

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96136835

※申請日期：96.10.2

※IPC分類：H01L 21/308(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

蝕刻溶液的再生方法、蝕刻方法及蝕刻裝置

A REGENERATION METHOD OF ETCHING SOLUTION, AN ETCHING METHOD AND AN ETCHING SYSTEM

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

m·FSI 股份有限公司

m·FSI LTD.

代表人：(中文/英文)

河合 秀樹 / KAWAI Hideki

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中野區本町一丁目 32 番 2 號

32-2, Honcho 1-chome, Nakano-ku, Tokyo 164-0012 Japan

國籍：(中文/英文) 日本/Japan

## 三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 伊豆田 信彥 / IZUTA Nobuhiko

2. 渡津 春留 / WATATSU Haruru

國籍：(中文/英文) 日本/Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本/2006年10月12日/特願2006-279098

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於供蝕刻氮化矽薄膜之蝕刻溶液（磷酸水溶液）的再生方法，一種蝕刻方法及一種蝕刻裝置，尤其是，關於一種可隨時有效清除，因蝕刻處理而包含於蝕刻溶液中之，矽化合物（氮化矽與磷酸之反應產物）。

### 【先前技術】

於包括該等用於各種基材之大量生產線的蝕刻處理中，係持續進行蝕刻，同時將蝕刻溶液經濾器循環，去除諸如碎片等外來物質，以使槽中的蝕刻溶液保持清潔。此項操作同樣被施用至，以經加熱的磷酸水溶液（蝕刻溶液）進行之氮化矽薄膜蝕刻處理，其中係將蝕刻溶液進行濾器循環，藉由濾器-純化來清除在蝕刻溶液中結晶之矽化合物，及其他外來物質，以執行連續蝕刻（參見 JP 3-20895 B（專利文獻 1））。

然而，該方法涉及，因為以同一蝕刻溶液重複進行處理，而導致該蝕刻溶液中的矽化合物濃度升高，使蝕刻速率減低的問題。為解決此項問題，遂提出蝕刻溶液中之矽化合物的去除方法，其中係使用具有冷卻功能之濾器，使濾器冷卻以提高去除效率（參見 JP 9-219388 A（專利文獻 2））。

另一種替代方式為，其中係將純水加入進行蝕刻溶液過濾之

濾器中，以藉由溶解的方式去除所沈澱之矽化合物的方法（參見 JP 6-310487 A（專利文獻 3））。

又提出之一種替代方式為，在蝕刻溶液欲被過濾之前，藉由添加水而使作為蝕刻溶液之磷酸的溫度分布不均勻，來提高去除效率。此方法提出有效利用蝕刻溶液過濾器，其係藉由將此等過濾器以並聯之方式安置，其中一過濾器係在替換磷酸水溶液時，用於清洗之目的（參見 JP 2005-260179 A（專利文獻 4））。

然而，於專利文獻 1、專利文獻 2 及專利文獻 3 中所描述之蝕刻溶液再生方法或裝置，需要藉由水洗等方式去除沈積在過濾器內的矽化合物，因為於操作期間逐漸沈積在濾器內的矽化合物會造成過濾器阻塞。為進行此類清除，必須週期性停止操作該裝置，而導致執行效率相當差。

另一方面，根據專利文獻 4 中所描述之方法，過濾器係以並聯的方式排列，且若在操作時矽化合物沈積並堵塞濾器，則以活門關閉被阻塞之濾器來以水進行清洗操作，而同時，將蝕刻溶液供以其他過濾器，不會干擾裝置之操作。

然而，由發明人之實驗發現，隨著沈積在濾器中之矽化合物增加，被過濾器清除的矽化合物總量亦增加。換言之，經發現由不具有矽化合物沈積之新濾器元件，或由剛經過去除所沈積矽化合物之清洗處理後，而不具有矽化合物沈積之濾器元件，所清除出的矽化合物總量非常少，且矽化合物之清除總量使濾器操作時

間增加多達甚至 10 倍以上。然而，若過濾器連續操作超過某一特定時間範圍，則過濾器會被阻塞且變得無法使用。

因為此等理由，於專利文獻 1~4 所述之蝕刻溶液再生方法中，通常必須使用具有清除速率之過濾器，以達到一段從濾器操作開始及從清洗後之再重新操作的特定時間。此需求與其中必須關閉該裝置來清洗濾器的情況，或與其中濾器元件係以平行排列，且持續操作不被干擾之個案相同。

【專利文獻 1】日本特公平 3-20895 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 9-219388 號公報

【專利文獻 3】日本特開平 6-310487 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2005-260179 號公報

#### 【發明內容】

於是，本發明之目的係消除該等習知方法之弱點，並提供可於高去除速率下，透過使用備有高矽去除速率之，已沈積有超過一定量矽化合物，已經使用歷時一段特定時間之濾器元件的過濾器，進行之蝕刻溶液的再生方法、蝕刻方法及蝕刻裝置，其能相當有效地去除蝕刻溶液中所產生的矽化合物，更適合用於工業製程，並且能夠減低用於蝕刻溶液再生處理之成本花費。

為達到該項目的，本發明欲提供一種蝕刻溶液的再生方法，其中係將氮化矽薄膜以包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進

行蝕刻，將該含有從該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，以過濾器將該矽化合物從該被抽出之蝕刻溶液移除；其特徵在於，係將多數個過濾器經由交替切換以並聯或串聯方式，與該從蝕刻槽抽出之蝕刻溶液的配管路徑連接，且該所抽出之蝕刻溶液係供給至，至少其中一個配置有其中已沈積矽化合物之，具有高矽去除速率的濾器元件之過濾器，因此可以矽化合物之高矽去除率將矽化合物去除。

於本發明之一項特別具體態樣，本發明係提供一種蝕刻溶液的再生方法，其中係將氮化矽薄膜以包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進行蝕刻，將該含有從該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，以過濾器將該矽化合物從該被抽出之蝕刻溶液移除；其特徵在於

1) 將多數個過濾器以並聯或串聯交替切換之方式，與該抽出之蝕刻溶液的配管路徑連接；

2) 於該等多數個過濾器係以串聯方式連結之情況下，係於該配管路徑之上游，緊接於沖洗去除所沈積矽化合物之後設置一個過濾器，裝設一個或備有不被使用之濾器元件（其中無矽化合物沈積）的過濾器，並連續執行直到該濾器之元件上的矽化合物沈積，多至矽去除速率到達高點，且同時將另一個配置有其中已沈積矽化合物之，具有高矽去除速率的濾器元件之過濾器裝設於該濾器下游處，依次以並聯方式將該被抽出之蝕刻溶液供給至其，

再供給至該等多數過濾器；

3) 於該等多數個過濾器係以並聯方式連結之情況，係將該被抽出之蝕刻溶液供給至，一個其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率的過濾器，且同時將其他過濾器從該被抽出之蝕刻溶液的循環線取出進行清洗；

惟在操作開始時，該等多數個過濾器之第一個係並聯連結，將被抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率的過濾器，而因此可以恆定高的矽化合物之矽去除速率將矽化合物去除。

於本發明之另一特別具體態樣，本發明係欲提供一種蝕刻溶液的再生方法，其中該等多數個過濾器以串聯方式用於配管路徑之時間，相當於發生濾器被矽化合物阻塞之最大累計時間的十分之一至二分之一。

於本發明之又另一特別具體態樣，本發明係欲提供一種蝕刻方法，其中該蝕刻方法包含，一種氮化矽薄膜使用包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進行蝕刻之蝕刻程序，其中係將含有於該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，經過濾並循環至該處理槽之循環過濾程序，以及其中係將一部分蝕刻溶液從該循環過濾程序中抽出，將水加至該被部分抽出之蝕刻溶液，並將於該蝕刻溶液中結晶之矽化合物濾除，而因此使該蝕刻溶液再生的磷酸水溶液再生程序，特徵在於其包含於本發明之特

別具體態樣中所描述的蝕刻溶液再生方法，及將經再生之蝕刻溶液再送回至該蝕刻方法的處理槽之方法。

於本發明之進一步特別具體態樣，本發明係欲提供一種蝕刻裝置，其中該蝕刻裝置包含，其包含將氮化矽薄膜使用包含磷酸水溶液的蝕刻溶液進行蝕刻之處理槽 1 的蝕刻區段，於其中係將含有於該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從該處理槽抽出，以過濾器過濾並循環至該處理槽 1 之循環過濾區段，以及於其中係將一部分蝕刻溶液從該循環過濾區段抽出，並將矽化合物清除，而因此使該蝕刻溶液再生的磷酸水溶液再生區段，特徵在於其在該磷酸水溶液再生區段之蝕刻溶液配管路徑中，具有多數個過濾器及用以將該多數個濾器配管路徑以並聯或串聯方式交替切換之活門，以及藉由在進行蝕刻期間自動地以並聯或串聯方式，切換該蝕刻溶液配管路徑以將被抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器，但以該等多數個過濾器於操作開端之第一個並聯連結的情況為例外，來維持高的矽化合物矽去除速率。

同時，於本發明，係將該被抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器；然而，只有在起始開端之特定時間內，溶液僅通過多數過濾器中的其中一個，而其他過濾器仍保持停止；於是，只在此期間，該蝕刻溶液不能供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化

合物之具有高矽去除速率之元件的過濾器；然而，本發明並未排除此類應用模式。

### 【實施方式】

以下係參照例舉說明本發明明具體實施例之圖式來解釋本發明。圖 1 為本發明蝕刻裝置之整體模型區塊圖，其由蝕刻區段 12，循環過濾區段 13，以及磷酸水溶液再生區段 14 所組成。蝕刻區段 12 之主要組成為，目的在於藉由多數晶圓 11 浸泡於經加熱至 150°C~180°C 度之磷酸水溶液（蝕刻溶液）中，而從存在該晶圓 11 上之氮化矽薄膜、氧化矽薄膜、矽等，選擇性地蝕刻氮化矽薄膜。於循環過濾區段 13 中，係將溢出處理槽 1 之磷酸水溶液過濾，加熱純水添加過程並再送回至處理槽 1（經由純水添加過程）。磷酸水溶液再生區段 14 將磷酸水溶液從循環過濾區段 13 分支，減低於該磷酸水溶液中，以矽化合物形式存在之矽濃度，以可用作為該蝕刻溶液之矽濃度下再生成磷酸水溶液，並通過加熱器 4 再送回至處理槽 1 之底部。

#### （蝕刻區段 12）

蝕刻區段 12 係以自動化運輸機械等（未列示），與處理槽 1 一起提供，藉由該自動機械將晶圓 11 插入（及取出）供進行蝕刻處理之處理槽 1。處理槽 1 為一種包含內槽 1a 與溢出部分 1c 之溢出槽，其中從內槽 1a 頂端溢出之磷酸水溶液，係由形成於內周邊

上之溢出部分 1c 接收。內槽 1a 內部配有表面加熱器 1b，其為一種加熱元件。導入及排出溶液之結構包含自動活門 V-14，其位於溢出部分 1c 上方，在補充磷酸水溶液時開啟與關閉，排出口 1d（位於溢出部分 1c 之底壁）係將溢出之磷酸水溶液排放至循環過濾區段 13 中，而進料口 1e（位於內槽 1a 之底部上）係將，於循環過濾區段 13 中經處理之磷酸水溶液，進料入處理槽 1 本體中。控制裝置包含多數個用來感應，位於溢出部分 1c 之磷酸水溶液的溶液水平面溶液水平面感應器（未列示），用於偵測內槽 1a 之磷酸水溶液溫度的溫度感應器，及用以藉由基於該溫度感應器，調控表面加熱器 1b，而將磷酸水溶液保持在特定溫度的加熱器調控器。

#### （循環過濾區段 13）

循環過濾區段 13 裝備有幫浦 2，其將從裝置於溢出部分 1c 之排出口 1d 所排出的磷酸水溶液，經過裝置於內槽 1a 底面之進料口 1e 再送回至處理槽 1 本體，過濾器 3，其將該磷酸水溶液進行過濾，加熱器 4，其將經過濾之磷酸水溶液加熱至某特定溫度，裝置於內槽 1a 中之溫度感應器與加熱器調控器，其調控加熱器 4，以及自動活門 V-2，其將特定量純水添加至經加熱到特定溫度之磷酸水溶液中。換言之，在此區段中，係首先將從溢出部分 1c 排出之蝕刻溶液（亦即，磷酸水溶液）以過濾器 3 進行過濾。然後，藉由加熱器 4 將磷酸水溶液加熱到特定溫度，將純水以自動

活門 V-2 之方式適當地添加至其中，以使磷酸水溶液濃度維持恆定，並再回到處理槽本體。在此，加熱器 4 將從溢出部分 1c 排出而溫度些許降低之磷酸水溶液加熱，自動活門 V-2 校正磷酸水溶液之變化濃度，而過濾器 3 將存在磷酸水溶液中的雜質（包括所沈積之氧化矽）去除。於是，重點在於過濾器 3 之過濾作用係在，將從溢出部分 1c 排出之磷酸水溶液加熱之前完成。

（磷酸水溶液再生區段 14）

於磷酸水溶液再生區段 14 中，係將適當量於循環過濾區段 13 中流動之磷酸水溶液，經由分支管路 16 及裝置於循環過濾區段 13 中介於幫浦 2 與過濾器 3 間之管路中，的流動控制方式（針孔活門 V-1 與自動活門 V-3）以，於藉由流動控制方式（活門 V-8）進行之流動控制下的純水稀釋，藉由熱交換器 5 冷卻至 100°C 或以下，及藉由結晶槽 6 進行回收。將經由結晶槽 6 回收得之磷酸水溶液，藉由幫浦 7 輸送至過濾器 8a 或 8b。將輸送之磷酸水溶液稀釋而再進一步冷卻，降低飽和濃度（其使矽化合物能被結晶出），然後藉由過濾器 8a、8b，將所結晶之物質從磷酸水溶液中去除。一旦特定量矽化合物累積成大量結晶物質，過濾阻力增加而使流動變得不可能。將過濾器 8a、8b 連結以呈並聯模式或串聯模式，藉由自動活門 V-4a、V-4b、V-5a、V-5b、V-11a 與 V-11b 交互執行切換。

在開始操作前，過濾器 8a 與 8b 係以串聯方式連結。最初，

只開啟過濾器 8a 而過濾器 8b 保持暫停，直到過濾器 8a 之過濾阻力升高至特定度數。存在被輸送至過濾器 8a 之磷酸水溶液中的矽化合物，一旦超過飽和濃度後便開始沈積呈一種結晶物質並生長，且若矽化合物沈積係於過濾器 8a 上進行，則矽化合物進一步傾向圍繞著先前已結晶出之物質（作為核心）進行結晶，而因此使矽化合物之矽去除速率增加。當矽化合物已累積於過濾器 8a 且矽去除速率變高時，將過濾器 8a 與 8b 之操作，藉由自動活門 V-4a、V-4b、V-5a、V-5b、V-11a 與 V-11b，轉換成以串聯方式執行。當過濾器 8a 與 8b 轉換成串聯操作時，過濾器 8b（其尚未被操作且先前並無矽化合物沈積）係位於流動之上游，以使矽化合物能沈積於過濾器 8b 中，直到矽去除速率變高之程度，而過濾器 8a（其中已有矽化合物沈積，且矽去除速率已經變高）係位於流通之下游。然後，一旦矽化合物已沈積於過濾器 8b 中，且矽去除速率變高時，便將過濾器 8a 與 8b 之操作，藉由自動活門 V-4a、V-4b、V-5a、V-5b、V-11a 與 V-11b，轉換成以並聯方式執行，且將過濾器 8a 切換至供給清潔液之洗淨操作。另一方面，該被抽出之蝕刻溶液只供給至過濾器 8b（其具有已沈積之矽化合物，且矽去除速率變高），且僅藉由過濾器 8b 將該矽化合物去除。

以下係關於一項實施例，詳細解釋磷酸水溶液再生裝置 14 如何運作。於操作開始之前，將自動活門 V-4a 與 V-5a 開啟，並使磷酸水溶液通過過濾器 8a 進行過濾，而其他活門 V-4b、V-5b、V-11a

與 V-11b 保持關閉。一旦有矽化合物累積於過濾器 8a 中時，其過濾阻力會增加。然而，幫浦 7 裝備有操作速度感應器，藉以估計已累積之矽化合物量，或從過濾時間或晶圓蝕刻時間計算出該量。當過濾器 8a 中之累積矽總量已超過預定體積時，將自動活門 V-4b 與 V-11b 開啟並將 V-4a 關閉，而開始以串聯執行操作過濾器 8a 與 8b。依此方式，待磷酸水溶液通過過濾器 8b 後，係藉由過濾器 8a 進行過濾。甚至若過濾器 8b 之矽去除速率低時，仍由其中已沈積矽化合物，而因此具有高矽去除速率之過濾器 8a 進行過濾；因而在高矽去除速率下持續操作，過濾器 8b 可同時累積矽化合物。

持續操作具有高矽化合物累積體積之過濾器 8a，會達到其中過濾阻力過高，以致無法使流體通過的狀態，亦即，到達必需進行清潔而將矽化合物從過濾器 8a 去除之階段。因為執行串聯連結，矽化合物已經累積在過濾器 8b 中，且過濾器 8b 之矽去除速率現已變高，而因此藉由關閉自動活門 V-5a 與 V-11b 及開啟 V-5b，將過濾器 8a 從過濾動線取出，並使磷酸水溶液只通過至過濾器 8b。然而，將自動活門 V-9a 與 V-10a 開啟，以 HF 清潔過濾器 8a。藉由此等操作，可保持高矽去除速率而不會中斷矽化合物之清除，且亦在過濾器 8b 中之矽累積已變得過量之前，可將過濾器 8a 再恢復動線連結來去除矽化合物。雖然省略過濾器 8a 之清潔操作的詳細說明，簡單來說，係將過濾器 8a 中之矽化合物以 HF

溶解，隨後以去離子水（純水）沖洗 HF 組成。

於清潔後，將過濾器 8a 在此與過濾器 8b，在過濾器 8b 到達由於過量矽累積而無法通過流體之階段前，以串聯方式連結（藉由開啟自動活門 V-4a 與 V-11a 及關閉 V-4b），以供連續不斷進行過濾。在矽化合物於過濾器 8a 中累積，且其矽去除速率變高之後，將自動活門 V-5 開啟並關閉 V-5b 與 V-11b，而因此藉由取出過濾器 8b，使磷酸水溶液只能通過過濾器 8a；同時將自動活門 V-9b 與 V-10b 開啟，以 HF 之方式清潔過濾器 8b。重複進行此等操作。若槽中之液體水平面低於滿水線，則藉由開啟自動活門 V-7 及關閉 V-6，將溢出過濾器 8a 或 8b 之磷酸水溶液輸送至濃縮槽 9。相反地，若濃縮槽 9 之液體水平面顯示到達其滿水線，則藉由關閉自動活門 V-7 及開啟 V-6，將磷酸水溶液送回到結晶槽 6 進行循環過濾。將輸送至濃縮槽 9 之磷酸水溶液，以加熱器 9b 加熱至大約磷酸水溶液在處理槽中之溫度（160°C），並使於自動活門 V-8 添加之純水蒸發，將活門 V-12 打開，並將已去除矽化合物之磷酸水溶液送至循環過濾區段 13。為使循環之磷酸水溶液能維持在高溫，遂從分支點 19 經由流動控制活門 V-11，將其一部分送回至濃縮槽 9。又，藉由設計使分支管路 20 儘可能的短，而將溫度下降減至最少。

### 實施例

#### [ 實施例 1 ]

以下為本發明之一項具體實施例。

於半導體晶圓表面上形成氧化矽薄膜，呈一種元件分離薄膜。於形成過程中，氧化矽薄膜與氮化矽薄膜存在晶圓表面上，並施予濃度為 85-90 質量%之磷酸水溶液，作為用以選擇性蝕刻氮化矽薄膜的蝕刻溶液。於以該磷酸水溶液蝕刻氮化矽薄膜期間，氮化矽薄膜中之矽組成滲漏到磷酸水溶液中，形成矽化合物，其逐漸累積在磷酸水溶液中。亦即，此以磷酸進行之蝕刻方法，目的在於只對氮化矽薄膜進行蝕刻，而使氧化矽薄膜保持未被蝕刻。然而，雖然僅稍微地，氧化矽薄膜也會被蝕刻。若矽滲漏到磷酸中，則矽對於氧化物薄膜之蝕刻會作用為抑制劑；例如，若矽含量達 60 ppm 或以上，則氧化物薄膜不會被蝕刻。於製造程序中，可希望於磷酸中矽濃度以光密度計 21 測量為 60 ppm 或以上之條件下進行磷酸處理，以致可防止氧化物薄膜被蝕刻。亦即，若於 60 ppm 或以上之矽濃度下施行蝕刻，氧化物薄膜很難被蝕刻，而只有氮化物薄膜能夠被蝕刻。為此理由，遂將磷酸中之矽濃度控制在，以光密度計 21 測量為 60 ppm 或以上；更特別地，若磷酸中之矽濃度以光密度計 21 偵測為 60 ppm 或以下時，則停止將磷酸供給至磷酸水溶液再生區段 14，而若其以光密度計 21 測量為超過 60 ppm 時，則進行磷酸再生作用。藉由此操作，因為只有透過氮化物薄膜之蝕刻作用所增加的量會累積於過濾器中，故可藉由測量在，以光密度計 21 測量矽已到達 60 ppm 或以上之

後，的氮化物薄膜蝕刻時間，而計算出過濾器中所累積之砂總量。同時，光密度計 21 係位於圖 1 中靠近過濾器 3 之處；然而，該位置並非受限於本實施例之個案，其亦可位於處理槽 1 或熱交換器 5 的下游，或任何其他處。

〔表 1〕

累計蝕刻時間			項目	執行
起始時間	終止時間	差數		
0	500	500	磷酸中溶解砂達 60 ppm	停止再生處理
500	1260	760	過濾器 8a 砂累積	僅執行 過濾器 8a
1260	2730	1470	過濾器 8b 砂累積	過濾器 8b →8a
2730	3030	300	過濾器 8a 清洗	僅執行 過濾器 8b
3030	4500	1470	過濾器 8a 砂累積	過濾器 8a →8b
4500	4800	300	過濾器 8b 清洗	僅執行 過濾器 8a
4800			過濾器 8b 砂累積	過濾器 8b →8a

於實施例 1，係藉由啟動幫浦 2，控制加熱器 4 與處理槽之加熱器 1b，並經由自動活門 V-2 添加純水，而將磷酸水溶液沸騰以保持在 160°C。於此等條件下，係於處理槽中將 35 升（60 公斤）磷酸水溶液施予 1500 埃，6-英吋塗覆有氮化矽薄膜之氮化物薄膜-沈積晶圓 11，進行蝕刻達累計蝕刻時間為 500 分鐘（約 8 小時）。之後，控制再生處理以使磷酸中之矽濃度以光密度計 21 偵測為 60 ppm 或以上，並開始使用過濾器 8a。從開始使用至 1260 分鐘（亦即直到 21 小時），過濾器 8a 之矽去除速率逐漸升高。於該期間，大約有 6g 矽沈積在該過濾器中。然後，將過濾器 8b 安裝於過濾器 8a 的上游。於稍後之 1470 分鐘（其相當於累計蝕刻時間為 2730 分鐘，亦即大約 50 小時），約有 6g 矽沈積在過濾器 8b 中，顯示矽去除速率升高。然後，將過濾器 8a 分開以進行清洗，而只有過濾器 8b 在執行工作。於過濾器 8a 中，有大約有 12g 矽沈積。過濾器 8a 之清洗時間為 6 小時，且因為晶圓並非一直進行蝕刻，故於 3030 分鐘之累計蝕刻時間（約 50 小時）之後，完成該過濾器清洗，被認為係於期間並未進行蝕刻之時間。然後，將過濾器 8a 安裝於過濾器 8b 的上游。經 1470 分鐘之後（其相當於累計蝕刻時間為 4500 分鐘），約有 6g 矽沈積在過濾器 8a 中，顯示矽去除速率升高。然後，將過濾器 8b 分開以進行清洗，而只有過濾器 8a 在執行工作。於過濾器 8b 中，有大約有 12g 矽沈積。圖 2 列示晶

圓蝕刻時間與磷酸中矽濃度之關係，及濾器 8a 與濾器 8b 之使用，而圖 3 列示晶圓蝕刻時間對濾器 8a 與濾器 8b 中之矽累積總量的關係。藉由重複此等操作，能夠將該所抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器，但以該等多數個濾器於操作開端之第一個並聯連結的情況為例外，而因此使磷酸再生區段中之矽去除速率恆定地維持在高值。

### [ 實施例 2 ]

於實施例 2，僅將過濾器 8a 與 8b 之切換時間改變為如圖 4 所示，而所有其他條件已保留與實施例 1 相同，其結果列示於表 2 與圖 5。結果，除了該等多數個濾器於操作開端之第一個並聯連結的個案之外，該所抽出之蝕刻溶液能夠被供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器，而因此使磷酸再生區段中之矽去除速率恆定地維持在高值，如同實施例之情況。

表 2

時間	晶圓	處理槽中之矽濃度	矽去除速率	過濾器執行路線
Hr.	-	ppm	mg/min	-
1.7	載荷的	76	8	僅 8a
5	無	73.33446	18	僅 8a

10	載荷的	78.13727	26	8b → 8a
15	載荷的	78.36184	26	8b → 8a
20	載荷的	78.5864	26	僅 8b
25	載荷的	78.81096	26	8a → 8b
30	載荷的	79.90886	26	僅 8a
35	載荷的	76.62512	26	8b → 8a
40	載荷的	76.84969	26	8b → 8a

[ 實施例 3 ]

較佳地決定過濾器 8a 與過濾器 8b 以串聯方式連結之時間，以使能於較導致過濾器阻塞之砂累積量的一半更短之週期下進行切換，因為（從圖 2 與圖 4），每一過濾器係以其極大值，於兩種進行砂累積之時間及一種進行清洗之時間下使用。然而，若時間太短，則對過濾器而言砂累積量不充分，且在砂清除速率達到夠高值之前，砂化合物不會累積在過濾器中，而因此必需在超過特定砂濃度下使用。直到過濾器被阻塞前之最大砂累積量，如圖 6 所示經發現為 29 克至 43 克。於是，過濾器 8a 與過濾器 8b 從串聯連結切換成並聯連結，可希望地應該在過濾器中之砂累積量達到 14.5 克至 21.5 克的時間點進行。圖 7 顯示砂累積總量對砂去除速率之關係。若砂累積量超過 5 克，則砂去除速率變為 25 mg/min，幾乎是最大值。該圖 5 克相當於 29 克至 43 克之 0.17 至

0.11，其為直到過濾器被阻塞前之最大矽累積量。因此，將過濾器 8a 與過濾器 8b 以串聯連結之時間，較佳地係對應於直到過濾器因矽化合物而發生阻塞前，之最大累積量的十分之一至二分之一。

本發明無意受限於該等實施例，其可替換且研發出不同方式。於該等實施例中，係將兩過濾器 8a、8b 交替以並聯或串聯方式連結；然而，如本發明申請專利範圍中之其他具體實施例，可能組合連結三或多個過濾器，符合加長清洗時數或較大的累積體積，視塗布之晶圓尺寸、晶圓數量、蝕刻時數、蝕刻量等而定。

本發明係關於用於氮化矽薄膜之蝕刻溶液，本發明目的在於，施用之磷酸水溶液可經由使用配置有其中已沈積超過特定量之矽化合物，之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器，以高矽去除速率恆定地去除存在蝕刻溶液中的矽化合物，通常已經被使用一段特定時間，可相當有效地清除於蝕刻溶液中所產生之矽化合物，更適用於工業製程，且可減低用於蝕刻溶液再生處理之成本花費。

本申請案主張日本專利申請案特願 2006-279098(申請日 2006 年 10 月 12 日)之優先權，其教示係完整地以引用方式納入本文作為參考。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明蝕刻裝置之整體模型區塊圖。

圖 2 為顯示實施例 1 中，晶圓蝕刻時間對磷酸中矽濃度之關係，及過濾器 8a 與過濾器 8b 之使用狀況的圖式。

圖 3 為顯示實施例 1 中，晶圓蝕刻時間對過濾器 8a 與過濾器 8b 之矽沈積量的圖式。

圖 4 為顯示實施例 2 中，操作時間對磷酸中矽濃度之關係，及過濾器 8a 與過濾器 8b 之使用狀況的圖式。

圖 5 為顯示實施例 2 中，操作時間對處理槽中矽濃度，及矽去除速率之圖式。

圖 6 為顯示直到過濾器被阻塞為止之最大矽累積總量的圖式。

圖 7 為顯示矽累積總量與矽去除速率之圖式。

**【主要元件符號說明】**

- 1 處理槽
- 1a 內槽
- 1b 表面加熱器
- 1c 溢出部分
- 1d 排出口
- 1e 進料口
- 2 幫浦
- 3 過濾器
- 4 加熱器

- 5 熱交換器
  - 6 結晶槽
  - 7 幫浦
  - 8a 過濾器
  - 8b 過濾器
  - 9 濃縮槽
  - 9a 濃縮液
  - 9b 加熱器
  - 10 幫浦
  - 11 晶圓
  - 12 蝕刻區段
  - 13 循環過濾區段
  - 14 磷酸水溶液再生區段
  - 16 分支管路
  - 17 分支點
  - 19 分支點
  - 20 分支管路
  - 21 光密度計
- V-1、V-2、V-3、V-4a、V-4b、V-5a、V-5b、V-6、V-7、V-8、V-9a、  
V-9b、V-10a、V-10b、V-11、V-11a、V-11b、V-12、V-13、V-14  
自動活門

## 五、中文發明摘要：

本發明為提供一種用於氮化矽薄膜，塗覆磷酸水溶液之蝕刻溶液的再生方法，其中係將多數個濾器經由交替切換以並聯或串聯方式，與從蝕刻槽抽出之蝕刻溶液的配管路徑連接；於該等多數個濾器係以並聯或串連方式連接的情況下，係將所抽出之蝕刻溶液供給至，配置有已沈積有矽化合物之高矽去除速率的濾器元件之濾器，而因此能保持矽化合物之高矽清除率。

## 六、英文發明摘要：

The present invention provides a regeneration process of the etching solution for the silicon nitride film, applying phosphoric acid aqueous solution, wherein multiple numbers of filters are connected to the piping path of etching solution extracted from the etching tank by switching alternately in parallel or in series; in both cases that said multiple numbers of filters are connected in parallel or in series, said extracted etching solution being supplied to a filter with a filter element of high silicon removal rate of silicon compounds with already deposited silicon compounds, thus maintaining a high silicon removal rate of silicon compounds.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種蝕刻溶液的再生方法，其中係將氮化矽薄膜以包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進行蝕刻，將該含有從該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，以濾器將該矽化合物從該被抽出之蝕刻溶液移除；其特徵在於，係將多數個過濾器經由交替切換以並聯或串聯方式與，該從蝕刻槽抽出之蝕刻溶液的配管路徑連接，且該所抽出之蝕刻溶液係供給至，其中至少一個配置有其中已沈積矽化合物之，具有高矽去除速率的濾器元件之過濾器，因此可以矽化合物之高矽去除率將矽化合物去除。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之蝕刻溶液的再生方法，其中係將氮化矽薄膜以包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進行蝕刻，將該含有從該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，以過濾器將該矽化合物從該被抽出之蝕刻溶液移除；其特徵在於
  - 1) 將多數個過濾器交替切換以並聯或串聯之方式，與該抽出之蝕刻溶液的配管路徑連接；
  - 2) 於該等多數個過濾器係以串聯方式連結之情況下，係於該配管路徑之上游，緊接於沖洗去除所沈積矽化合物之後設置一個過濾器，裝設一個或備有不被使用之濾器元件（其中無矽化合物沈積）的過濾器，並連續執行直到該濾器之元件上的矽化合物沈積，多至矽去除速率到達高點，且同時將另一個配置有其中已沈

積矽化合物之，具有高矽去除速率的濾器元件之過濾器裝設於該濾器下游處，依次以並聯方式將該被抽出之蝕刻溶液供給至其，再供給至該等多數過濾器；

3) 於該等多數個過濾器係以並聯方式連結之情況下，係將該被抽出之蝕刻溶液供給至，一個其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率的過濾器，且同時將其他過濾器從該被抽出之蝕刻溶液的循環線取出進行清洗；

惟在操作開始時，該等多數個過濾器之第一個係並聯連結，將被抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率的過濾器，而因此可以恆定高的矽化合物之矽去除速率將矽化合物去除。

3. 如申請專利範圍第 1 或第 2 項所述之蝕刻溶液的再生方法，其中該等多數個過濾器以串聯方式用於配管路徑之時間，為相當於發生濾器被矽化合物阻塞之最大累計量的十分之一至二分之一的時間。

4. 一種蝕刻方法，其中該蝕刻方法包含氮化矽薄膜使用包含磷酸水溶液的蝕刻溶液於處理槽中進行蝕刻之蝕刻程序，其中係將含有於該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從處理槽抽出，經過濾並循環至該處理槽之循環過濾程序，以及其中係將一部分蝕刻溶液從該循環過濾製程抽出，將水加至該部分抽出之蝕刻溶液中，並將於該蝕刻溶液中結晶出之矽化合物濾除，而因此使該蝕

刻溶液再生的磷酸水溶液再生程序，特徵在於其包含如申請專利範圍第 1～第 3 項任一項所述之蝕刻溶液的再生方法，以及將該經再生之蝕刻溶液再送回至該蝕刻程序的處理槽之程序。

5. 一種蝕刻裝置，其中該蝕刻裝置包含其包含將氮化矽薄膜使用包含磷酸水溶液的蝕刻溶液進行蝕刻之處理槽的蝕刻區段，於其中係將含有於該蝕刻作用所產生之矽化合物的蝕刻溶液從該處理槽抽出，以過濾器過濾並循環至該處理槽之循環過濾區段，以及於其中係將一部分蝕刻溶液從該循環過濾區段抽出，並將矽化合物清除，而因此使該蝕刻溶液再生的磷酸水溶液再生區段，特徵在於其在該磷酸水溶液再生區段之蝕刻溶液配管路徑中，具有多數個濾器及用以將該多數個過濾器配管路徑以並聯或串聯方式交替切換之活門，以及藉由在進行蝕刻期間自動地以並聯或串聯方式，切換該蝕刻溶液配管路徑以將被抽出之蝕刻溶液供給至，至少一個配置有其中已沈積矽化合物之具有高矽去除速率之濾器元件的過濾器，但以於操作開始進行時該等多數個過濾器之第一個係並聯連結的情況為例外。

十一、圖式：

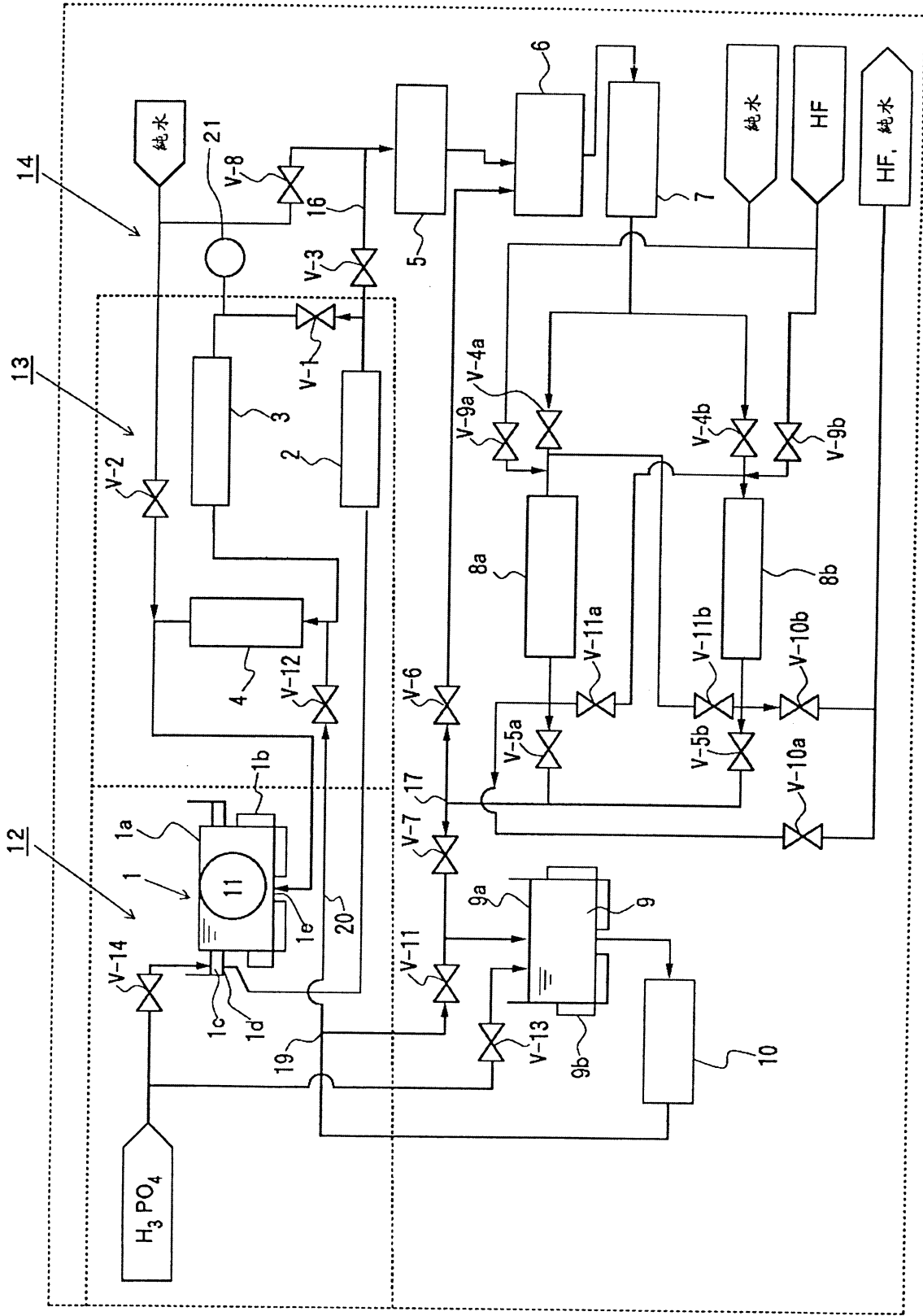


圖 1

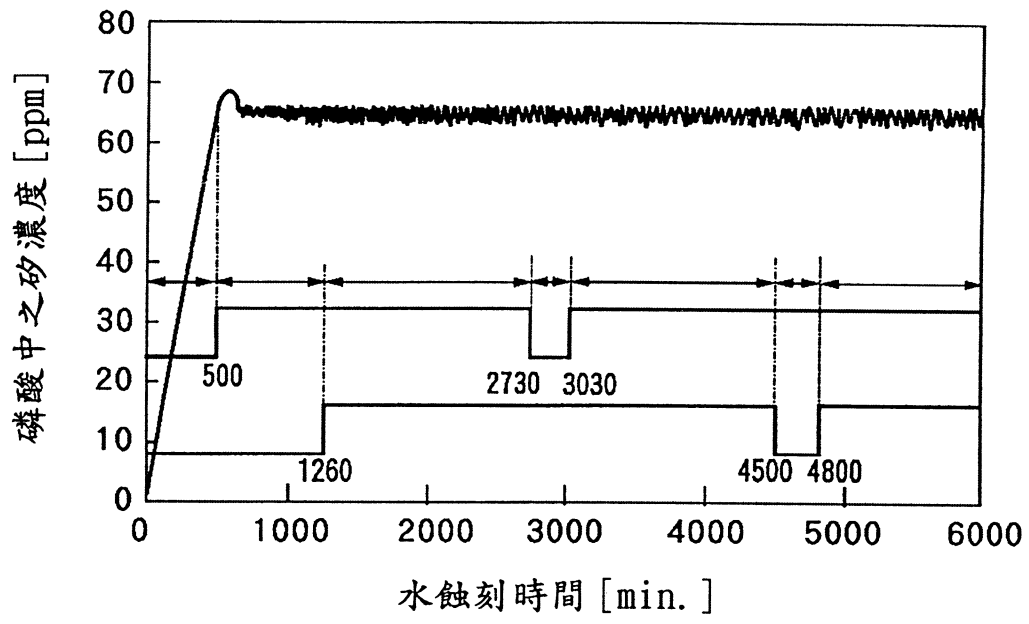


圖 2

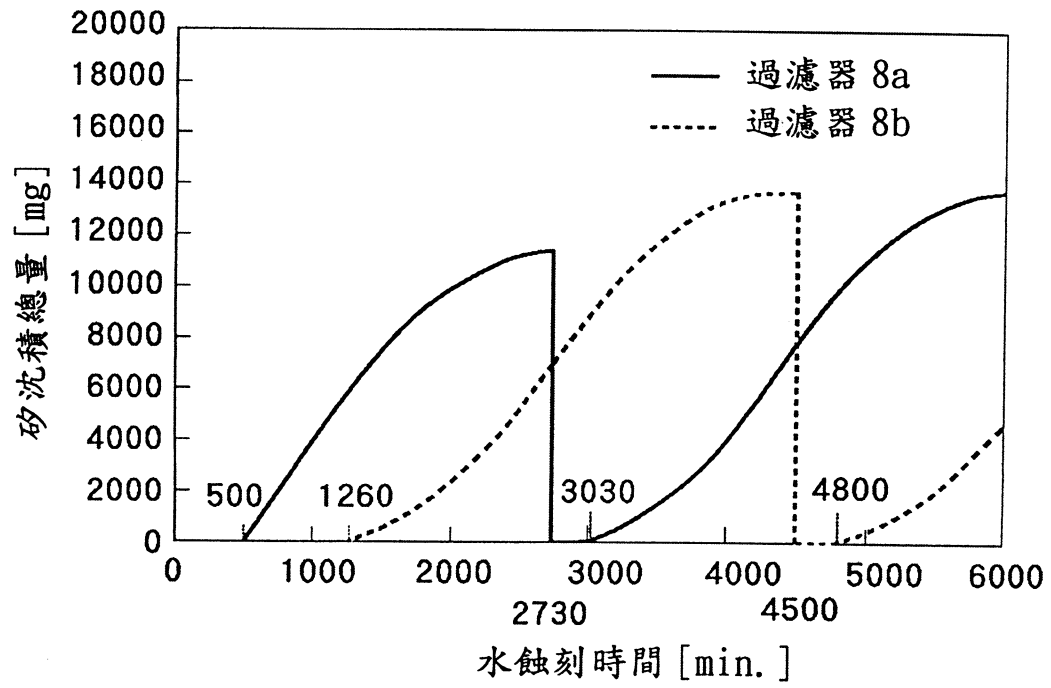


圖 3

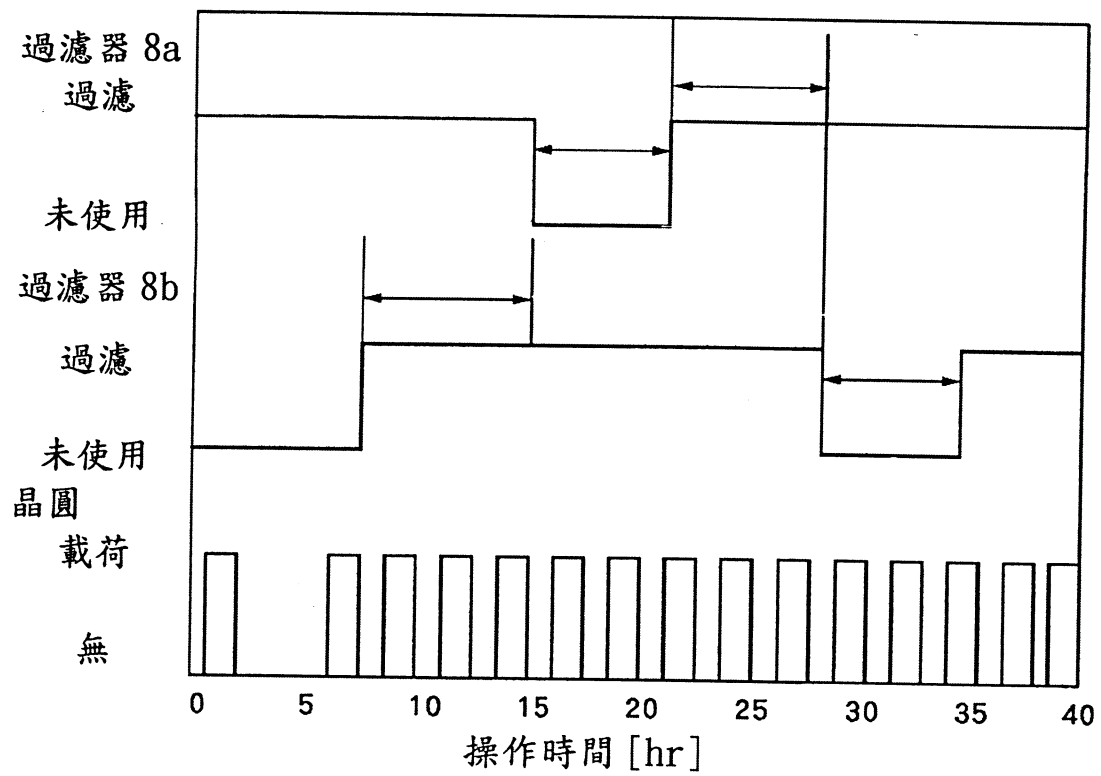


圖 4

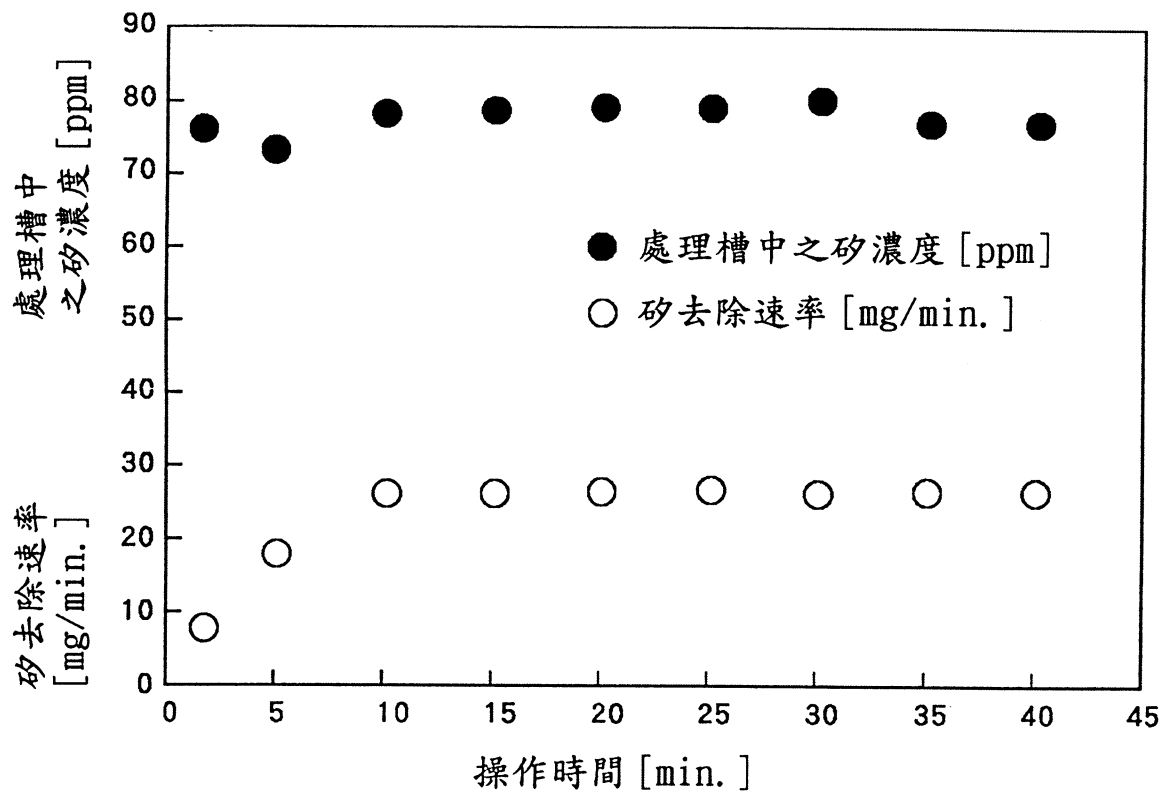


圖 5

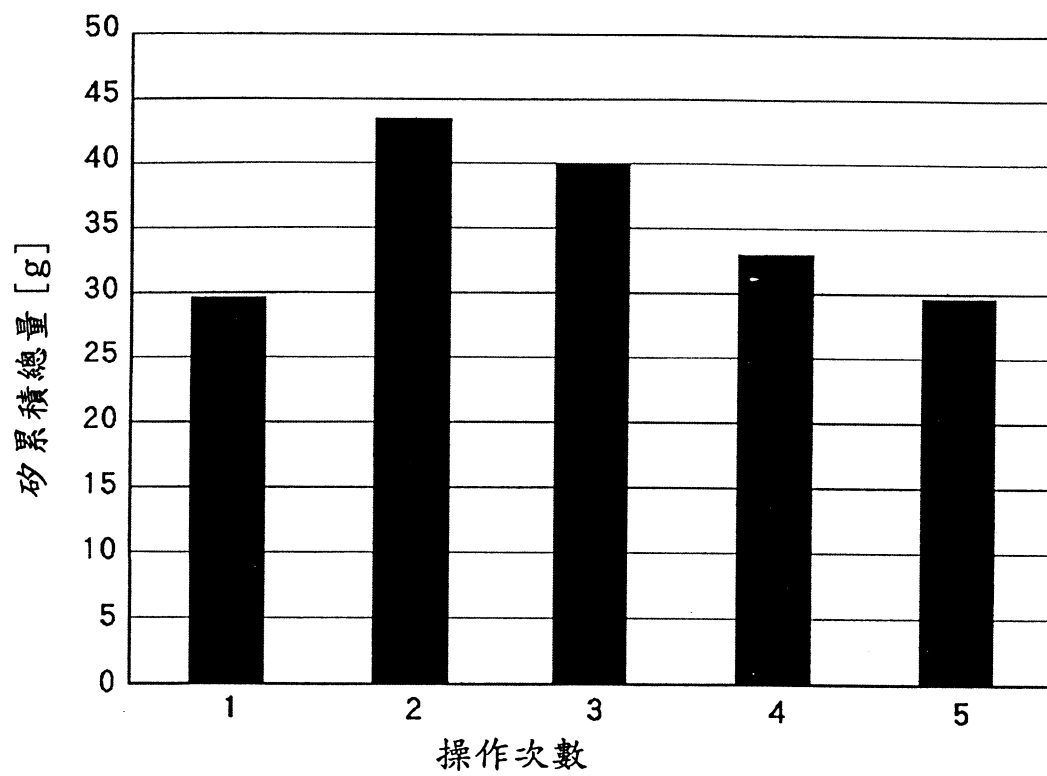


圖 6

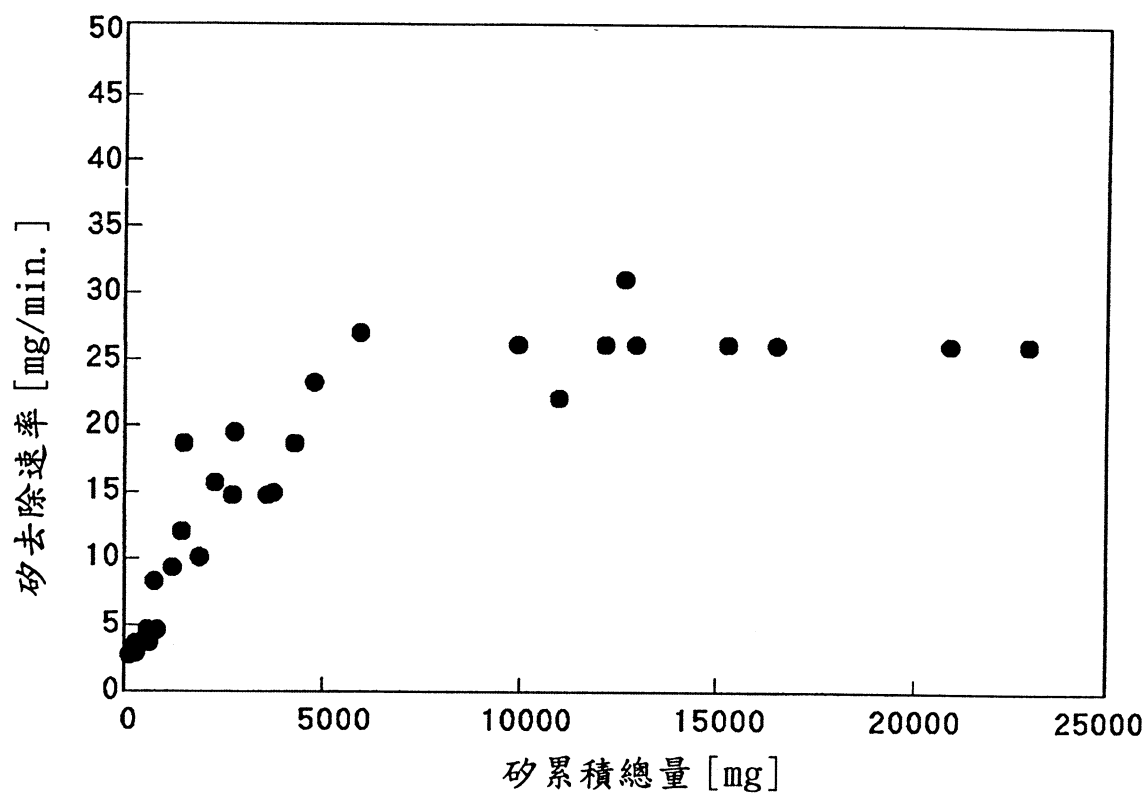


圖 7

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- |              |         |           |
|--------------|---------|-----------|
| 1 處理槽        | 1a 內槽   | 1b 表面加熱器  |
| 1c 溢出部分      | 1d 排出口  | 1e 進料口    |
| 2 幫浦         | 3 過濾器   | 4 加熱器     |
| 5 熱交換器       | 6 結晶槽   | 7 幫浦      |
| 8a 過濾器       | 8b 過濾器  | 9 濃縮槽     |
| 9a 濃縮液       | 9b 加熱器  | 10 幫浦     |
| 11 晶圓        | 12 蝕刻區段 | 13 循環過濾區段 |
| 14 磷酸水溶液再生區段 | 16 分支管路 | 17 分支點    |
| 19 分支點       | 20 分支管路 | 21 光密度計   |

V-1、V-2、V-3、V-4a、V-4b、V-5a、V-5b、V-6、V-7、V-8、V-9a、V-9b、  
V-10a、V-10b、V-11、V-11a、V-11b、V-12、V-13、V-14 自動活門

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：