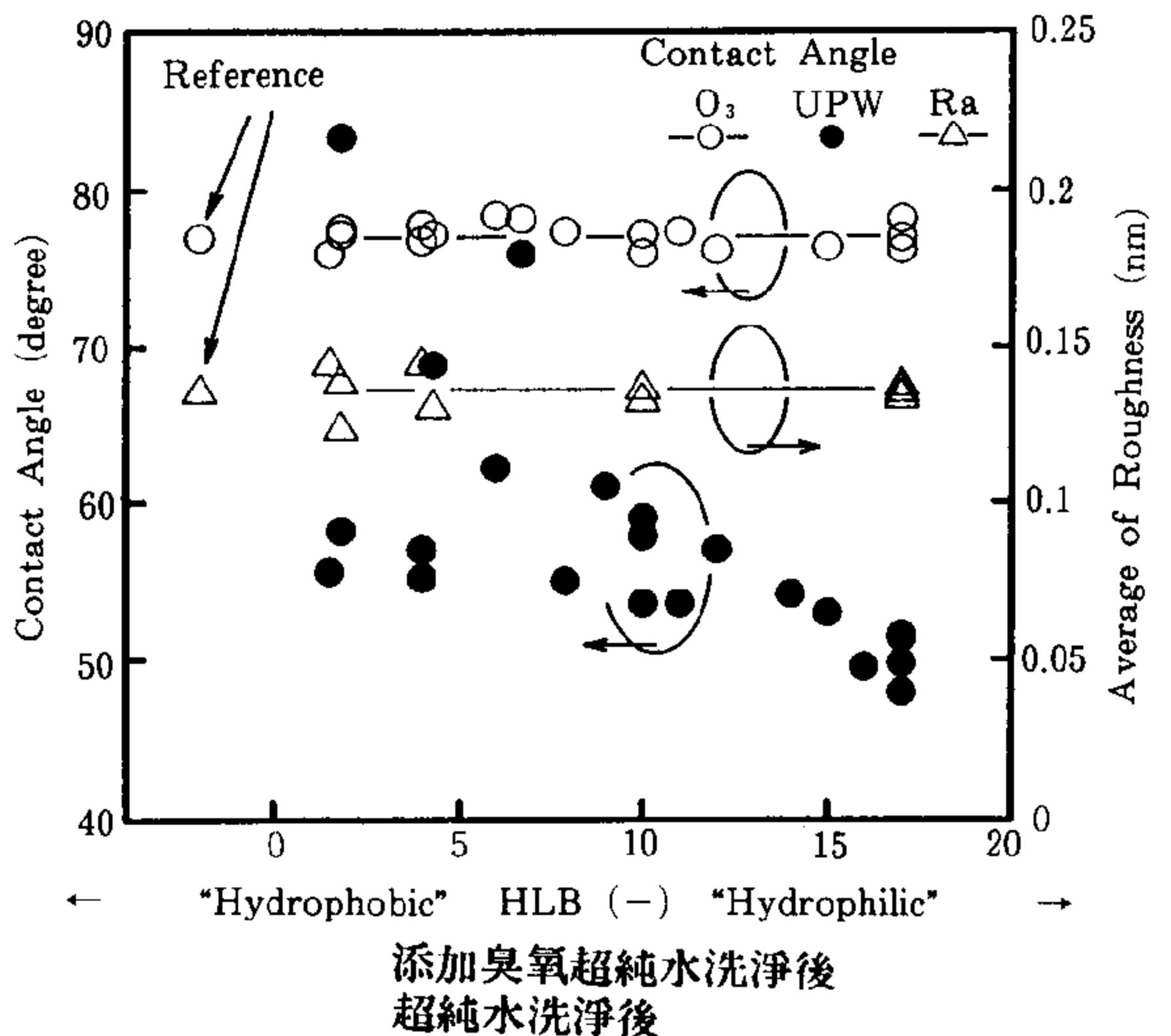


圖 17 由HLB觀察洗淨後粗糙度的變化

淨，則無法回復至原先的標準。換言之，在以非離子性界面活性物質為去除對象時，若只使用超純水則非常不易將其洗淨去除；而使用添加臭氧的超純水則無關分子量，HLB值可輕易將其去除，同時不會導致晶圓表面粗糙度的增加。

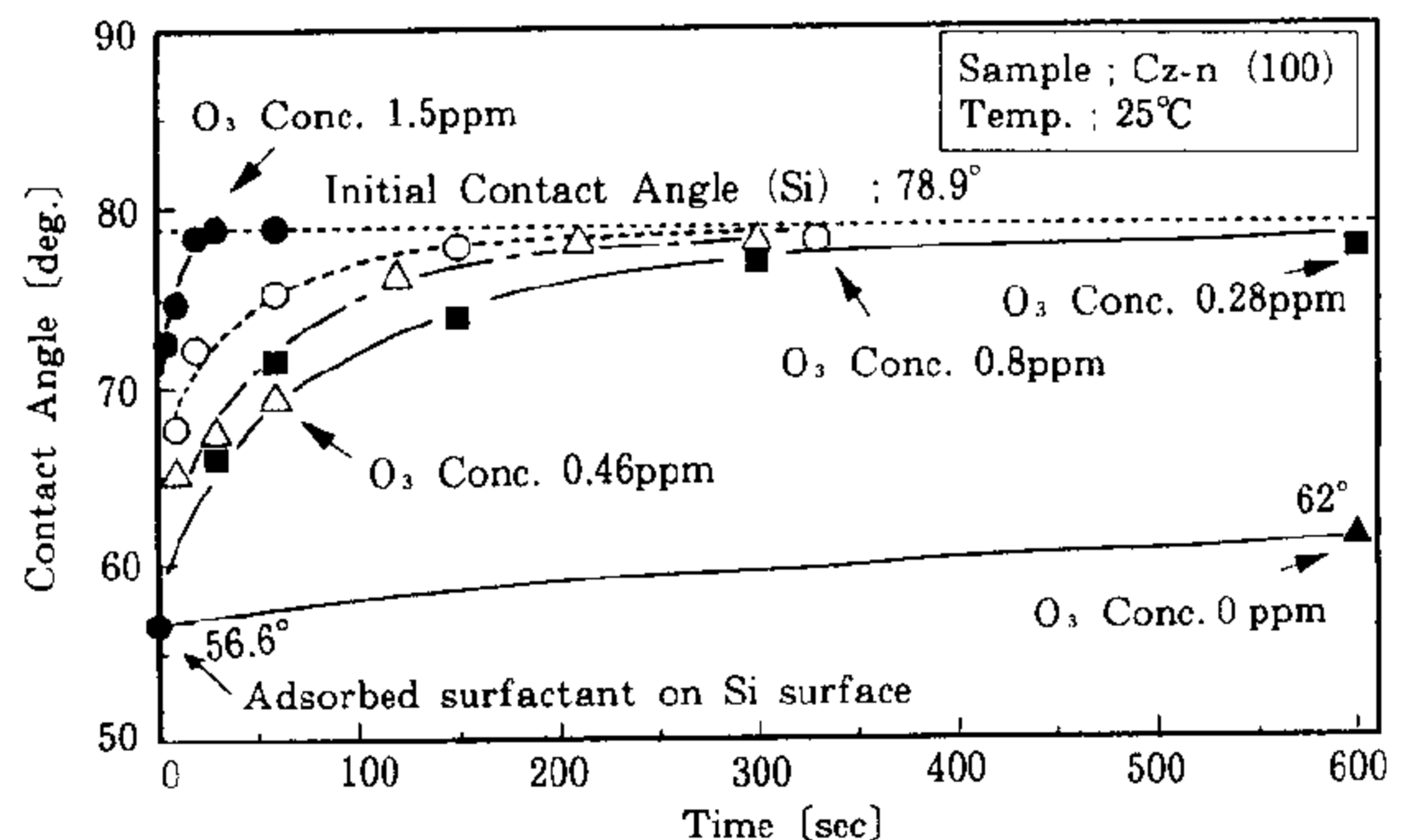
今後應針對離子性或是不易分解的有機物，以及添加更高濃度臭氧時的洗淨過程，進行更深的研究探討。

(三)顯像液(NMD-W)中殘留之界面活性劑及其去除

目前，已確定在微影技術過程中，在顯像液中添加界面活性劑可增加與晶圓間的潤濕性，使保護層正確而均一的分佈，同時維持晶圓表面的平坦。但在另外一方面，在顯像完畢之後界面活性劑仍會殘留在晶圓表面，而造成問題。

對此，現在因應的手段是：使界面活性劑不附著在晶圓上（添加過氧化氫），及其去除之方法（利用Pt觸媒來分解過氧化氫）。而另一種方法，便是使用添加臭氧的超純水來去除殘留的界面活性劑。

測試實驗中仍採用Cz-n(100)型的晶圓、有機物則使用添加界面活性劑的顯像液（NMD-W：東京應化工業）。晶圓在經過RCA洗淨之後，浸入上述顯像液中70秒，使其表面受到有機物污染附著。洗淨則先以超純水沖過後（1min），浸



Effect of O₃/UPW Rinse to Remove Organic Contamination

圖 18 臭氧濃度與浸漬時間對界面活性劑去除效果

放在各濃度（0～1.5 ppm）的添加臭氧超純水中各一定的時間後（0～10 min），再施以稀氟酸洗淨（0.5 wt%—1 min），及超純水洗淨（10 min）。洗淨完畢之後，以臭氧濃度與浸放時間為變化參數，對晶圓上的殘留物以接觸角進行測量。

圖18為實際臭氧分解界面活性劑的過程，以接觸角對時間的變化表示之。橫軸是臭氧的添加濃度及其相對的浸放時間，縱軸是接觸角相應的變化值。在NMD-W（添加界面活性劑的顯像液）中界面活性劑的分子量比較大，對晶圓表面進行附著後會大大增加表面潤濕性。因此在附著之後表面顯示較低的接觸角值。

將露出本質表面的晶圓浸放在 NMD-W 中 70 秒以後，再以超純水沖洗 60 秒以後的接觸角值為 56.6° 。即使再以超純水（ O_3 Conc 0 ppm）沖洗 10 分鐘，其值仍只回復到 62° 左右；但若以含 1.5 ppm 臭氧的超純水進行洗淨，則在 1 分鐘以內即可回復到初始值 78.9° 。而就算臭氧在 0.28 ppm 的低濃度狀態，約只須 10 分鐘即可回復到初始值。臭氧濃度愈低，回復時間亦愈長；但基本上只要有 0.3 ppm 以上，就可在 10 分鐘以內進行充分去除作用。

因此，我們知道若要去除 NMD-W 中的界面活性劑，則只需要浸放在添加 2 ppm 臭氧的超純水中 60 秒即可。這個方法在常溫下進行，而且沒有使用其他藥品，是項有效而又簡便的方法。

結 論

臭氧因著眼於其強力的氧化力，及反應後只生成氧氣的特性，自 10 數年前即在下水道及各類需要殺菌、去色、脫臭的範疇廣泛的受到應用。將截至目前為止，一直大量使用各種藥物的洗淨過程，替代以臭氧的氧化力、超純水的溶解力組合而成的新洗淨法之後，還會有許多的優點：如不需要再作廢棄液體的處理，洗淨過程的低溫化、系統的封閉化、及操作、安全性的提高等等。

在添加臭氧之超純水的特性及效能逐漸明朗化的現在，因為它直接關聯到光阻之灰化，及形成熱氧化膜時的乾淨氧化半導體生產過程中的問題。今後可望再廣泛應用至超純水中膠狀物的去除，純水槽的清洗，及在未來處理超導元件……等等領域範圍。

（本文譯自日本雜誌「クリーンテクノロジー」
1994 年 2 月號 P.54～P.61）

（譯者簡介從略）

聰明的人寧願笑，

而不願皺眉，

因為笑是上帝所賜

極其珍貴的禮物。

皺眉動用了七十二根肌肉，

笑則僅動用十四根肌肉，

你看，

皺眉的「擔子」確實重多了。

——摘自道聲出版社「五餅二魚」

