

高濃度臭氧水製造設備 「Bamboo Generator」

~ 提升半導體製程品質的周邊技術

劉台徽 譯

摘要：

本文針對新開發成功的 200ppm 以上超高濃度臭氧水製造設備的特點做一報導說明，臭氧水的應用可以取代傳統的硫酸雙氧水清洗晶圓方式。

半導體晶圓的清洗製程至今仍以 1960 年代美國 RCA 所開發的 RCA 清洗法配方如圖 1 所示，其中第一道 SPM 所用的是硫酸和雙氧水的混合液體 (SPM) 做清洗。近年因為晶圓和液晶顯示器都朝大尺寸發展，製程也儘可能朝不使用高溫及大量有毒的化學藥品。用臭氧 (Ozone) 水來取代 SPM 即是一個很好的方法，由於臭氧分解後對環境是沒有傷害的，使用臭氧對於環境保護是非常有貢獻的。最先將臭氧應用到半導體製程是用于使用點的殺菌上，使用濃度有 1~2 ppm 即足夠殺死細菌。後來隨著臭氧水製造

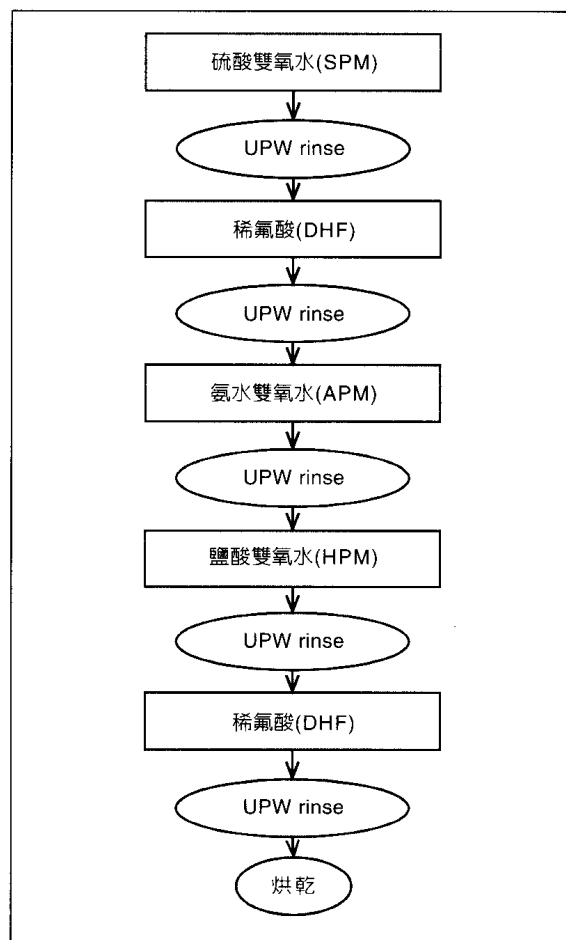
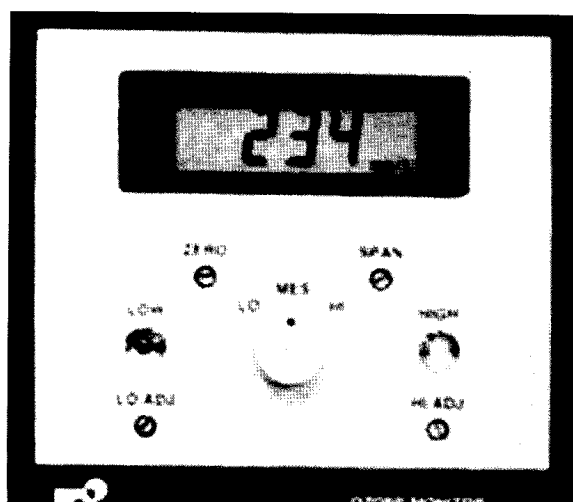


圖 1 傳統的洗淨流程^[1]

技術的進步，逐漸有人開始檢討用臭氧水來取代化學藥品的可能性。但是當時的技術和設備所產生的臭氧水濃度為 10ppm，最高也只能到 60ppm，其氧化力無法達到取代 SPM 和 HPM 的水準。並且對臭氧的回收只能達到 50%，有一半的臭氧氣體必須排掉，導致臭氧產生器要製造大量臭氧以供製程使用。另一方面在廢氣的處理上還要消耗大量觸媒來分解排放出的臭氧。Bamboo Generator 不僅可以製造 100～200ppm 超高濃度的臭氧水，對臭氧的回收率也可提

升至 90%。日鐵化工新開發成功的 200ppm 以上的臭氧製造機如照片 1 所示 Champion Data 可達 234ppm，日鐵化工將之命名為“Bamboo Generator”成為取代硫酸雙氧水的原型機。

接受第一台訂單開始除了確認超高濃度臭氧的製造能力外，對於無污染、洗淨力、自身分解力、廢臭氧水的處理、小 footprint 等性能上都要求到能滿足無塵室及製程上的需求。由第一台原型機的出貨起，就期待臭氧水將成為下世代的晶圓洗淨和去除光阻的化學藥液。這裡也可考慮用臭氧水將晶圓洗淨和光阻的去除製程予以整合。晶圓洗淨的標準配方是室溫加 10～60ppm 臭氧水，可以由 150ppm 超高濃度的臭氧酸稀釋來使用，也可以直接用 150ppm 超高濃度臭氧水來洗淨。如前所述，可以依使用目的不同而自由調整臭氧水的濃度。去除光阻時則用 100～180ppm 超高濃度的臭氧水。



照片 1 Champion Data(234ppm)

與傳統洗淨方法之比較

如表 1 所示，傳統的洗淨法和超高濃

表 1 傳統的洗淨法和超高濃度臭氧水洗淨法的比較

	化學組成	溫度(°C)	微粒子	金屬離子 Cu、Fe、Al	有機物污染	自然氧化膜 SiO ₂	光阻劑	離子植入 光阻劑
SPM	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	120		氧化分解	氧化分解			
APM	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	60	Liftoff*		鹼性分解	蝕刻		
HPM	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	80	氧化分解	氧化分解				
DHF	HF/H ₂ O	常溫		蝕刻		蝕刻		
超純水	H ₂ O	常溫	Rinse	Rinse	Rinse	Rinse	Rinse	Rinse
溶劑	氨系溶劑						溶解	
Ashing	O ₂ Plasma, O ₃ /UV							Ashing
臭氧水	10~60ppm		氧化分解	氧化分解	氧化分解		氧化分解	
超高濃度 O ₃ 水	100~200ppm (B-Generator)	20~80	氧化分解	氧化分解	氧化分解		氧化分解	配合輔助 手法

* SiO₂ 蝕刻

表 2 Bamboo Generator 標準品(BG300 的尺寸：1,000W×1,300L×2,400Hmm)

		Ozonizer		臭氧水	Ozonizer	臭氧水
			210g/Nm ³	100 ppm	250g/Nm ³	150 ppm
	Bamboo Tower 直徑×高(mm)	型號	產生量(g/hr)	處理量(l/min)	產生量(g/hr)	處理量(l/min)
BG 100	100 Ø×2,400 H	GR-RB	50	3	39	1.5
BG 200	200 Ø×2,400 H	GR-RD	100	10	79	5
BG 250	250 Ø×2,400 H	GR-RF	150	15	120	8
BG 300	300 Ø×2,400 H	GR-RG	175	20	139	10

表 3 標準 Ozonizer(住友精密工業製)

Model(GR)	RB	RC	RD	RE	RF	RG
Ozone 濃度 (g/Nm ³)	210					
氣體流量 (NI/hr)	240	360	480	600	720	840
Ozone 產生量 (g/hr)	50	75	100	125	150	175
Ozone 濃度 (g/Nm ³)	250					
氣體流量 (NI/hr)	156	240	318	396	480	558
Ozone 產生量 (g/hr)	39	60	79	99	120	139

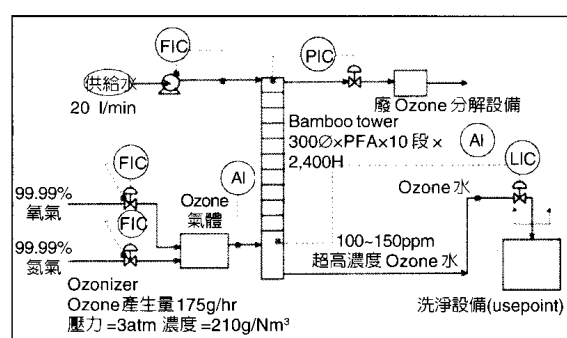


圖 2 Bamboo Generator flow chart

度臭氧水洗淨法作比較。被洗淨物質中有微粒子、由環境中吸附的有機物、自然氧化膜(SiO₂)、光阻劑及離子植入光阻劑等，可以用不同的藥水將之去除，但是這些藥水都要在高溫狀態下進行洗淨，非要改善降低洗淨液的溫度不可。用超高濃度臭氧水可取代的有SPM(硫酸雙氧水)，一部份的HPM(HCl/H₂O₂/H₂O)及離子植入光阻劑的去除。在超高濃度臭氧水之外可能還要加溫、加壓、加超音波或加雙氧水等輔助手法，才能有效去除離子植入的光阻劑。

Bamboo Generator

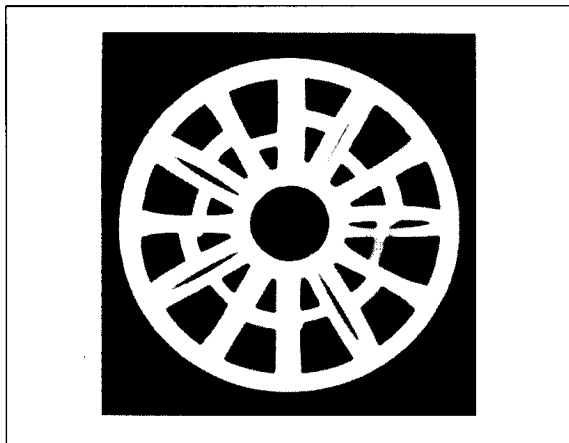
所謂Bamboo Generator是用Bamboo tower作為臭氧溶解的超高濃度臭氧水的製造設備。Bamboo tower也是此設備的關鍵技術。其標準品是採用住友精密工業的GR系列的Ozonizer，如表2、表3所示。

Bamboo Generator的流程圖如圖2所示。要達到超高濃度臭氧水的製造是要由高回收率的bamboo tower和高壓高濃度放電式臭氧產生器等技術組合而成。無聲放電臭氧產生器本身的壓力夠，電解式臭氧產生器要用壓縮器來加壓。使用的材質為了避免金屬離子污染，採用new PFA樹脂。

GR型的標準臭氧濃度為210g/Nm³，也可以增加到250g/Nm³。但是此時臭氧的產生量會降低20%，依使用目的不同臭氧的濃度有所區別，後面用性能曲線來做說明，例如要製造少量的150ppm高濃度的臭氧水的時候大多採用250g/Nm³來製造。

1.Bamboo Generator之特性為

- ① 低成本大量製造100~180ppm超高濃度的臭氧水。



照片 2 Teralet

- ② 創造 234ppm 濃度的世界記錄。
- ③ 達成高效率的光阻去除率 ($\mu\text{m}/\text{min}$)。
- ④ 不用硫酸以及其相關處理後的水洗周邊設備。
- ⑤ 臭氧產生器之小型化。
- ⑥ 大幅減少分解廢棄臭氧所用的觸媒。
- ⑦ 不需要 HF、HCl、 NH_3 等排氣設備。
- ⑧ 健全無塵室環境。
- ⑨ 無污染。

Bamboo tower

Bamboo tower 內部充填有如照片 2 所示的填充材的特殊充填塔，這是 Bamboo Generator 的重要基本技術。

1. key word

為何 Bamboo tower 可以製造超高濃度的臭氧水呢？以下是其理由說明：

① 向流操作，充填塔

傳統的擴散塔 (Diffuser) 只有一段，不足夠，因為依照化工基礎理論，要製造高濃度臭氧水時必需要用到向流操作才有可能達到。

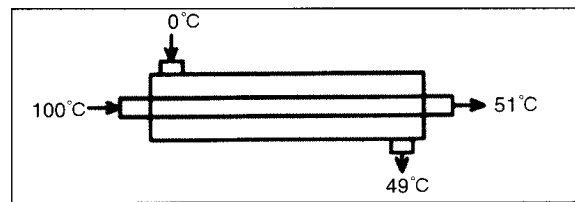


圖 3 並流操作 (Ejector)

② 連續相和分散相

在擴散塔中如果水是連續相，其中臭氧氣體是分散相，由塔的底部往上升。因為臭氧氣體所佔的比例非常低，不管氣泡做得多細，氣液界面積 $a (\text{m}^2/\text{m}^3)$ 的絕對值都不可能大，所以 $\text{KLa} (1/\text{hr})$ 也不可能大。但是如果將充填塔中氣液相互換，讓氣體為連續相，水為分散相由上而下降落就有可能得到足夠大的 KLa 值。

③ 完全混合

一般的充填塔很難達到高性能的要求。那是因為氣體在塔中幾乎是停頓的狀態 (因為氣體的量少)。結果，臭氧氣體由上而下均勻攪拌濃度一致，充填塔只能有一段的效果。

④ Bamboo 構造

採用 Bamboo 構造的充填塔，可防止逆混合，使塔內垂直方向上有濃度斜度形成，就可以達到完全的向流操作 (專利申請中)。

2. 向流操作與並流操作

以下是關鍵字「向流和並流」在充填塔內的差異的說明。Ejector 就是所謂的並流操作，Bamboo tower 就是所謂的向流操作。相差別以並流和向流式的熱交換器做說明。假設溫度 100°C 和 0°C 的兩等量空氣在二重管做熱交換。如果冷空氣和熱空氣如圖 3 的並流式流過，不管交換器的長度

如何熱交換後的溫度只能到 50℃ (管的長度相當於 Ejector 的氣泡的表面積)。另一方面，如果冷熱空氣如圖 4 的向流操作做熱交換，結果 100℃ 的空氣可以冷卻至接近 0℃，譬如說 1℃。而 0℃ 的冷空氣經熱交換後可以上升至接近 100℃，譬如說 99℃。

3. 臭氧的溶解度

熱移動和物質移動可以類似，所以氣體吸收和熱交換相似向流操作可以得到比較好的結果。但是一般的充填塔對臭氧的回收率頂多只能達到 50% 左右，臭氧水的濃度也只有數十 ppm。日鐵化工針對一般的

充填塔做大幅修改，突破一般充填塔的障礙，成功的改良一般充填塔的缺點。

假設臭氧氣體易溶於水，且溶解的臭氧會反應，使水中的臭氧保持零的話，則並流操作和向流操作的性能差異不容易分辨。但實際上臭氧是屬於水難溶性的氣體，因此採用向流操作是不可或缺的。臭氧氣體的溶解度可用 (1) 式亨利法則來表示。

$$p = H \times x \dots \dots \dots (1)$$

p：臭氧氣體平衡分壓 (atm)

H：亨利常數 (atm 莫耳分率)

x：溶解在水中的臭氧濃度 (莫耳分率)

請參閱圖 5 所示各研究者所測得的亨利常數。

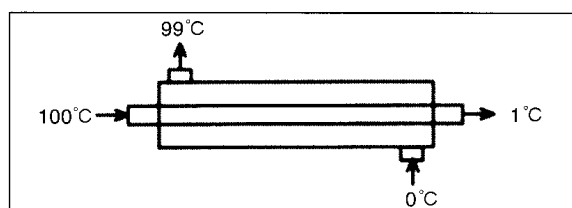


圖 4 向流操作 (Bamboo tower)

4. 連續相和分散相

傳統的氣泡相或 Ejector 是把氣體用成分散相，液體作為連續相。如果充填塔的連續相是氣體，液體是分散相，其 $KL a$

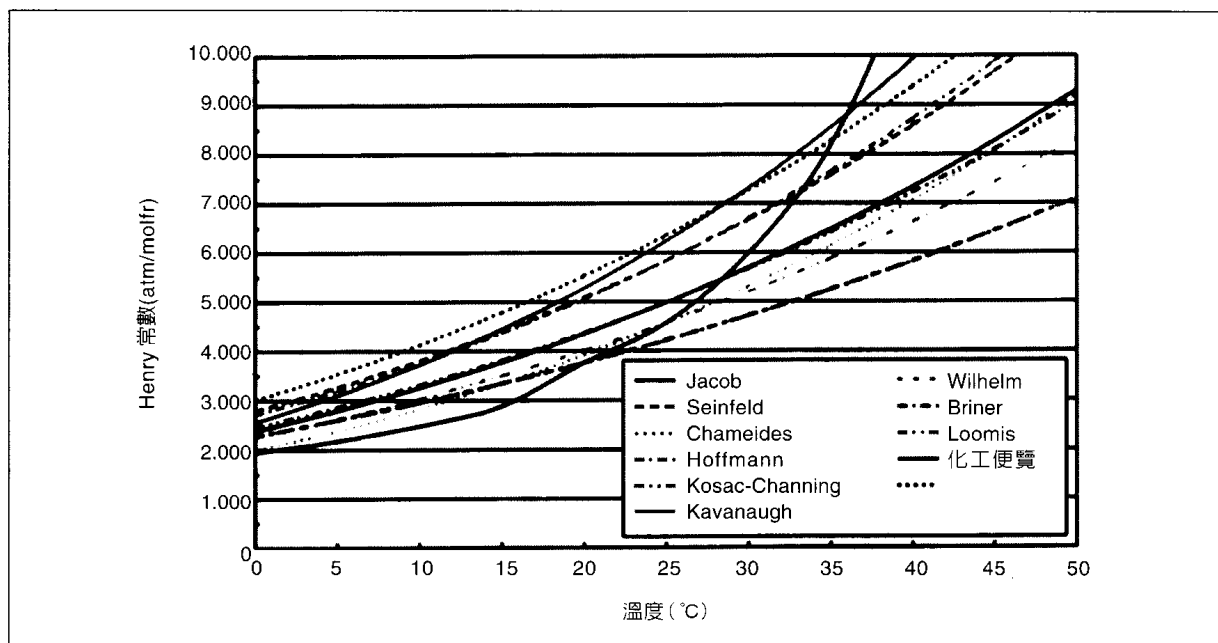


圖 5 O_3 Henry 常數之文獻值

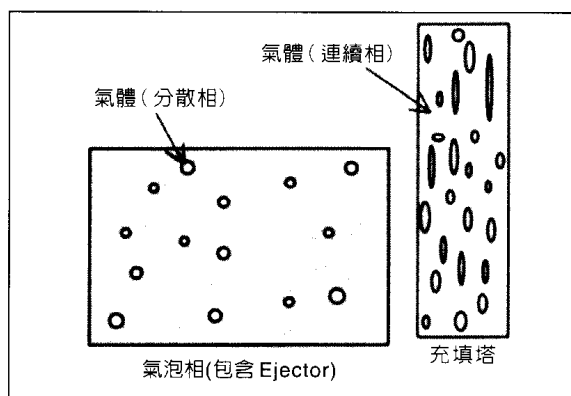


圖 6 連續相和分散相

值可以增大，如圖 6 所示。除此之外還有一個優點，即蒸餾時可以防止氣體的逆流，是氣泡相所無法達到的性能。

光阻劑去除速率

Nopolac 系列的正光阻劑(i-line)的去光阻速率 R 、溫度 T 、臭氧水濃度 C_w 的關係可以用活化能及波茲曼常數來表示^[2]。方程式中不含常數可用作圖求得，然後再依修正過的方程式作圖。新的方程式如(2)所示。

$$R = \alpha \times 82 \times C_w \times \exp(-3.18 \times 1000 / (273.2 + t)) \quad (2)$$

R ：光阻劑去光阻速率 ($\mu\text{m}/\text{min}$)

C_w ：臭氧濃度 (mg/l)

t ：溫度 ($^{\circ}\text{C}$)

α ：洗淨設備之常數

圖 7 是依方程式(2)的作圖結果，和原始文獻的記載非常一致。由方程式(2)可知臭氧濃度和去光阻速率是成正比的關係。而 R 會隨洗淨設備的種類而有所不同。與槽式的洗淨相比，旋轉 (s p m) 和噴霧 (spray) 型般表面更新的洗淨設備，高 Re 的洗淨設備之光阻去除速率比較大。公式

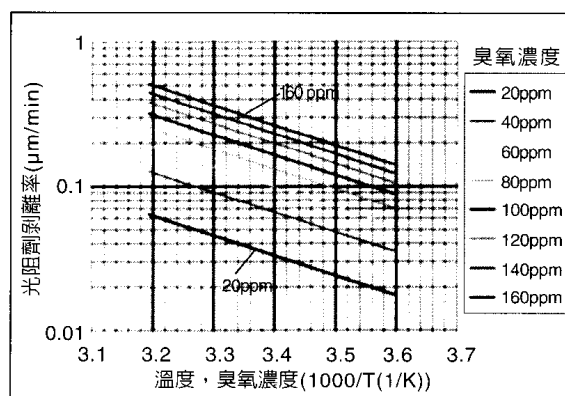


圖 7 光阻剝離速度和溫度，臭氧濃度的關係

(2) 中的 α 值是依洗淨設備種類決定的常數。現在市面上流通的臭氧設備室溫下可以製造 60 ppm 的臭氧水，用 5°C 的冰水則可以製造 100 ppm 的臭氧水。用 Bamboo tower 在常溫下即可以低成本製造 100 ppm 的臭氧水，去光阻速率是 60 ppm 臭氧水的 1.7 倍，亦即去光阻的時間可以縮短 1.7 倍。

而且 Bamboo tower 可以製造 120 ppm 以上的臭氧水，所以可以達到比 60 ppm 臭氧水 2 倍以上的去光阻速率。此外， 5°C 的 100 ppm 的臭氧水和 20°C 100 ppm 的臭氧水比較，如公式(1)， 20°C 的去光阻速率是 5°C 的 1.8 倍，溫度對去光阻速率有很大的影響。如果用 80°C 的高溫，依 Arrhenius 法則，同一濃度下會比 20°C 的臭氧水去光阻速率快 6 倍。

性能曲線

日鐵化工已證明用低濃度臭氧產生器 (Ozonizer) 可以製造 100 ppm 的臭氧水，如果用超高濃度臭氧產生器則預期可以製造 200 ppm 的臭氧水，2000 年底用住友精密的

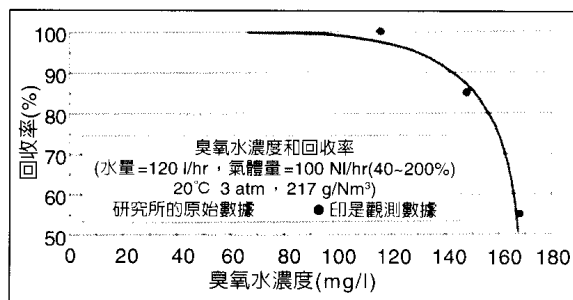


圖 8 Bamboo Generator 實測數據

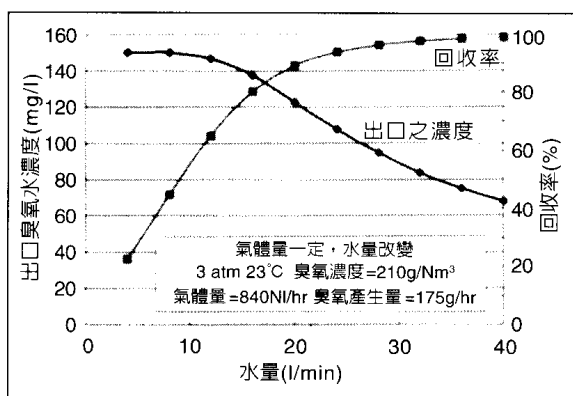


圖 9 Bamboo Generator 的性能曲線

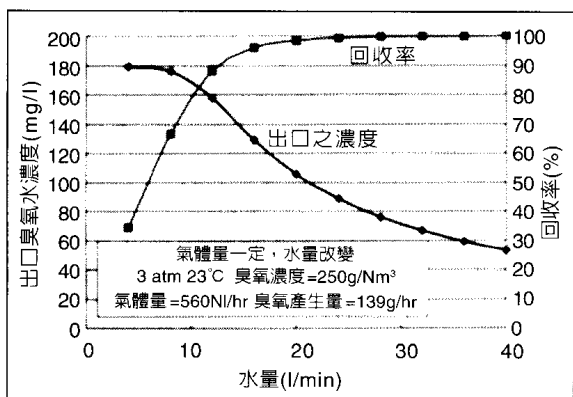


圖 10 Bamboo Generator 的性能曲線(250g/Nm³)

KORONA 放電型超高濃度 Ozonizer「GR-RC13」(最高濃度 300g/Nm³, 最高壓力 3 atm, 臭氧產生量 75g/hr, 使用純氧氣)成功突破傳統臭氧水製造設備的極限 100ppm, 大幅刷新了臭氧水的濃度記錄。

市售的濃度計(最大刻度是 120ppm)已不敷使用, 因此特別訂做一台濃度計, 如照片 1 所示之 234ppm 的 champion Data, 實際使用時考慮回收率建議使用濃度為 100~180ppm, Champion Data 是一個設備性能的指標, 實際應用時還應考慮其他因素。至於達到 234ppm 的實驗條件為臭氧濃度 300g/Nm³, 水量儘可能減少, 臭氧氣體回收率為 20%。

用 GR-RC13 Ozonizer 所做的性能實驗可分兩種, 一是將水量固定改變氣體的量, 另一種方法是改變水量。所以本文記載的性能曲線有兩種 ① 臭氧水濃度對回收率的變化, ② 水量對臭氧水濃度及回收率的變化。

圖 8 是將臭氧水濃度固定在 217g/Nm³ 在一定量的水改變氣體量所得的實驗結果。而圖 9 和圖 10 則是由實驗模擬出來的曲線; 橫軸是水量, 縱軸為臭氧水濃度及回收率, 圖 9 的臭氧水濃度是 210g/Nm³, 圖 10 的臭氧水濃度是 250g/Nm³。假設水量為 20 l/min, 從圖 9 得知臭氧水濃度為 120ppm, 如果把水量減至 10 l/min 的話, 依圖 9 可得臭氧水濃度為 150ppm, 如圖 10 的條件, 則臭氧水濃度為 170ppm。意味著臭氧水濃度不會超過平衡濃度以上。

特別事項

1. 污染

Bamboo tower 以 60ppm 臭氧水來運轉並測量其污染的狀況, 剛開始金屬污染的濃度很高, 但運轉 2 天以後(50 小時以後)達到穩定, 穩定後的金屬污染的測量值為:

· 金屬離子(Fe、Cu、Na、Al)皆為 1ppt 以下(是為 ICP-MS 之偵測極限以下)。

- 0.1 μm 以下的微粒子 1 個 / ml 以下。
- TOC 為 0.01ppm 以下。

2. 和 SPM(硫酸雙氧水)的比較

用各種物質強制污染的晶圓來做洗淨試驗，洗淨度則以接觸角度來定量，測取回到晶圓原有的接觸角度所需的時間，120 $^{\circ}\text{C}$ SPM (槽式) 換為是 20 $^{\circ}\text{C}$ 、150ppm 臭氧水 (spray) 需 3 倍洗淨時間 (如果是 20 $^{\circ}\text{C}$ 、100ppm 則需 4.5 倍的洗淨時間)。

3. 臭氧水的加熱

如前文所述溫度由 20 $^{\circ}\text{C}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$ ，時間可以縮短 1/6，這樣則和 SPM 所需的時間相當。加熱法正在實驗中。

4. 使用點加壓法

3atm 的 Bamboo Generator 的超高濃度臭氧水在 1atm 下，用噴霧方式的光阻去除速率，可以藉由增加壓力將光阻去除速率提高 2 倍，加壓會提升洗淨的效果。把加壓的臭氧水注入常壓的容器中會像啤酒一樣發泡，這證明加壓的狀態可以減少臭氧因發泡而損失。

5. 自身分解率

諸岡等人有提出臭氧水濃度在 2 ~ 3 mg/l，溫度在 10 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 的範圍內臭氧水自身分解速度的公式。Bamboo Generator 的臭氧水濃度為 100 ~ 200 mg/l，溫度為 80 $^{\circ}\text{C}$ ，適用範圍不同，作者在諸岡的公式上加一個修正係數 σ ，修正後的臭氧水自身分解公式為：

$$-\frac{dC}{dt} = \sigma \times \left\{ k_a^0 [\text{OH}^-]^{0.28} C^{1.5} + k_b^0 [\text{OH}^-]^{1.0} C^{1.0} \right\} \dots$$

$$\dots\dots\dots (3)$$

$$k_a^0 = 4.6 \times 10^{13} \exp(-17.9 \times 10^3 / RT)$$

$$k_b^0 = 1.8 \times 10^{18} \exp(-20.6 \times 10^3 / RT)$$

σ ：修正係數

$\sigma = 1$ 時臭氧自身分解速率如圖 11 所示，如果自身分解速率太快，依公式 (3) 可以加入 CO_2 、鹽酸、硫酸、醋酸等來調整分解速率。

6. 洗淨設備的種類

最普遍的洗淨設備是槽浴式 (bath)，其他有旋轉式、灌溉式、噴霧式等。直接影響洗淨效果的是藥液的表面更新程度，亦即藥液的擾亂程度，在用臭氧水做光阻劑的去除時最為明顯。擾亂程度可用無次元的 Re 值 (Reynolds) 來定量之。槽浴式的 Re 值非常小，換言之槽浴式很容易形成層流 (film-flow) 的洗淨設備，臭氧只在層流中發揮作用。槽液 (bulk) 中的臭氧大都未參與反應，所以槽浴式洗淨設備無法充分利用臭氧的案例比較多 (但是光阻去除以外如氧化反應用槽浴式設備會比較沒問題)。

因此，光阻去除用旋轉式和噴霧式洗淨設備比較好，如果用槽浴式應該要考慮增加攪拌等使 Re 值加大的操作。圖 12 是 DHF/ H_2O_2 用旋轉式和槽浴式的洗淨速率的差別。

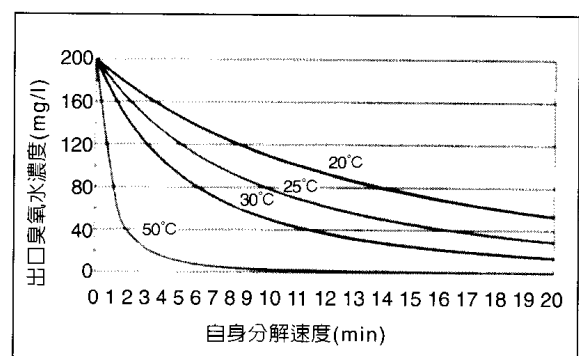


圖 11 自身分解曲線

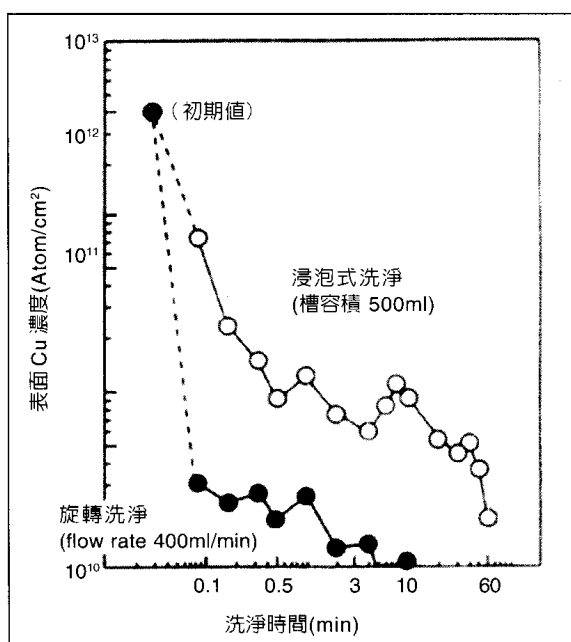


圖 12 單片旋轉洗淨和浸泡式洗淨對銅離子污染去除速度的比較(DHF/H₂O₂ 的洗淨為主)

7. Bamboo Generator 在晶圓洗淨上的應用

用超高濃度臭氧水添加氨水、HCl、H₂O₂、HF 等很有可能開發出新的洗淨藥液。因為臭氧水的氧化還原電位比 H₂O₂ 還要高，所以用臭氧水相信可以開發出反應性更強的藥液。

Bamboo Generator 之未來

以往 200ppm 被視為不可能，現在這個記錄已被日鐵化工打破了。原理一旦瞭解後，相信以後要再破記錄的機會就更多了。塔內壓力現在是 3atm，如果可以提高 2 倍或 3 倍，相信濃度也可以依比例提高。那麼要實現 500ppm 的超高濃度臭氧水的製造也是指日可待。圖 13 是 5atm 的模擬曲線，理論上可以達到 300ppm 的濃度。

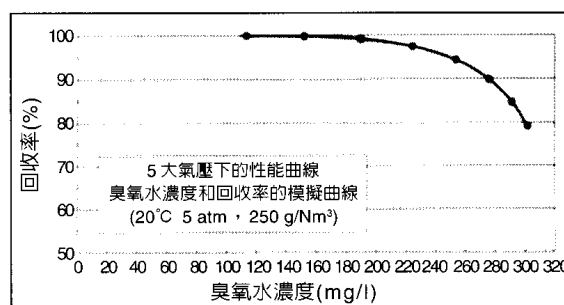


圖 13 5 大氣壓下的模擬性能曲線

除此之外，依照 Arrhenius 法則，升高溫度會大幅增加氧化力，有可能取代現有的化學藥品如氯氣、硫酸、鹽酸、硝酸、磷酸、鉻酸、氫氟酸及苛性鈉等，或許還有可能超越這些藥品的破壞力。最重要的是臭氧沒有環境污染的問題。本文是以半導體上的應用為中心，其實半導體的應用只是一小部份，其他潛在的應用應該非常廣泛。[6]

(本文譯自日文「電子材料」月刊 2001 年 8 月號，作者下井洋一、安達太起夫、田屋館利夫)