

臭氧在高科技的應用

省水式臭氧光阻去除技術

工研院能資所 / 徐靜怡、陳秋美、金光祖

一、背景

微影製程(Lithography)是許多高精密科技產業所共通的製程，由於微影製程是決定製程線寬的關鍵步驟，可說是產品世代演進的靈魂技術。微影製程主要包括光阻塗佈、曝光、顯影、去光阻等程序，在超精微元件製程中，微影製程是有機污染的最大量引進程序，其中光阻劑去除即是扮演清除此污染以確保後續製程潔淨度的關鍵角色，因此光阻劑去除程序的品質也就攸關整體製程的品質與良率。目前高階電子製程的光阻去除是採用高溫硫酸程序(SPM)進行，但是SPM製程是將材質浸泡於濃硫酸與雙氧水(4:1)的藥劑中，於100~130°C下浸煮10~20分鐘用以氧化光阻劑，而SPM溶液中的 H_2O_2 經長時間高溫加熱會分解成 H_2O ，導致硫酸濃度不易控制而影響製程品質，而且硫酸黏滯性大易沾黏於表面，所以SPM製程後需要使用大量超純水進行材質表面清洗。最重要的是硫酸具有腐蝕性，無法處理含有金屬層的材質，因此SPM程序基本上是一個製程穩定度不足也不環保的技術。單以國內IC產業現階段的產能為例，每天即耗用了15,000噸（約佔總用水量的三成）以上的超純水進行SPM後清洗，並且產生上百噸含清洗用有機溶劑及濃硫酸廢液，業者每年需要花費數十億元處理此類有害廢棄物。這種高資源耗用、高污染排放的

製程特性極不符合國際高科技產業技術發展的趨勢，亟需發展新式能兼顧製程效率及環境保護的光阻去除製程。

依據製程精微化的經驗法則，產品線寬愈小需要使用更大量的清洗用水以維持製程的潔淨度，現行國內八吋/0.18 μm 製程超純水用量約12~18 gal/in²，進入0.1 μm 製程後預計需增加2~3倍；但根據國際IC產業技術發展組織(SEMATECH)制訂的產業用水規格，當產品線寬由0.18 μm 壓縮至0.1 μm ，製程用水量卻需從10 gal/in²降至5 gal/in²，此技術規格絕對無法單由管末廢水回收處理達到，因此發展新式省水製程設備是必然趨勢。故開發可以取代SPM製程的新式臭氧水光阻清洗設備絕對具備應用時效性及市場利機。

二、先進國家技術發展潮流

同時兼顧製程效率、環境保護與生產成本是未來高科技產業技術發展的共同趨勢，現行微影製程光阻清洗程序的問題已深受國際IC產業技術發展組織的重視，這種高資源耗用、高污染排放的製程特性極不符合國際高科技產業技術發展的趨勢。根據國際半導體產業技術規格(International Technology Roadmap for Semiconductor Industry, 2002)，新式光阻去除技術必須能同時兼顧奈米製程的超潔淨需求及環境保護，達到省水、省

▼ 表1 臭氧水清洗與硫酸清洗製程之技術特性比較（以12吋晶圓需求為例）

	SPM製程	臭氧水製程
超純水用量	> 300 L/wafer	< 100 L/wafer
耗電量	4~6 kW-Hr	< 1 kW-Hr
藥劑用量	H ₂ SO ₄ >600mL/wafer, H ₂ O ₂ > 150mL/wafer	0
廢酸產生量	> 1000 mL/wafer	0
其他特性	無法處理含金屬層材質；treating solution濃度不易控制；硫酸黏滯性大，需要耗用大量超純水做後段清洗	可提昇表面integrity及passivation效果，電性品質佳

能、省藥劑且低污染排放的目的。基於此國際技術發展潮流，美、歐、日等國的相關研發團隊皆積極投入研發能同時兼顧製程良率與環境的新式技術，其中臭氧技術即被認為是最具顛覆性與市場發展潛力的新式奈米製程清洗技術。臭氧技術具備(一)高潔淨度：on-site製造，沒有貯存輸送過程污染問題，符合奈米製程高標準的潔淨度要求(二)省能省水：氧化力強，能在常溫下快速將光阻劑等有機物直接氧化成爲CO₂、羧酸類(R-COOH)等簡單小分子，反應產物可迅速揮發或經簡單清洗程序去除，能大幅度節省電能及超純水用量 (三)低污染排放：不須使用硫酸、雙氧水等藥劑，避免有害廢酸的排放與處理問題，因此臭氧技術確實是最具發展潛力可取代SPM製程的新式微影光阻清洗技術（參見表1）。但由於臭氧水光阻去除技術是複雜的氣-液-固異相並存系統，現階段最大的技術瓶頸就在於如何有效提昇並維持穩定的臭氧水反應濃度以及異相反應系統界面擴散層質傳效率提昇的問題，各國都尙無突破性的發

展，顯見臭氧水光阻去除技術正處於一個應用市場利機已具體浮現，但關鍵技術仍待突破的關鍵階段。

三、我國技術發展開發現況

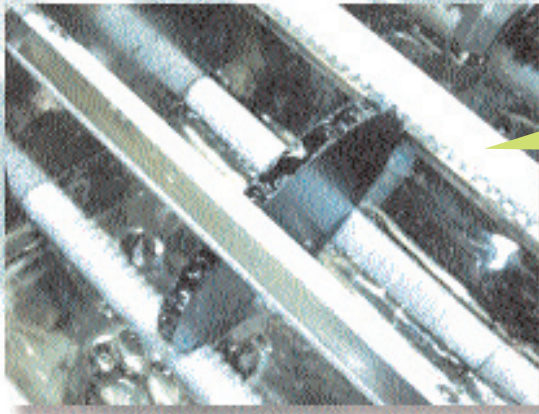
工研院能資所是目前國內唯一從事高科技製程臭氧水應用技術研發的單位，自FY88即開始進行臭氧水反應系統特性及精微製程微污染控制技術之相關研究，已成功建立高濃度大流量臭氧水產生技術(圖

1)，透過化學性添加

► 圖1 高濃度臭氧水產生機台

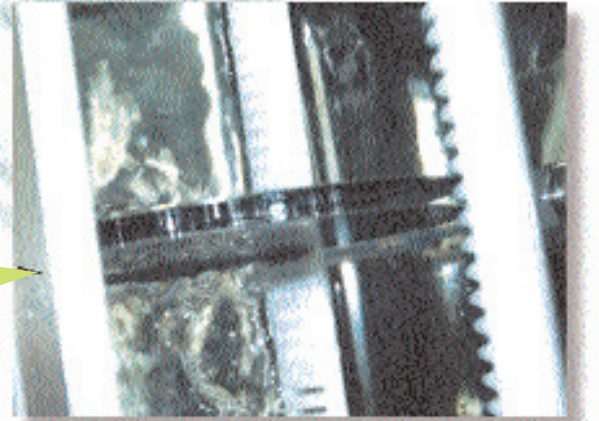
在適當的參數以及透過化學性添加來控制臭氧自由基自我催化分解連鎖反應，能使臭氧水濃度達到50ppm以上。





17%O₃, pH6, room temperature after 2 min treatment

17%O₃, pH6, room temperature after 6 min treatment

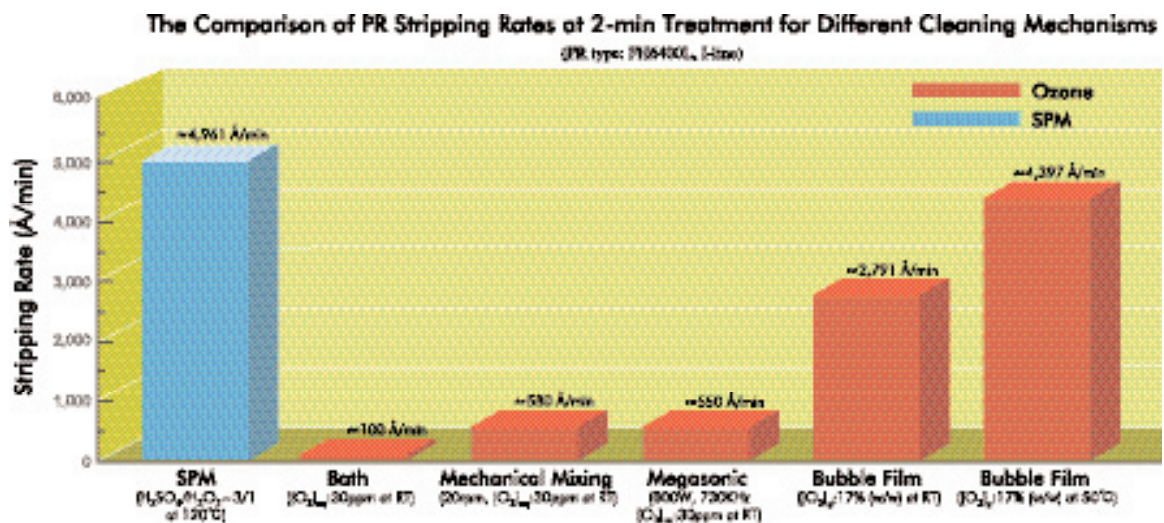


▲ 圖2 臭氧氣泡光阻去除

利用高濃度臭氧氣泡處理晶圓表面的創新異相界面擴散層壓縮技術可以進行光阻去除。

控制臭氧自由基自我催化分解連鎖反應，能有效將超純水中的臭氧濃度提昇到50ppm以上（在常溫條件下臭氧於超純水中的最高溶解濃度僅能達到7~9 ppm），此技術已具國際領先水準。更重要的是在運用高濃度臭氧水進行光阻劑去除的先期研究中(圖2)，已開發出利用高濃度臭氧氣泡處理晶圓表面的省水

省能低污染的創新異相界面擴散層壓縮技術以去除光阻(專利申請中)，初步試驗成果極佳，其光阻去除效率已與現行硫酸高溫浸煮製程的效率相當(圖3)，極有很大的潛力在將來成為可以輔助或是取代傳統SPM方法的一種新式光阻去除方法。



▲ 圖3 不同方式去除光阻效率比較

比較利用不同方式去除光阻，分別是SPM、臭氧水靜置、機械式混和浸泡臭氧水、臭氧水加超音波震盪、以及臭氧氣泡去除光阻（室溫和50°C），其經過2分鐘後的光阻去除效率比較，50°C臭氧氣泡處理的光阻去除效率已和傳統SPM相當。