



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201713751 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：104132781

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. :

*C09K13/04 (2006.01)**H01L21/311 (2006.01)*(71) 申請人：聯華電子股份有限公司 (中華民國) UNITED MICROELECTRONICS CORP. (TW)
新竹市力行二路三號(72) 發明人：侯宗武 HOU, TZUNG-WU (TW)；鄭博倫 CHENG, PO-LUN (TW)；葉孟哲 YEH,
MENG-CHE (TW)；朱逢男 CHU, FENG-NAN (TW)

(74) 代理人：葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 16 頁

(54) 名稱

酸槽補酸系統與方法

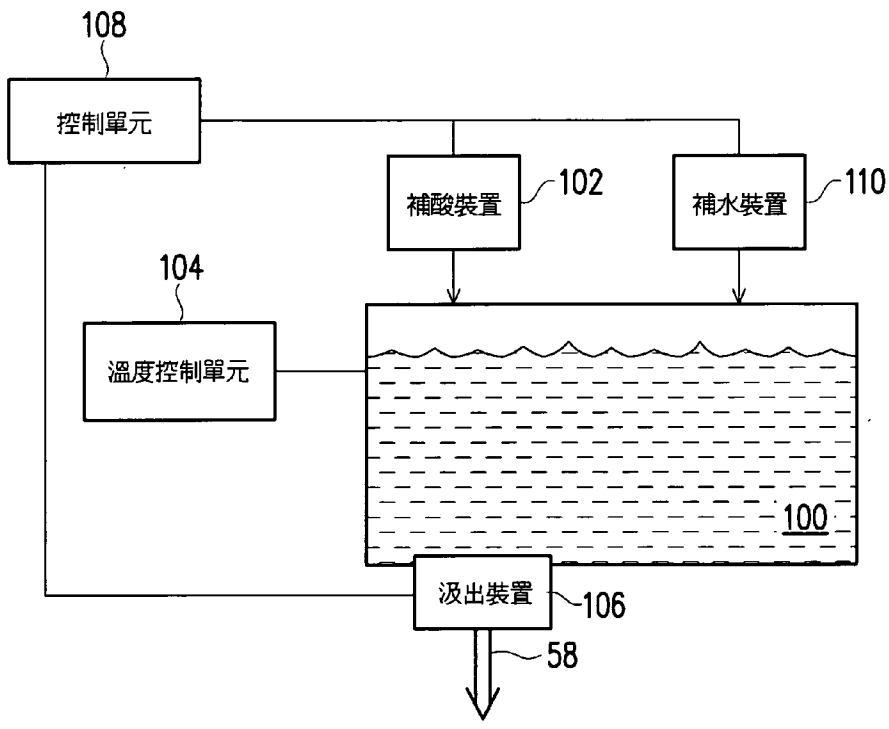
ACID REPLENISHING SYSTEM AND METHOD FOR ACID TANK

(57) 摘要

一種酸槽補酸系統，包含酸槽、汲出裝置、補酸裝置及控制單元。酸槽含有使用過酸液。汲出裝置用於從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液。補酸裝置用於對該酸槽加入一份量的補充酸液。控制單元控制該汲出裝置與該補酸裝置，進行多階段補酸，而達到對該酸槽要補充的該補充酸液的總預定量。

An acid replenishing system includes an acid tank, a draining apparatus, a replenishing apparatus, and a control unit. The acid tank contains a used acid solution. The draining apparatus drains an amount of the used acid solution from the acid tank. The replenishing apparatus replenishes an amount of a replenishing acid to the acid tank. The control unit controls the draining apparatus and the replenishing apparatus to perform a plurality of acid replenishing stages, so a total set amount of the replenishing acid to be added to the acid tank has been replenished.

指定代表圖：



【圖2】

符號簡單說明：

- 58 . . . 使用過酸液
- 100 . . . 酸槽
- 102 . . . 汲出裝置
- 104 . . . 溫度控制單元
- 106 . . . 補酸裝置
- 108 . . . 控制單元
- 110 . . . 補水裝置



201713751

【發明摘要】

申請日:

IPC分類: 104.10.06

C09K13/04(2006.01)H01L21/311(2006.01)

【中文發明名稱】

酸槽補酸系統與方法

【英文發明名稱】

ACID REPLENISHING SYSTEM AND METHOD FOR ACID TANK

【中文】一種酸槽補酸系統，包含酸槽、汲出裝置、補酸裝置及控制單元。酸槽含有使用過酸液。汲出裝置用於從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液。補酸裝置用於對該酸槽加入一份量的補充酸液。控制單元控制該汲出裝置與該補酸裝置，進行多階段補酸，而達到對該酸槽要補充的該補充酸液的總預定量。

【英文】 An acid replenishing system includes an acid tank, a draining apparatus, a replenishing apparatus, and a control unit. The acid tank contains a used acid solution. The draining apparatus drains an amount of the used acid solution from the acid tank. The replenishing apparatus replenishes an amount of a replenishing acid to the acid tank. The control unit controls the draining apparatus and the replenishing apparatus to perform a plurality of acid replenishing stages, so a total set amount of the replenishing acid to be added to the acid tank has been replenished.

【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

58：使用過酸液

100：酸槽

102：汲出裝置

104：溫度控制單元

106：補酸裝置

108：控制單元

110：補水裝置

【發明說明書】

【中文發明名稱】

酸槽補酸系統與方法

【英文發明名稱】

ACID REPLENISHING SYSTEM AND METHOD FOR ACID TANK

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體設備，且特別是有關於一種酸槽補酸系統與方法。

【先前技術】

【0002】 在半導體元件的製造中，經常會進行濕蝕刻製程來移除元件在製造過程中所需要移除的一部份介電材料。常見的介電材料例如是氧化矽或是氮化矽等。濕蝕刻的蝕刻劑會對應介電材料包含適當的酸液，例如氫氟酸(HF)或是磷酸(H₃PO₄)，用以與介電材料反應而藉以移除暴露的介電材料。

【0003】 由於半導體元件的密度愈大時，其半導體元件的尺寸需要縮小，而為了達到所需要的元件特性，介電材料會採用較高介電常數的氮化矽來取代氧化矽。磷酸會用來與氮化矽反應而移除所接觸的氮化矽，而蝕刻反應會消耗磷酸，因此需要補充。另外，如果反應後的反應物仍留在酸槽中，也會影響所預定的蝕刻率，因此有需要汲出預定的份量，以維持酸槽中的成份以及酸濃度。

【0004】 當對酸槽補充酸液後，一般需要等待一段時間後，酸槽中的酸液才能達到穩定混合，之後才能給下一批次使用。這等待時間會造成時間成本的增加。因此，至少如何減短酸混合的等待時間而增加產能，在技術研發上是需要考慮的課題。

【發明內容】

【0005】 本發明提供一種酸槽補酸系統與方法，可以有效縮短酸槽的酸混合時間。

【0006】 本發明的一種酸槽補酸系統，包含酸槽、汲出裝置、補酸裝置及控制單元。酸槽含有使用過酸液。汲出裝置用於從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液。補酸裝置用於對該酸槽加入一份量的補充酸液。控制單元控制該汲出裝置與該補酸裝置，進行多階段補酸，而達到對該酸槽要補充的該補充酸液的總預定量。

【0007】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸系統還包括補水裝置，用以補充一份量的水，使補充在該酸槽中蒸發掉的水量。

【0008】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸系統的該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【0009】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸系統的該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

【0010】 本發明的酸槽補酸方法，用於在處理一晶圓批次後對一酸槽的補酸控制。酸槽容置有使用過酸液。酸槽補酸方法包括估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量，以及進行多個

補酸階段將該補酸量加入該酸槽，其中每一個該補酸階段會從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液，以及將該補酸量的一分量加入該酸槽。

【0011】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法還包括補充一份量的水，以補充在酸槽蒸發掉的水量。

【0012】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法的該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【0013】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法的該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

【0014】 本發明的酸槽補酸方法，用於一酸槽含有使用過酸液。酸槽補酸方法包括估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量，以及以一數量的補酸階段將該補酸量加入該酸槽，其中至少根據該補酸量以及該酸槽的操作溫度來決定該數量，該數量大於或等於 2，其中每一次的該補酸階段，也會從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液。

【0015】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法還包括補充一份量的水，以補充在酸槽蒸發掉的水量。

【0016】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法的該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【0017】 在本發明的一實施例中，上述酸槽補酸方法的該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

【0018】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉

實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【圖式簡單說明】

【0019】

圖 1 是依照本發明的一實施例，酸槽補充酸液的補酸系統示意圖。

圖 2 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸系統的示意圖。

圖 3 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸方法示意圖。

圖 4 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸方法示意圖。

【實施方式】

【0020】 從較具體的操作方式，由於濕蝕刻製程一般會耗損大量的蝕刻劑，因此在每一批次(batch)的製程後，需要補充酸液。圖 1 繪示依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的補酸系統示意圖。參閱圖 1，酸槽 50 容置有使用過的酸液，會包含磷酸以及水。在濕蝕刻前，磷酸與水的配合會構成所需要的磷酸濃度。然而，經過一批次的蝕刻製程後，磷酸與氮化矽的反應而消耗相當程度的磷酸，而使磷酸濃度下降，其會影響蝕刻速率。因此經過一批次的蝕刻製程後需要補充酸液。

【0021】 一次性補酸過程是使用汲出裝置 56 進行一次性汲出，其就是一次性地從酸槽 50 汲出固定量的使用過酸液 58。如此在酸槽 50 中耗損掉的酸液，可以利用補酸裝置 52，對酸槽 50 補充一定量的補充酸液，例如是磷酸。如此，在一次過程中就完成補充酸液的動作。

【0022】 另外由於酸槽 50 的操作溫度，例如是在 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的範圍，其中例如是 155°C ，高於所加入的補充酸液的溫度。補充酸液的溫度例如是 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的範圍，其例如是 100°C ，因此溫度控制單元 54 也會被使用來控制維持酸槽 50 的溫度。

【0023】 酸槽 50 中的酸液經過一次性方式補充酸液後，需要等待一段長的時間才能達到穩定的酸混合，之後酸槽 50 的酸液才能提供給下一批次的晶圓進行相同蝕刻的使用。

【0024】 關於圖 1 所示的補酸方式，其需要一段長的時間才可以在酸槽的操作溫度下達到穩定酸混合。本發明經過對補酸方式的機制的調查，其可能的原因之一是由於從高溫，例如以大約 155°C 的磷酸槽為例，一次性汲出相當多的使用過酸液，因此從酸槽帶走相當多的熱量。而加入的補充酸液的溫度，例如 100°C 為例，遠比酸槽的操作溫度低，而之間存在相當程度的溫度差。另外為補充由於蒸發損失的水量，也需要補充水，而水的溫度例如是在 $10^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ 的範圍，其中例如是 25°C 的一般溫度。由於補充酸液與酸槽之間的溫度差異例如會產生在酸槽中不穩定的熱流，而需要一段時間來達到穩定混合。

【0025】 也就是說，由於補充酸液以及水量的溫度可能是酸槽的操作溫度的 $1/3$ 以下，因此加入酸槽後的補充酸液的混合會不穩定。雖然溫度控制單元 54 會對酸槽加溫，但是由於酸槽整體的失溫大，酸槽所補充的酸仍需要一段長的時間的混合，例如 45 分鐘，才能在酸槽的操作溫度下達到穩定的酸混合。

【0026】 本發明更提出多階段補酸的方式，可以達到減短在一晶圓批次後的補酸過程中所需要的穩定酸混合時間，也因此可以提升產能。以下舉一些實施例來說明本發明，但是本發明不限於所舉的實施例。

【0027】 在酸槽中的酸會由於製程的耗損而減少，其例如蝕刻製程會耗損用於蝕刻的酸。因此酸槽在每一晶圓批次的操作後，需要一個補酸過程，以補充預定補充酸液的“補酸量”。本發明可以控制酸槽在補酸過程中，於所要求的補酸量下，能夠加速酸的混和，以縮短達到穩定混和所需要的時間。

【0028】 本案對於批次的補酸過程中，對於預定的補酸量，不是一次性完成補酸，而是採用多個補酸階段。在每一個階段從酸槽中汲出一份量的使用後酸液，另外也加入一份量要補充的補充酸液。如此，經過多個補酸階段後，所加入的多個份量的補充酸液後會達到預定補充的“補酸量”。

【0029】 於此，本案不限定先汲出使用後酸液後再補酸，或是先補酸後再從酸槽汲出使用後酸液。但是基於容易控制所要的補酸量，一般會先汲出使用後酸液後再補酸的方式。

【0030】由於酸槽的溫度是高於要補充的補充酸液的溫度，在一個階段從酸槽僅汲出一份量的使用後酸液，而也加入一份量的補充酸液時，酸槽可以避免汲出大量處於較高溫的使用後酸液所造成的大量失溫。本案由於每一階段僅是從酸槽汲出少量的使用後酸液，因此溫度仍接近酸槽的預定溫度，而加熱裝置容易恢復酸槽的溫度，而補充的補充酸液在較接近酸槽的預定溫度下，也較容易混合，達到穩定的混合。

【0031】關於補酸的階段數量的決定也會與批次的晶圓數量 (wafer count) 以及酸槽操作時間相關考慮。表一是從預計的產能反推估算補酸的階段數量的一實施例。

表一

		一批次晶圓數量			
		50~40	40~30	30~20	<20
H ₃ PO ₄ 在酸槽的操作時間 (秒) / 汲出時間(秒)	3000	40	32	23	0
	2400	34.5	23	17.5	0
	2000	28	19	14	0

如果每次汲出時間為 15 秒為例，對於批次的晶圓數量為 45 時，從表一可以得知可以預計汲出 40 秒。因此 40 秒除以 15 秒得到 2.66，也就是 3 次汲酸，也因此採用三次補酸階段。然而可以了解，表一僅是實施例，實際的補酸階段的數量的估計不限制於表一的方式。

【0032】圖 2 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸系統的示意圖。參閱圖 2，酸槽補酸系統例如包含酸槽 100、

汲出裝置 106、補酸裝置 102 及控制單元 108。酸槽 100 含有使用過酸液。使用過酸液包含尚未使用完畢的酸，例如磷酸或是氫氟酸，另外還包含使用過後由於化學反應後的殘留反應物，還有要調整酸濃度的水。

【0033】 汲出裝置 106 用於從酸槽 100 汲出一份量的使用過酸液 58。補酸裝置 102 用於對酸槽 100 加入一份量的補充酸液，例如磷酸或是氫氟酸。控制單元 108 控制汲出裝置 106 與補酸裝置 102，進行多階段補酸，而達到對酸槽 100 要補充的補充酸液的總預定量。

【0034】 也就是說，所汲出一份量的使用過酸液以及對酸槽 100 加入一份量的補充酸液，在每一個補酸階段僅是預計總量的少量。如此，從酸槽 100 汲出少量高溫的使用過酸液 58，而對應加入少量的補充酸液到酸槽 100，因此酸槽 100 不至於產生明顯失溫，而所補充的補充酸液容以達到混合。溫度控制單元 104 也可以較快速對酸槽 100 加溫而維持在操作溫度。經過如此少量但是多階段的操作，可以使加入到酸槽 100 中的補充酸液較快速達到穩定混合的效果，其經實驗操作的比較，例如可以從 45 分鐘縮短到 15 分鐘。

【0035】 對於酸槽補酸的多階段方式，其汲酸的階段數量會取決於所要補充的酸量，且考慮儘量維持酸槽的所預定的操作溫度以利於酸的混合。階段數量例如可以採用 10 個階段來進行，又或是 5~15 個階段。然而，一般而言是至少採用 2 個階段。

【0036】 於此，由於每一次的汲酸仍會把新補充的補充酸液汲出一少量，因此實際加入的補充酸液的量，會比最後預計的總量多。至於階段數量，除了數值的理論估算而建立類似表一的查表資料為參考，也可以從模擬操作或實際操作，根據量測數值來決定一階段的補酸量以及補酸的階段數量。也就是說，可以綜合考慮相關因素與需求，而決定補酸的階段數量以及補酸量，來縮短等待酸混合的時間。

【0037】 本發明對於消耗酸量大的製程會有更為顯著的效果，其中例如是對於要移除半導體結構上的氮化物所使用的磷酸又或是移除氧化物所使用的氫氟酸。

【0038】 本發明補充磷酸而能維持矽離子濃度，也因此也能維持預定對於氧化物的蝕刻率，使結構表面上的氧化物的厚度於批次之間減少變化。

【0039】 另外，由於實際操作製程，例如蝕刻製程中，水分也會被蒸發而改變酸濃度。因此，在補酸的前提下，又基於酸濃度的控制， H_2O 也可以配合分段加入，其為本發明依實際需要可以選擇的進一步特徵。

【0040】 綜上所述，本發明採用多階段對補酸方式，對高溫的酸槽補酸，可以加速酸混合，因此縮短批次之間等待的時間，而可以增加產能。

【0041】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的

精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0042】

- 50：酸槽
- 52：補酸裝置
- 54：溫度控制單元
- 56：汲出裝置
- 58：使用過酸液
- 100：酸槽
- 102：補酸裝置
- 104：溫度控制單元
- 106：汲出裝置
- 108：控制單元
- 110：補水裝置

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種酸槽補酸系統，包括：

酸槽，含有使用過酸液；

汲出裝置，用於從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液；

補酸裝置，用於對該酸槽加入一份量的補充酸液；以及

控制單元，控制該汲出裝置與該補酸裝置，進行多階段

補酸，而達到對該酸槽要補充的該補充酸液的總預定量。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的酸槽補酸系統，還包括補水裝置，用以補充一份量的水，使補充在該酸槽中蒸發掉的水量。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的酸槽補酸系統，其中該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的酸槽補酸系統，其中該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

【第5項】 一種酸槽補酸方法，用於在處理一晶圓批次後對一酸槽的補酸控制，該酸槽容置有使用過酸液，該酸槽補酸方法包括：

估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量；

以及

進行多個補酸階段，將該補酸量加入該酸槽，其中每一個該補酸階段會從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液，以及將該補酸量的一份量加入該酸槽。

【第6項】 如申請專利範圍第5項所述的酸槽補酸方法，還包括使用補水裝置補充一份量的水，以補充在酸槽蒸發掉的水量。

【第7項】 如申請專利範圍第5項所述的酸槽補酸方法，其中該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【第8項】 如申請專利範圍第5項所述的酸槽補酸方法，其中該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

【第9項】 一種酸槽補酸方法，其中一酸槽含有使用過酸液，該酸槽補酸方法包括：

估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量；

以及

以一數量的補酸階段將該補酸量加入該酸槽，

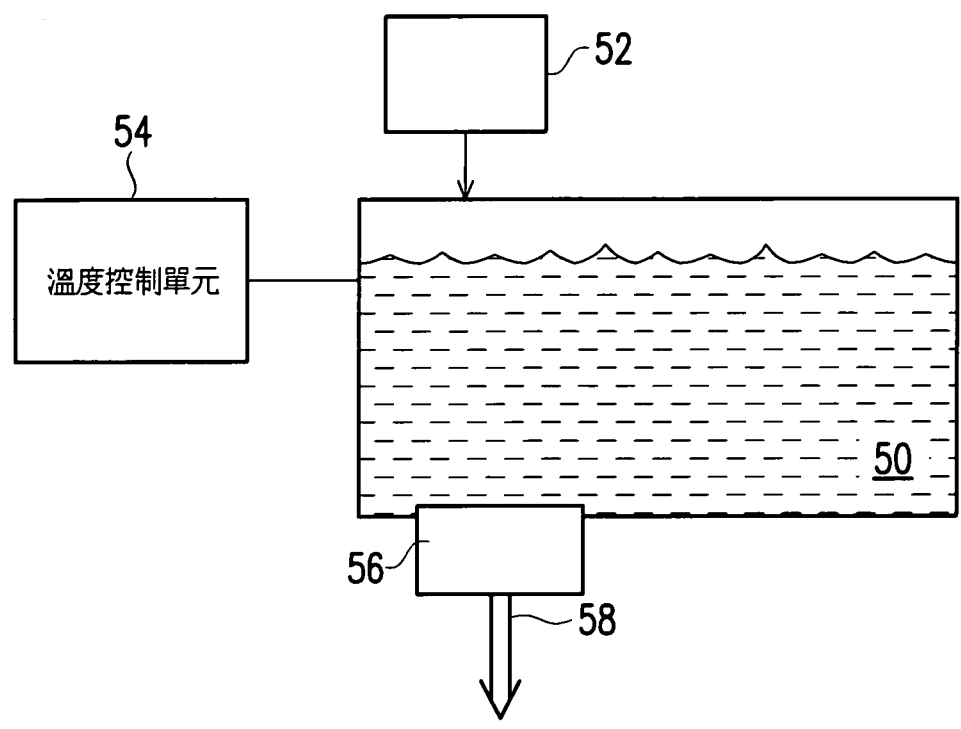
其中至少根據該補酸量以及該酸槽的操作溫度來決定該數量，該數量大於或等於2，其中每一次的該補酸階段，也會從該酸槽汲出一份量的該使用過酸液。

【第10項】 如申請專利範圍第9項所述的酸槽補酸方法，還包括使用補水裝置補充一份量的水，以補充在酸槽蒸發掉的水量。

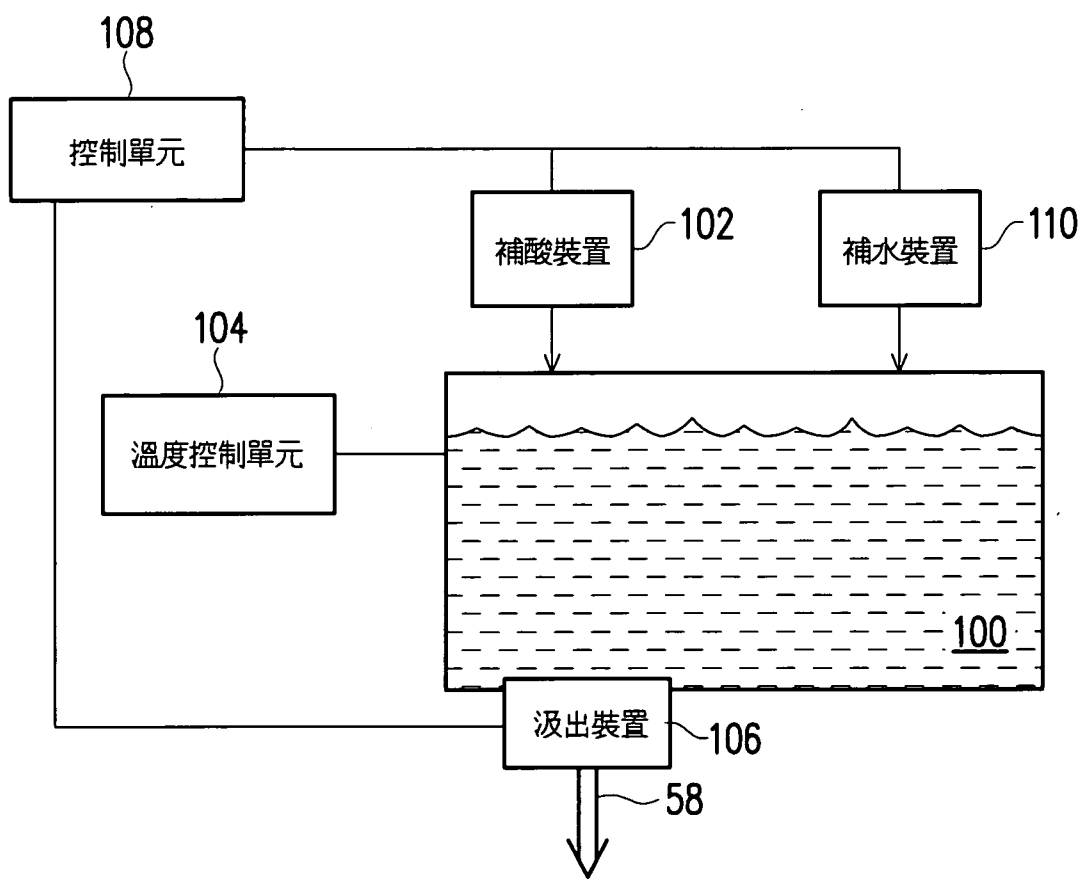
【第11項】 如申請專利範圍第9項所述的酸槽補酸方法，其中該補充酸液是磷酸或是氫氟酸。

【第12項】 如申請專利範圍第9項所述的酸槽補酸方法，其中該酸槽的操作溫度高於該補充酸液的溫度。

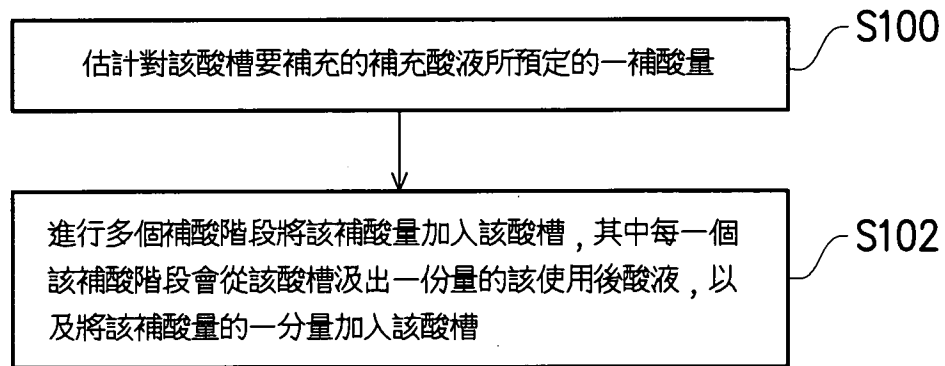
【發明圖式】



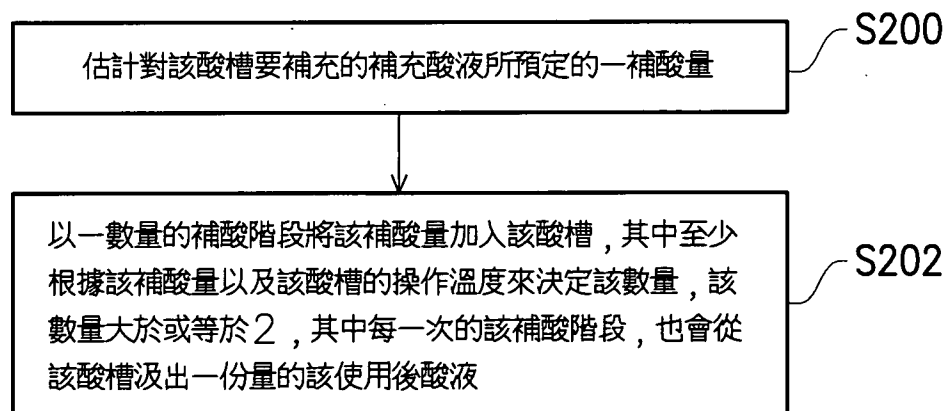
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】

104132781

104-10-30

【0036】 於此，由於每一次的汲酸仍會把新補充的補充酸液汲出一少量，因此實際加入的補充酸液的量，會比最後預計的總量多。至於階段數量，除了數值的理論估算而建立類似表一的查表資料為參考，也可以從模擬操作或實際操作，根據量測數值來決定一階段的補酸量以及補酸的階段數量。也就是說，可以綜合考慮相關因素與需求，而決定補酸的階段數量以及補酸量，來縮短等待酸混合的時間。

● 【0037】 圖 3 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸方法示意圖。參閱圖 3，在操作上，本發明的補酸方法可以包括步驟 S100，其估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量。在步驟 S102，其進行多個補酸階段將該補酸量加入該酸槽，其中每一個該補酸階段會從該酸槽汲出一份量的該使用後酸液，以及將該補酸量的一分量加入該酸槽。

● 【0038】 圖 4 是依照本發明的一實施例，對酸槽補充酸液的一種補酸方法示意圖。參閱圖 4，在操作上，本發明的補酸方法可以包括步驟 S200，其估計對該酸槽要補充的補充酸液所預定的一補酸量。在步驟 S202，其以一數量的補酸階段將該補酸量加入該酸槽，其中至少根據該補酸量以及該酸槽的操作溫度來決定該數量，該數量大於或等於 2，其中每一次的該補酸階段，也會從該酸槽汲出一份量的該使用後酸液。

【0039】 本發明對於消耗酸量大的製程會有更為顯著的效果，其中例如是對於要移除半導體結構上的氮化物所使用的磷酸又或是

移除氧化物所使用的氫氟酸。

【0040】 本發明補充磷酸而能維持矽離子濃度，也因此也能維持預定對於氧化物的蝕刻率，使結構表面上的氧化物的厚度於批次之間減少變化。

【0041】 另外，由於實際操作製程，例如蝕刻製程中，水分也會被蒸發而改變酸濃度。因此，在補酸的前提下，又基於酸濃度的控制， H_2O 也可以配合分段加入，其為本發明依實際需要可以選擇的進一步特徵。

【0042】 綜上所述，本發明採用多階段對補酸方式，對高溫的酸槽補酸，可以加速酸混合，因此縮短批次之間等待的時間，而可以增加產能。

【0043】 雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍內，當可作些許的更動與潤飾，故本發明的保護範圍當視後附的申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0044】

- 50：酸槽
- 52：補酸裝置
- 54：溫度控制單元
- 56：汲出裝置

104-10-30

- 58：使用過酸液
- 100：酸槽
- 102：補酸裝置
- 104：溫度控制單元
- 106：汲出裝置
- 108：控制單元
- 110：補水裝置