

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/302

C23F 3/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95104078.2

[45] 授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1065656C

[22] 申请日 1995.3.25 [24] 颁证日 2001.1.13

[21] 申请号 95104078.2

[30] 优先权

[32] 1994.3.25 [33] JP [31] 56108/1994

[32] 1994.3.25 [33] JP [31] 56110/1994

[73] 专利权人 日本电气株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 北岛洋 青木秀充 滨野春人

森田信 白水好美 中森雅治

濑尾祐史 清水裕司 井内真

佐佐木康 N·太田 K·渡边

[56] 参考文献

GB2237818A 1991.5.15 C25F7/02

审查员 韩 锦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

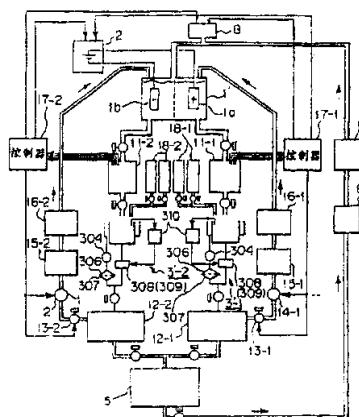
代理人 萧掬昌 马铁良

权利要求书 9 页 说明书 17 页 附图页数 22 页

[54] 发明名称 具有用于阳极和阴极分别再生的反馈通道的湿法处理设备

[57] 摘要

在湿法处理设备中设置了:电解槽(1');第一存储槽(11-1)存储电解槽的阳极活化水;第一处理槽(3'-1, 3"-1)用第一存储槽的阳极活化水处理工件(303, 331);第二存储槽(11-2)存储电解槽的阴极活化水;第二处理槽(3'-2, 3"-2)采用第二存储槽的阴极活化水处理工件(303, 331)。且在第一处理槽与电解槽的阳极区之间设置第一再生反馈通道(12-1~16-1),在第二处理槽与电解槽的阴极区之间设置第二再生反馈通道(12-2~16-2)。



ISSN 1008-4274

4. 根据权利要求 1 的设备, 其特征在于, 所述第一和第二存储槽

均由涂覆金属的石英晶体制成。

5.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括冷却螺旋管(1103),用于对所述阳极活化水和所述阴极活化水的每一个分别冷却。

6.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括用于使冷却剂从中循环的部件(1112)。

7.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均由遮光材料所覆盖。

8.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均由绝热材料所(1102,1110)覆盖。

9.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括使电磁波穿过的窗口(1111)。

10.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括封顶容器。

11.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述封顶容器具有气体引入装置(1105),用于引入惰性气体。

12.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括液面传感器(S2),用于检测所述阳极活化水和所述阴极活化水的各自液面。

13.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括PH值传感器(S3),用于检测所述阳极活化水和所述阴极活化水的各自PH值。

14.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存储槽均包括氧化还原电势传感器(S4),用于检测所述阳极活化水和所述阴极活化水的各自氧化还原电势。

15.根据权利要求1的设备,其特征在于,所述第一和第二存

储槽均包括颗粒传感器(S5)，用于检测所述阳极活化水和所述阴极活化水的各自颗粒。

16. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，所述第一和第二存储槽均包括温度传感器(S1)，用于检测所述阳极活化水和所述阴极活化水的各自温度。

17. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，还包括：

反馈装置(305, 306)，用于过滤所述第一和第二处理槽的所述阳极活化水和所述阴极活化水；

过滤装置(304)，用于把已由所述过滤装置过滤的所述阳极活化水和所述阴极活化水，分别反馈至所述第一和第二处理槽。

18. 根据权利要求 17 的设备，其特征在于，还包括：

温度检测装置(311)，用于检测所述第一和第二处理槽的所述阳极活化水和所述阴极活化水的温度；

控制装置，用于根据所述检测的温度，控制所述反馈装置内的所述阳极活化水和所述阴极活化水的温度。

19. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，还包括向所述第一和第二处理槽供给附加剂的装置(18-1, 18-2)。

20. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，所述第一和第二处理槽均包括封顶容器。

21. 根据权利要求 20 的设备，其特征在于，所述封顶容器具有气体引入装置(1106, 1107)，用于向其内引入惰性气体。

22. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，还包括超声振动施加装置(312, 313)，用于给所述第一和第二处理槽施加振动。

23. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于，还包括加热装置(341, 344, 345)，用于加热所述第一和第二处理槽。

24. 根据权利要求 23 的设备，其特征在于，所述加热装置包括

灯装置(344)。

25. 根据权利要求1的设备, 其特征在于, 还包括:

第一阀门装置(V1), 与所述第一和第二处理槽分别连接, 用于供给电解液;

第二阀门装置(V4), 与所述第一和第二处理槽分别连接, 用于供给纯水;

第三阀门装置(V5), 与所述第一和第二处理槽分别连接, 用于排出所述电解液和所述纯水中的一种;

控制装置, 用于打开所述第二和第三阀门装置, 并关闭所述第一阀门装置, 由此分别清洗所述第一和第二处理槽。

26. 一种湿法处理设备, 其特征在于, 包括:

电解槽(1'), 具有阳极电极(1a)和阴极电极(1b), 用于依靠纯水和电解液其中之一进行电解, 在所述阳极电极附近产生阳极活化水, 在所述阴极电极附近产生阴极活化水;

存储槽(11-1), 用于存储所述阳极活化水;

处理槽(3'-1, 3''-1), 用于接收来自所述存储槽的所述阳极活化水, 用所述阳极活化水来处理工件(303, 331), 并使水从其中排出;

再生反馈装置(12-2~16-2), 用于再生所述水, 并使再生后的水反馈至所述电解槽的所述阳极电极的附近。

27. 根据权利要求26的设备, 其特征在于, 所述电解槽包括:

一个分为第一和第二室的槽, 分别包围所述阳极电极和所述阴极电极;

第一和第二压力供给装置, 通过使用惰性气体, 把压力施加于所述第一和第二室。

28. 根据权利要求26的设备, 其特征在于, 所述存储槽由氟塑料制成。

29. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽由涂覆金属的石英体制成。

30. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括冷却螺旋管(1103), 用于冷却所述阳极活化水。

31. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括使冷却剂从中循环的部件(1112)。

32. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽由遮光材料所覆盖。

33. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽由绝热材料(1102, 1110)所覆盖。

34. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括使电磁波穿过的窗口(1111)。

35. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括封顶容器。

36. 根据权利要求 35 的设备, 其特征在于, 所述封顶容器具有气体引入装置(1105), 用于引入惰性气体。

37. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括液面传感器(S2), 用于检测所述阳极活化水的液面。

38. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储单元包括 PH 值传感器(S3), 用于检测所述阳极活化水的 PH 值。

39. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括氧化还原电势传感器(S4), 用于检测所述阳极活化水的氧化还原电势。

40. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括颗粒传感器(S5), 用于检测所述阳极活化水的颗粒。

41. 根据权利要求 25 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括温度传感器(S1), 用于检测所述阳极活化水的温度。

42. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 还包括:
过滤装置(305、306), 用于过滤所述处理槽的所述阳极活化水;
反馈装置(304), 用于把已由所述过滤装置过滤的所述阳极活化水反馈至所述处理槽。

43. 根据权利要求 42 的设备, 其特征在于, 还包括:
温度检测装置(311), 用于检测所述处理槽内的所述阳极活化水的温度;

控制装置, 用于根据所检测的温度, 来控制所述反馈装置内所述阳极活化水的温度。

44. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 还包括用于向所述处理槽供给附加剂的装置(18-1, 18-2)。

45. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 所述处理槽包括封顶容器。

46. 根据权利要求 45 的设备, 其特征在于, 所述封顶容器具有气体引入装置(1106, 1107), 用于引入惰性气体。

47. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 还包括超声振动施加装置(312, 313), 用于给所述处理槽施加振动。

48. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 还包括加热装置(341, 344, 345), 用于加热所述处理槽。

49. 根据权利要求 48 的设备, 其特征在于, 所述加热装置包括灯装置(344)。

50. 根据权利要求 26 的设备, 其特征在于, 还包括:
第一阀门装置(V1), 与所述处理槽连接, 用于供给电解液;
第二阀门装置(V4), 与所述处理槽连接, 用于供给纯水;
第三阀门装置(V5), 与所述处理槽连接, 用于排出所述电解液和所述纯水中的一种;

控制装置，用于打开所述第二和第三阀门装置，而关闭所述第一阀门装置，由此清洗所述处理槽。

51. 一种湿法处理设备，其特征在于，包括：

电解槽(1')，具有阳极电极(1a)和阴极电极(1b)，用于依靠纯水和电解液中之一进行电解，在所述阳极电极附近产生阳极活化水，在所述阴极电极附近产生阴极活化水；

存储槽(11-2)，用于存储所述阴极活化水；

处理槽(3'-2, 3''-2)，用于接收来自所述存储槽的所述阴极活化水，用所述阴极活化水处理工件(303, 331)，并使水从其中排出；

再生反馈装置(12-2 ~ 16-2)，用于再生所述水，并使再生后的水反馈至所述电解槽的所述阴极电极附近。

52. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述电解槽包括：

一个分为第一和第二室的槽，分别包围所述阳极电极和所述阴极电极；

第一和第二压力供给装置，用于使用惰性气体对所述第一和第二室加压。

53. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述存储槽由氟塑料制成。

54. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述存储槽由涂有金属的石英晶体制成。

55. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述存储槽包括冷却螺旋管(1103)，用于冷却所述阴极活化水。

56. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述存储槽包括用于使冷却剂从中循环的部件(1112)。

57. 根据权利要求 51 的设备，其特征在于，所述存储槽由光屏蔽材料所覆盖。

58. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽由绝热材料(1102, 1110)所覆盖。

59. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括使电磁波从中穿过的窗口(1111)。

60. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括封顶容器。

61. 根据权利要求 60 的设备, 其特征在于, 所述封顶容器具有气体引入装置(1105), 用于引入惰性气体。

62. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括液面传感器(S2), 用于检测所述阴极活化水的液面。

63. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括 PH 值传感器(S3), 用于检测所述阴极活化水的 PH 值。

64. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括氧化还原电势传感器(S4), 用于检测所述阴极活化水的氧化还原电势。

65. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括颗粒传感器(S5), 用于检测所述阴极活化水的颗粒。

66. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述存储槽包括温度传感器(S1), 用于检测所述阴极活化水的温度。

67. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 还包括:

过滤装置(305, 306), 用于过滤所述处理槽的所述阴极活化水;

反馈装置(304), 用于把已由所述过滤装置过滤的所述阴极活化水反馈至所述处理槽。

68. 根据权利要求 67 的设备, 其特征在于, 还包括:

温度检测装置(311), 用于检测所述处理槽内的所述阴极活化水的温度;

控制装置, 用于根据所检测的温度, 来控制所述反馈装置内的

所述阴极活化水的温度。

69. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 还包括用于向所述处理槽供给附加剂的装置(18-1, 18-2)。

70. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 所述处理槽包括封顶容器。

71. 根据权利要求 70 的设备, 其特征在于, 所述封顶容器具有气体引入装置(1106, 1107), 用于引入惰性气体。

72. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 还包括超声振动施加装置(312, 313), 用于给所述处理槽施加振动。

73. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 还包括加热装置(341, 344, 345), 用于加热所述处理槽。

74. 根据权利要求 73 的设备, 其特征在于, 所述加热装置包括灯装置(344)。

75. 根据权利要求 51 的设备, 其特征在于, 还包括:

第一阀门装置(V1), 与所述处理槽连接, 用于提供电解液;

第二阀门装置(V4), 与所述处理槽连接, 用于提供纯水;

第三阀门装置(V5), 与所述处理槽连接, 用于排出所述电解液和所述纯水之一;

控制装置, 用于打开所述第二和第三阀门装置, 关闭所述第一阀门装置, 由此清洗所述处理槽。

说 明 书

具有用于阳极和阴极分别再生的
反馈通道的湿法处理设备

本发明涉及在制造半导体器件中所用的湿法处理设备。

在半导体器件的制造中，湿法处理步骤是如此地重要，以致于半导体器件的产额取决于它。例如，用一湿法处理步骤来清洁晶片表面，以此除去其上的污物。其它湿法处理步骤在光刻法中去除光刻胶，在半导体区的形成步骤中蚀刻半导体区，在绝缘层的形成步骤中蚀刻绝缘层，在金属层的形成步骤中蚀刻金属层。这些湿法处理步骤使用大量的化学物质，例如有机溶剂、强酸和强碱。

这些湿法处理步骤主要分成三个步骤：清洁步骤、蚀刻步骤和漂洗步骤。例如，在清洁和漂洗步骤中，从晶片表面除去污物、有机或无机颗粒、残留的光刻胶和离子残余物，而不损伤晶片。此时，采用27%的 NH_4OH 、30%的 H_2O_2 和水比例为1:1:6的混合物作为化学物质。而且，在蚀刻步骤，对晶片进行蚀刻，或者对晶片上的自然氧化层或者有机层进行蚀刻。

在上述的湿法处理步骤中，有大量的废弃化学物质需要处理，因而需要大规模的设备及运行费用。亦即，利用回收纯水的封闭系统来对用过的纯水进行再生。用过的化学物质也被再生，直至用尽，最后被分解、中和直至废弃。

如上所述，为了大大地减少化学物质的用量，1993年4月9日

提出的日本专利申请NO. 平5-105991已提出一种湿法处理设备。这种湿法处理设备包括用于产生阳极活化水和阴极活化水的电解槽；用阳极活化水处理工件的第一处理槽；用阴极活化水处理工件的第二处理槽；用于存储第一和第二处理槽用过的水的用后水的槽。而且，在用后水槽与电解槽之间设置由水处理单元和离子交换单元构成的再生反馈通道，以使用过的水被再生及反馈至电解槽。以下将详细解释。

在上述提出的湿法处理设备中，由于用过的阳极水和用过的阴极水在用后水槽中汇合，阳极水中的 H^+ 离子和阴极水中的 OH^- 离子被中和，以致于在送至电解槽之前，在混合水中必须加入更多的续添电解液。这对防止化学物质的减少是不利的。

而且，上述的湿法处理设备，由于电解槽中的电解液是直接供给处理槽，所以必须加大电解槽。再者，电解液容易被恶化。

此外，在上述湿法处理设备中，不能完全监测电解液的恶化。本发明的目的是减少湿法处理设备中所用的化学物质。

另一目的是减少湿法处理设备中的电解槽的尺寸，抑制电解液的恶化。

又一目的是对湿法处理设备中的电解液恶化进行完全地监测。

根据本发明，一种湿法处理设备，其特征在于，它包括：

电解槽，具有阳极电极和阴极电极，用于依靠纯水和电解液其中之一进行电解，在所述阳极电极附近产生阳极活化水，在所述阴极电极附近产生阴极活化水；

第一存储槽，用于存储所述阳极活化水；

第一处理槽，用于接收来自所述第一存储槽的所述阳极活化

水，用所述阳极活化水来处理第一工件，并使水从其中排出；

第一再生反馈装置，用于再生从所述第一处理槽排出的水，并把再生后的水反馈至所述电解槽的所述阳极电极附近；

第二存储槽，用于存储所述阴极活化水；

第二处理槽，用于接收来自所述第二存储槽的所述阴极活化水，用所述阴极活化水来处理第二工件，并使水从其中排出；

第二再生反馈装置，用于再生从所述第二处理槽排出的水，并把再生后的水反馈至所述电解槽的所述阴极电极的附近。

根据本发明的另一方面，一种湿法处理设备，其特征在于，包括：

电解槽，具有阳极电极和阴极电极，用于依靠纯水和电解液其中之一进行电解，在所述阳极电极附近产生阳极活化水，在所述阴极电极附近产生阴极活化水；

存储槽，用于存储所述阳极活化水；

处理槽，用于接收来自所述第一存储槽的所述阳极活化水，用所述阳极活化水来处理工件，并使水从其中排出；

再生反馈装置，用于再生所述水，并使再生后的水反馈至所述电解槽的所述阳极电极的附近。

根据本发明的另一方面，一种湿法处理设备，其特征在于，包括：

电解槽，具有阳极电极和阴极电极，用于依靠纯水和电解液其中之一进行电解，在所述阳极电极附近产生阳极活化水，在所述阴极电极附近产生阴极活化水；

存储槽，用于存储所述阴极活化水；

处理槽，用于接收来自所述存储槽的所述阴极活化水，用所述阴极活化水处理工件，并使水从中排出；

再生反馈装置，用于再生所述水，并使再生后的水反馈至所述电解槽的所述阴极电极附近。

因此，根据本发明，由于为阳极水和阴极水各设置一个再生反馈通道，所以可以减少化学物质的用量。而且，由于为阳极活化水和阴极活化水各设置一个存储槽，所以可以减少电解槽的尺寸，并由每个存储槽来抑制电解液的恶化。

此外，在每个存储槽中设置氧化-还原(redox)传感器，因而可以完全地监测电解液的恶化。

通过以下的说明，并参考附图，可以更清楚地了解本发明。

图1是已提出的湿法处理设备的示意图。

图2是电解液性能恶化的曲线图。

图3是根据本发明的湿法处理设备第一实施例的示意图。

图4是根据本发明的湿法处理设备第二实施例的示意图。

图5是图3和图4的电解槽的细节图

图6是图3和图4的存储槽的第一实施例的示意图。

图7A和7B是图6的存储槽的氧化还原电势性能的示意图。

图8是图3和图4的存储槽的第二实例的示意图。

图9是图3和图4的存储槽的第三实例的示意图。

图10是图3和图4的存储槽的第四实施例的示意图。

图11是图3和图4的存储槽的第五实例的示意图。

图12是图3的处理槽的第一实例的示意图。

图13是湿法处理性能与电解液温度的关系图。

图14是图12的处理槽的改型的示意图。

图15是图4的处理槽的第一实例的示意图。

图16是图3的处理槽的第二实例的示意图。

图17是图4的处理槽的第二实例的示意图。

图18是图17的处理槽的改型的示意图。

图19是图3的湿法处理设备的改型的示意图。

图20是图3的湿法处理设备的改型的示意图。

图21是图3的反馈通道的改型的示意图。

在说明优选实施例之前，将参考图1描述已提出的湿法处理设备(见日本专利申请NO. 平5-105991)。

图1中，参考标号1代表电解槽，具有阳极电极1a 和阴极电极1b，并被多晶硅制成的多孔膜1c分隔开。当把来自直流电源单元2的直流电加到阳电极1a和阴电极1b时，在阳电极1a 附近产生阳极活化水(酸性水， H^+ 离子水)，并在阴极电极1b 附近产生阴极活化水(硷性水， OH^- 离子水)。把阳极活化水从电解槽1供给处理槽3-1，在其中用阳极活化水处理工件4-1(例如晶片)。另一方面，把阴极活化水从电解槽1供给处理槽3-2，在其中用阴极活化水处理工件4-2(例如晶片)。处理槽3-1中用过的阳极水和处理槽3-2中用过的阴极水汇合于用后水槽5。再生反馈通道设置于用后水槽5与电解槽1之间，包括除去颗粒的水处理单元6和离子交换单元7。结果，存储于用后水存储槽5中的水的上层清液被再生反馈通道再生为纯水，该纯水再被供给电解槽1。

为了改善电解效率，通过添加续添电解液来减小供给电解槽1的纯水电阻。这种续添电解液是由续添电解液供给单元

8提供的。

在处理槽3-1和3-2内设置PH值传感器9-1和9-2，用于分别检测阳极水的PH值和阴极水的PH值。PH值传感器9-1和9-2的输出信号供给控制电路(例如微型计算机)10。控制电路10控制续添电解液的供给量和直流电源单元2的电压，以使阳极水的PH值接近期望值，使阴极水的PH值也接近期望值。

然而，在图1的湿法处理设备中，由于处理槽3-1中用过的阳极水和处理槽3-2中用过的阴极水在用后水存储槽5中汇合及中和，所以水中所含化学物质被离子交换单元7当作废物利用处理。结果，引入电解槽1的纯水电阻变高。因此，为了降低纯水电阻，控制电路10增加从续添电解液供给单元8提供的续添电解液的量。从减少化学物质使用量来看这是不利的。

此外，在图1的湿法处理设备中，由于电解液水直接供给处理槽3-1和3-2，所以必须增大电解槽1。而且，电解液(水)容易恶化，因为没有进行为避免电解液恶化的措施。

再者，在图1的湿法处理设备中，供给处理槽3-1和3-2的电解液具有低的再生性和低的可靠性。亦即，本发明人发现，PH值的恶化与氧化还原电势的恶化无关。例如，如图2所示，如果阴极活化水注入聚乙烯箱，在10小时之内，PH值无变化，大约为10.5，同时氧化还原电势ROP从-600mV变为0mV左右。同样地，如果把阳极活化水注入聚乙烯箱，在70小时之内，PH值无变化，大约为1.5，而氧化还原电势ROP从1200mV变为1000mV。在PH值无恶化的情况下，这种氧化还原电势的恶化会影响半导体器件的产额。例如，为了从晶片上去除金属污物，必须把晶片浸入高PH值、低氧化还

原电势的活化水中。而且，为了蚀刻晶片上的硅或氧化硅，或者为了从晶片中去除颗粒，必须把晶片浸入PH值大于7且为正的氧化还原电势的活化水中。因此，必须精确地控制PH值和氧化还原电势两者，以此改善电解液的恶化。

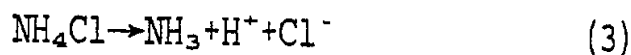
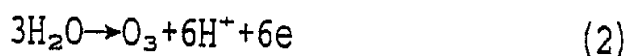
图3中，展示了本发明的第一实施例，即分批式(batch form type)湿法处理设备。亦即，图1的电解槽1改型为电解槽1'。而且，在电解槽1'与用后水存储槽5之间，插入存储槽11-1、与图1的处理槽3-1对应的处理槽3'-1和用后水存储槽12-1。包括阀13-1、泵14-1、水处理单元15-1和离子交换单元16-1在内的再生反馈通道，连接在用后水存储槽12-1与电解槽1'的阳极侧之间，使阳极水再活化。通过接收来自存储槽11-1的各传感器的信号的控制电路17-1，来控制再生反馈通道。应注意，控制电路17-1还控制直流电源单元2和续添电解液供给单元8。而且，参考标号18-1代表添加剂存储槽，用于存储酸性溶液、碱性溶液、氧化剂、还原剂等。根据所选用的湿法工艺来选取添加剂。同样地，在电解槽1'与用后水存储槽5之间，插入存储槽11-2、对应于图1的处理槽3-2的处理槽3'-2、用后水存储槽12-2。包括阀13-2、泵14-2、水处理单元15-2和离子交换单元16-2在内的再生反馈通道，连接于用后水存储槽12-2与电解槽1'的阴极侧之间，用于再活化阴极水。利用接收来自存储槽11-2的各种传感器的信息的信息的控制电路17-2，来控制再生反馈通道。应注意，控制电路17-2还控制直流电源单元2和续添电解液供给单元8。此外，参考标号18-2代表添加剂存储槽，用来存储酸性溶液、碱性溶液、氧化剂、还原剂等。根据所选用的湿法工艺来选取添加剂。

图4中展示了本发明第二实施例，即叶片式(leaf form type)湿法处理设备。图4中，处理单元3''-1和3''-2为叶片式，并设置泵31-1和31-2，在处理单元3''-1和3''-2内借助喷嘴(未示出)喷射电解液。其它部分与图3的分批式湿法处理设备相同。

以下将详细解释图3和图4的湿法处理设备的各部分。

图5是图3和图4的电解槽1'的细节图，在电解槽1'中安装有，气压泵1d和分别引至用后水存储槽3'-1(3''-1)和3'-2(3''-2)的压力阀1e和1f。气压泵1d注入对湿法工艺无害的惰性气体，如氮气。此时，分别调节压力阀1e和1f，以使电解槽1'阳极侧内的压力与电解槽1'阴极侧内的压力无关。例如，当压力阀1e和1f分别关闭和开放时，电解槽1'阳极侧内压强增大，电解槽1'阴极侧内压强减小。结果，在电解槽1'阳极侧获得较多的电解液，而在电解槽1'阴极侧获得较少的电解液。

假设在电解槽1'内采用氯化铵(NH₄Cl)作为电解液。此时，在电解槽1'的阳极区发生如下反应：

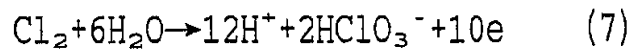
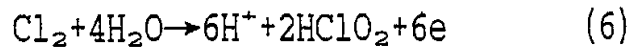


和

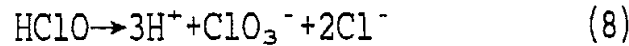


和



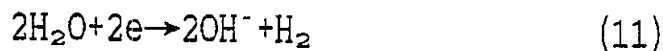
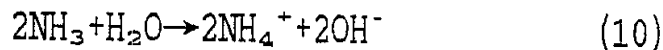
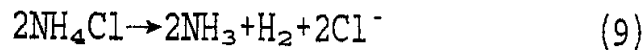


和



因此，在电解槽1'的阳极区内，产生氧气和氯气，同时氢离子被散到阳极区的电解液中。结果，阳极区的电解液变为酸性。

另一方面，在电解槽1'的阴极区内，发生如下反应：



因此，在电解槽1'的阴极区内，产生氢气和氨气，同时氢氧化物离子被散到阴极区的电解液中。阴极区的电解液变为碱性。

电解液为低压状态时，上述气体的产生可以增强。亦即，在电解槽1'的阳极区，氧气(O_2)和氯气的产生增强了，同时抑制了臭氧(O_3)的产生。而且，通过减少电解液中的氯浓度，抑制了 HClO 和 HClO_3 的产生。另一方面，在电解槽1'的阴极区，氢气的产生增强了，因而氢氧化物离子的产生也增强了。总之，阳极区中的氢离子浓度是增加的，阴极区中的氢氧离子浓度是增加的。

电解液为高压状态时，上述气体的产生得以抑制。亦即，在电解槽1'的阳极区，氧气(O_2)和氯气的产生被抑制，而臭氧(O_3)的产生增强。而且，通过电解液中氯浓度的增加，使 HClO 和 HClO_3 的产生增强。由此产生高ROP电解液。另一方面，在电解槽1'的阴极区，氢气的产生被抑制，因而氢氧离子的产生也被抑制。因此，产生了强氧化的电解液。总之，使阳极区内氢离子浓度下降，使

阴极区内的氢氧离子浓度下降。

将参考图6至图12对图3和图4的存储槽11-1(11-2)的实例进行解释。应注意,存储槽11-1的构型与存储槽11-2相同,因此仅说明存储槽11-2。

图6展示了存储槽11-2的第一实例,存储槽11-2为封顶容器类型,它由耐酸和耐碱的氟塑料部件1101构成,并覆盖绝热部件1102。此时,绝热部件1102还起光屏蔽作用。而且,存储槽11-2包括由冷却器1104控制的冷却螺旋管1103。

此外,在存储槽11-2内设置有温度传感器S1,用于探测电解液温度;液面传感器S2,用于探测电解液表面水平;PH值传感器S3,用于控制电解液的PH值;氧化还原传感器S4,用于检测电解液的氧化还原电势;和颗粒传感器S5,用于检测电解液内的颗粒。

控制电路17-2根据温度传感器S1的检测信号来控制冷却器1104。例如,参看图7A,展示出氯化铵电解液的氧化还原电势ROP,初始的氧化还原电为1200mV,当温度为60℃时,经过1小时后氧化还原电势ROP大大地下降。与此相反,温度为10℃时,即使10小时过后,氧化还原电势ROP也无变化。在此情况下,氯化铵电解液的温度最好在5-15℃。如果此温度低于5℃,这种电解液会部分地凝固。因此,利用绝热部件1102和冷却螺旋管1103(冷却器1104),可使存储槽11-2内的电解液温度处于相当低的范围内,由此可抑制存储槽11-2内电解液的恶化。再有,在图6中,设置具有阀1106和调节器1107的进气管1105,把惰性气体如氮气引入存储槽11-2。例如,参看图7B,其中氯化铵电解液的氧化还原电势ROP初始为-800mV,当存储槽11-2在大气中开放时,一小时后氧化还原电势

ROP出现变化。与此相反，当存储槽11-2充满氮气时，即使四小时以后，氧化还原电势ROP仍大约保持在初始值。

图8展示了存储槽11-2的第二实例，存储槽11-2由耐酸、耐碱的透明石英部件1108制成，并覆盖镜面1109，其上也覆盖了绝热部件1110。而且，在镜面1109和绝热部件1110上设置有窗口1111。通过窗口1111把电磁波或磁场引入存储槽11-2，由此抑制电解液的恶化。

图9展示了图3和图4的存储槽11-2的第三实例，由冷却介质环流槽1112覆盖石英部件1108。亦即，冷却介质环流槽1112起着图6的绝热部件1102和冷却旋管1103(冷却器1104)的作用，由此使存储槽11-2内的电解液温度处于低温，例如5-15°C。

图10展示了图3和图4的存储槽11-2的第四实例，在图9的石英部件1108的内表面上覆盖氟元件1113，避免石英部件的金属污物洗脱进入存储槽11-2内的电解液中。应注意，可用氟塑料代替氟部件1113。

图11展示了图3和图4的存储槽11-2的第五实例，用金属层1113覆盖石英部件1108，它起图8的镜面作用。

以下参考图12至14，说明图3和图4的处理槽3'-1(3''-1)和3'-2(3''-2)的实例。应注意处理槽3'-1(3''-1)的构型与处理槽3'-2(3''-2)相同，因而仅说明处理槽3'-2(3''-2)。

图12展示了图3的处理槽3'-2的实例，处理槽3'-2包括封顶容器301，具有晶片支架302，上面装有晶片303。

通过阀V1把电解液从存储槽11-2供给处理槽3'-2，并通过反馈通道返回处理槽3'-2。反馈通道由泵304、颗粒过滤器305和金属

杂质过滤器306组成，此反馈通道由阀门V2和V3打开和关闭。

再者，处理槽3'-2可借助阀门V4接收纯水。处理槽3'-2可借助阀门V5把用后的电解液排至用后水槽12-2。

在湿法处理期间，借助调节泵307从添加剂存储槽18-2中，选取酸性溶液、碱性溶液、氧化剂、还原剂、螯合物等。例如，把非常少量的碱性溶液如氨水添加至阳极水中，或者把非常少量的氧化剂和臭氧添加至阴极水中，由此显示出与下列溶液相同的清洗晶片的效果，该溶液为氨、 H_2O_2 和纯水，比例为1:4:20。此时，通过起泡把气体和臭氧气体供给处理槽3'-2。而且，把非常少量的酸如盐酸、硝酸或者甲酸添加至阳极水，显示出酸清洗效果。而且，把非常少的氟酸添加至阳极水，显示出对氧化硅的蚀刻效用和用于除去氧化硅与硅气体之间的金属的去除效用。另外，把非常少量的螯合物添加至阳极水，防止由于在晶片303上形成金属络合物导致的金属再附着于晶片303。

湿法处理期间，借助阀门和调节器(未示出)把气体如氮气或氢气引入处理槽3'-2，借助阀门和调节器(未示出)把氯气或氧化引入处理槽3'-1。

而且，在反馈通道中设置有加热器308和冷却器309，用于调节处理槽3'-2内的电解液温度。此时，控制电路310根据处理槽3'-2内的温度传感器311的检测信号来控制加热器308和冷却器309。例如，如图13所示，当采用氟酸除去晶片上的金属污物如铜，其初始浓度为 4×10^{12} 原子/cm²，采用湿法处理，在65°C下使铜浓度降至 3×10^9 原子/cm²，采用100°C下的湿法处理使铜浓度降至 1×10^{10} 原子/cm²。然而，采用15°C的湿法处理仅使铜浓度降至 $1 \times$

10¹²原子/cm²。亦即，一般处理槽3'-2内的电解液必须处于相对地高的温度(20至27°C)，以此提高电解液的活性，此目的之实现依靠加热器308、冷却器309、控制电路310和温度传感器311。

而且，在处理槽3'-2内设置超声波发生板312，来增强电解液的活化度。由超声波发生单元313使板312振动。此时，超声波的频率为10KHz至10MHz，最好是100KHz至1MHz，超声波的功率是10W至1000W，最好是100至800W。当超声波的频率及功率过低时，活化效率也低。另一方面，如果超声波的频率和功率过高，则会损坏晶片303。

由接收各种监测信号的阀门控制器314来控制阀门V1至V5。亦即，设在处理槽3'-2内的液面传感器315的检测信号、颗粒传感器316的检测信号，氧化还原传感器317的检测信号和PH值传感器318的检测信号均供给阀门控制器314。

当处理槽3'-2内的电解液液面低于预定的低水平时，液面传感器315发出低位显示信号。结果，阀门控制器314打开阀门V1，以使电解液从存储槽11-2供给处理槽3'-2。然后，当处理槽3'-2内的电解液液面达到预定的低水平时，阀门控制器314关闭阀门V1。另一方面，当处理槽3'-2内的电解液液面高于预定的高水平时，液面传感器315发出高位显示信号。结果，阀门控制器314打开阀门V5，以使电解液从存储槽11-2排出至用后水存储槽12-2。然后，当处理槽3'-2内的电解液液面达到预定的高水平后，阀门控制器314关闭阀门V1。

再者，当氧化还原传感器317或PH值传感器318 的检测信号稍稍偏离最佳范围时，阀门控制器314就打开阀门V1，以使电解液从

系统。

图16中，在图12的存储槽11-2与处理槽3'-2之间，插入恒温槽341，这对应于图12的加热器317和冷却器318。恒温槽341由接收温度传感器343的检测信号的控制电路来控制。恒温槽341可缓慢地改变电解温度，从而抑制其恶化。

而且，在处理槽3'-2顶部设置灯344，如红外灯和紫外灯。红外灯可仅加热晶片303，而不提高电解液温度，因而可延长电解液的寿命。此时，可选择红外线频率，以使红外线被晶片吸收及穿透电解液。紫外灯可增强晶片表面与电解液之间的反应。此时，紫外灯功率为10-200W，最好为20-100W。当紫外灯功率过低时，对反应的增强被减弱。另一方面，当紫外灯功率过高时，难以控制腐蚀量等。应注意，可以同时设置红外灯和紫外灯。

在处理槽3'-2的底部设置加热器345。加热器345对晶片303的底侧加热。

灯344和加热器345也由控制电路310控制。

图16中，尽管是同时设置恒温槽341、灯344和加热器345，但也可仅设置其中之一或两个。

图17中，在存储槽11-2与图15的处理槽3''-2之间，插入恒温槽341，这与图15的加热器317和冷却器318对应。由控制电路342来控制恒温槽341。

而且，在处理槽3''-2的顶部设置灯344，例如红外灯和紫外灯。

此外，在处理槽3''-2的旋转吸盘332内设置加热器345。加热器345对旋转吸盘332加热，即加热晶片331的底侧。

灯344和加热器345也由控制电路310控制，该电路接收设在旋转吸盘331内的温度传感器311的检测信号。

图17中，尽管是同时设有恒温槽341、灯344和加热器345，但也可仅设其中之一或两个。

图18中展示了图17的处理槽3'-2的改型，晶片被密封在充满电解液的石英部件351中，两个灯352和353围绕着石英部件351。结果，只有晶片331被有效地加热。

在上述实施例中，尽管是使用了阳极活化水和阴极活化水两者，但也可以仅使用阳极活化水和阴极活化水其中之一。例如，如图19所示，如果只使用阳极活化水，则存储槽11-2直接与用后水存储槽5连接。换言之，删除图3的处理槽3'-2和用后水槽12-2及反馈通道(13-2~17-2)。因此，在用后阳极水在用后水存储槽5中与用过的阴极水中和之前，用过的阳极水被反馈通道(12-1~17-1)再生并返送至电解槽1'的阳极区。因此，也可改善循环效率。

而且，在上述实施例中，尽管电解液供给单元8是由阳极水和阴极水共用的。也可如图20所示，设置用于阳极水的电解液供给单元8-1和用于阴极水的电解液供给单元8-2。结果，可以向阳极水和阴极水供给不同的电解液。例如，向阳极水供给盐酸，而向阴极水供给氨水。此时，不设置图3的用后水处理槽5。此外，在用后水处理槽12-1与电解槽1'的阳极区之间，设置水处理单元6-1和用于负离子的离子交换单元7-1，在用后水处理槽12-2与电解槽1'的阳极区之间，设置水处理单元6-2和用于正离子和负离子的离子交换单元7-2。结果，与已有技术相比，供给阳极侧的电解液续添量可减少1/3至1/5，与已有技术相比，供给阴极侧的电解液续

添量可以减少1/7至1/10。

应该注意，图20中，把惰性气体如氮气引入用后水处理槽12-1和12-2，由此有效地再生用后水。

利用图21所示的监视系统对用后水进行监视。图21中，用后水由水处理单元6过滤，并穿过由两个单元7-A和7-B构成的离子交换单元7。此时，部分水通过阀2101供给分析单元2102，例如感应耦合式等离子光谱分析单元，它可做ppb级分析。当分析单元2102检测出用过的水中所含的金属浓度时，即可有效地启动离子交换单元7(7-A和7-B)。

如上所述，根据本发明，由于对阳极水和阴极水各设置一个再生反馈通道，所以可减少化学物质的量。而且，由于为阳极活化水和阴极活化水各设置一个存储槽，所以可减少电解槽的尺寸，并可由每个存储槽抑制电解液的恶化。

而且，在每个存储槽内设置氧化还原传感器，所以可完全监视电解液的恶化。

图 1

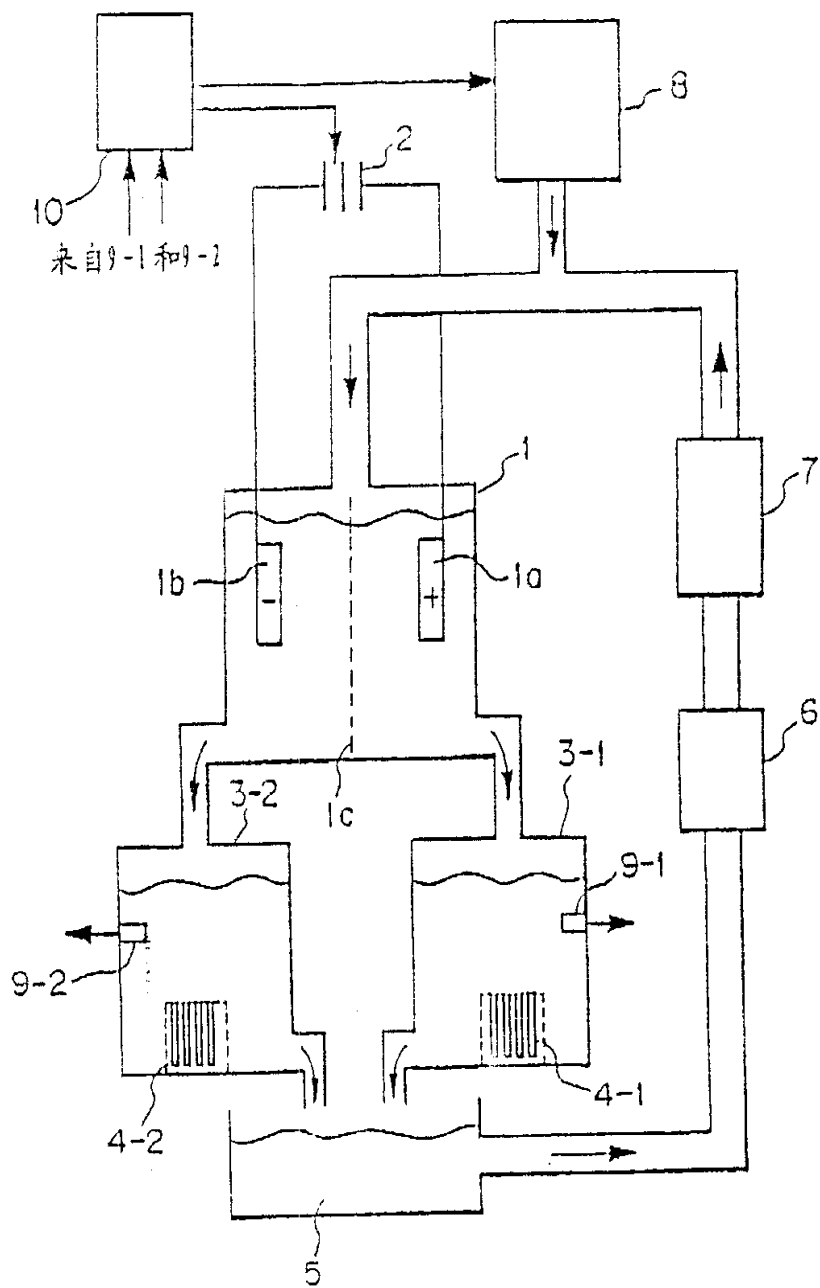
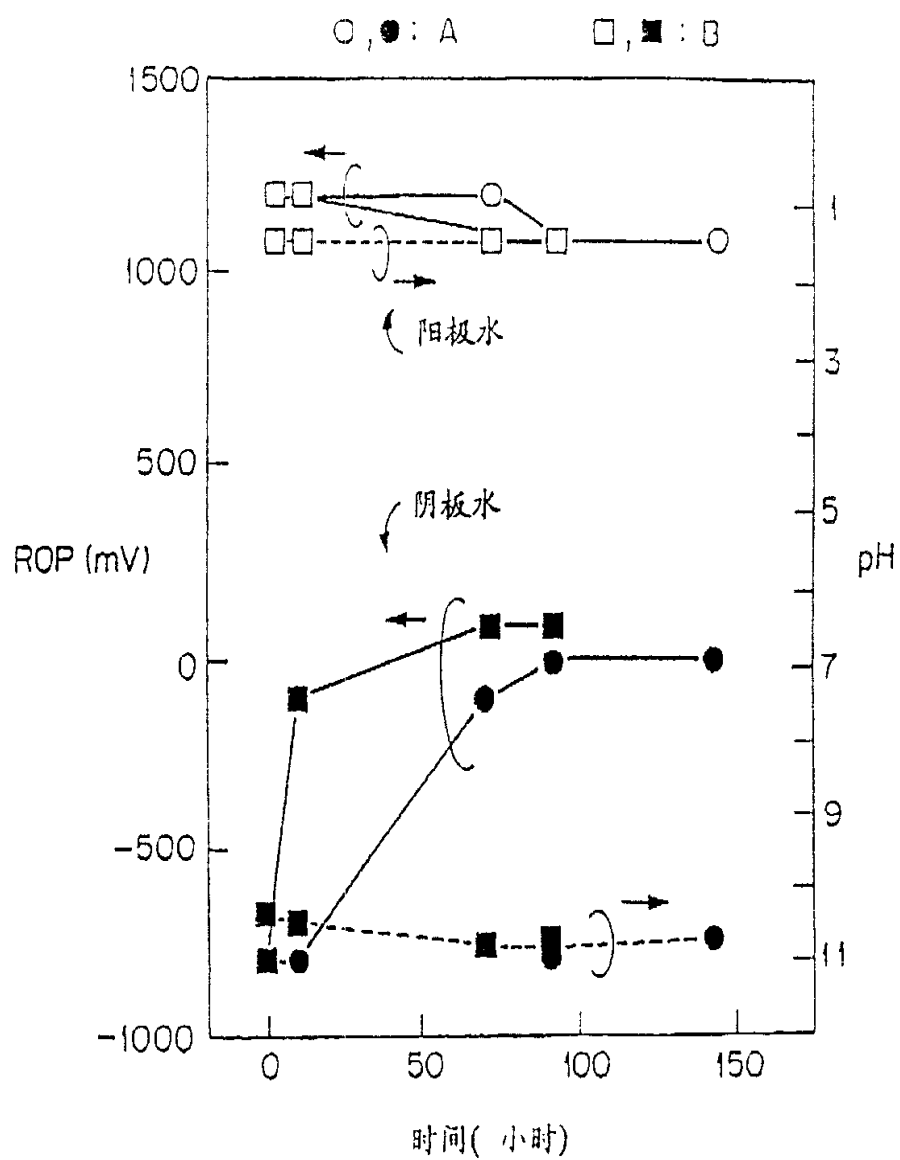


图 2





3

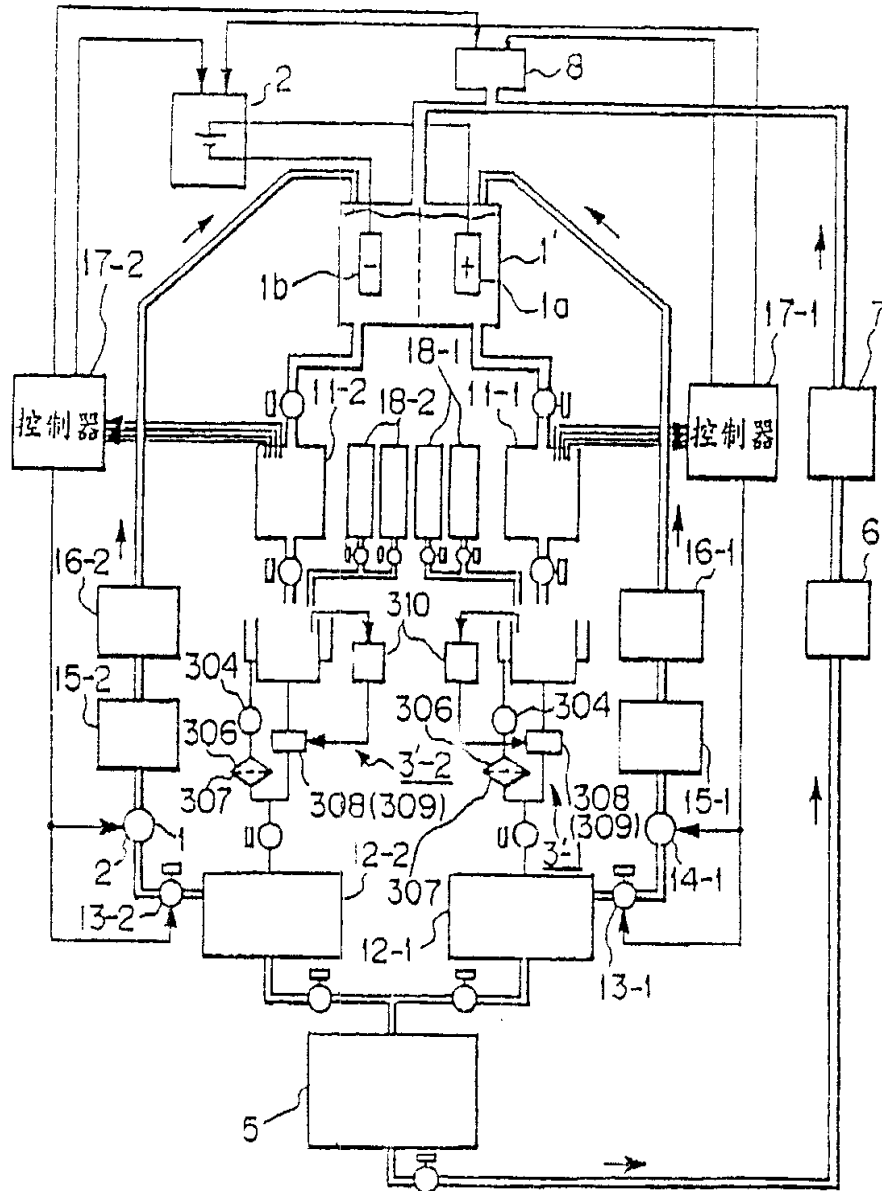


图 4

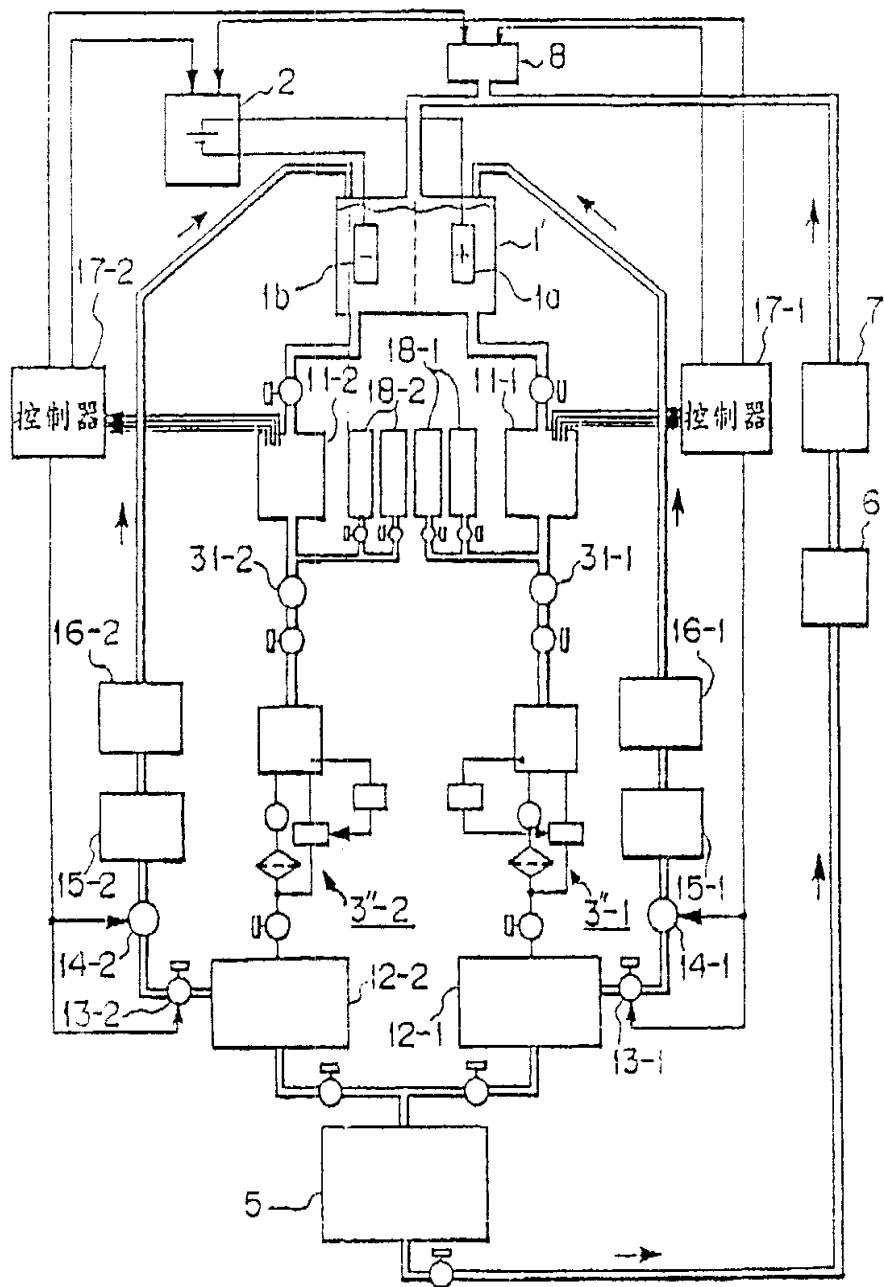
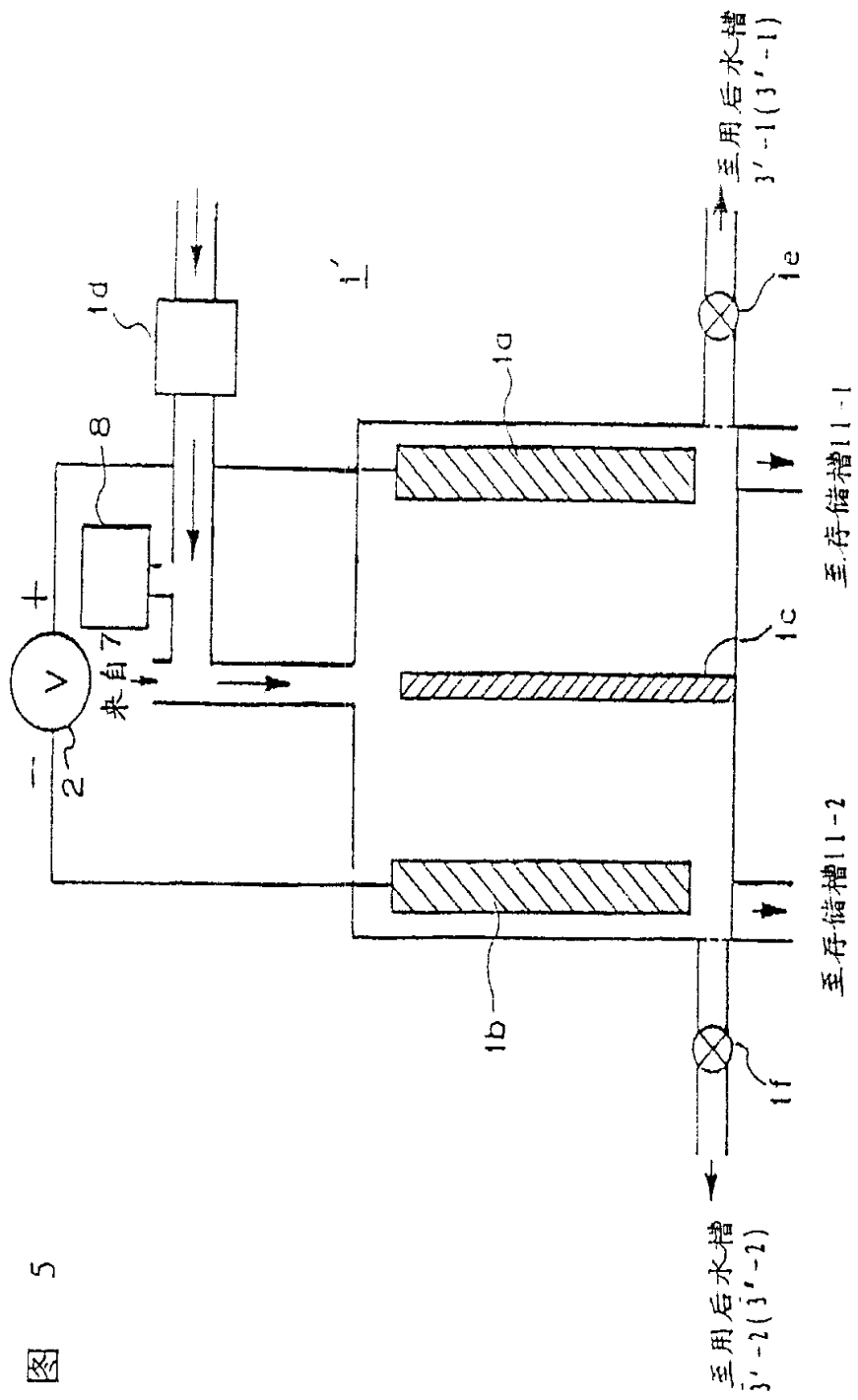


图 5



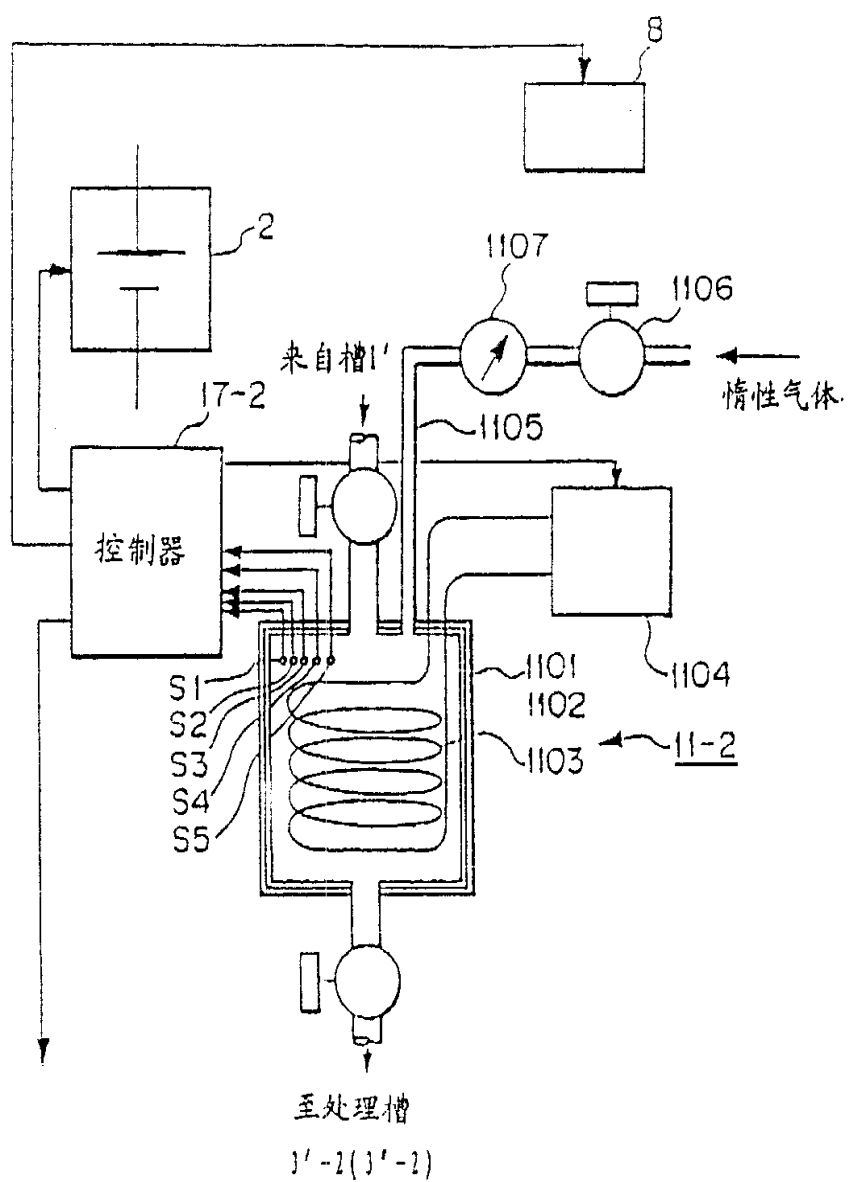


图 7A

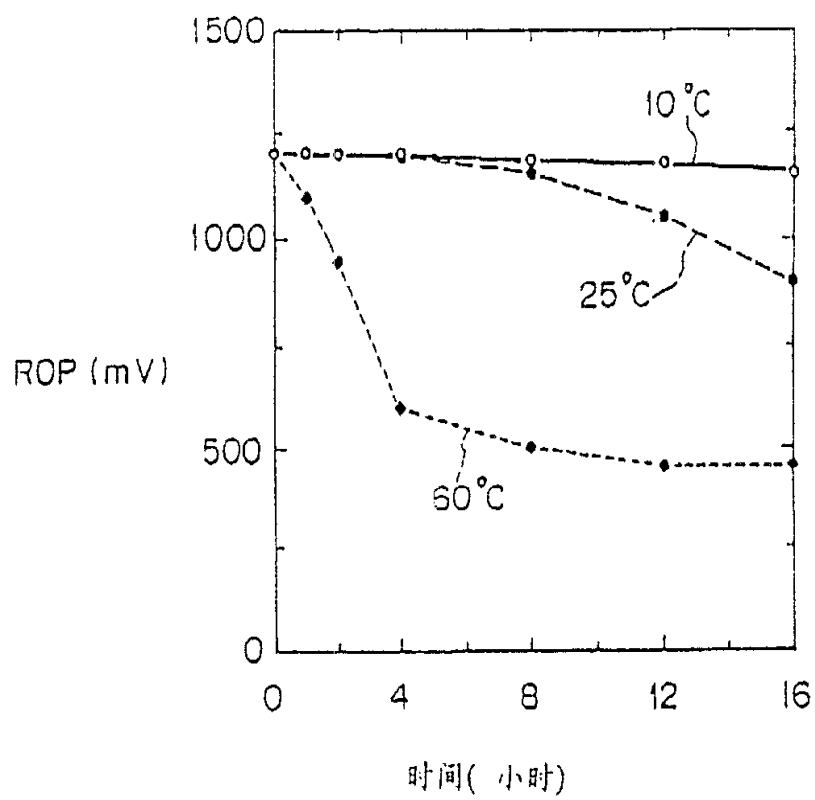


图 7B

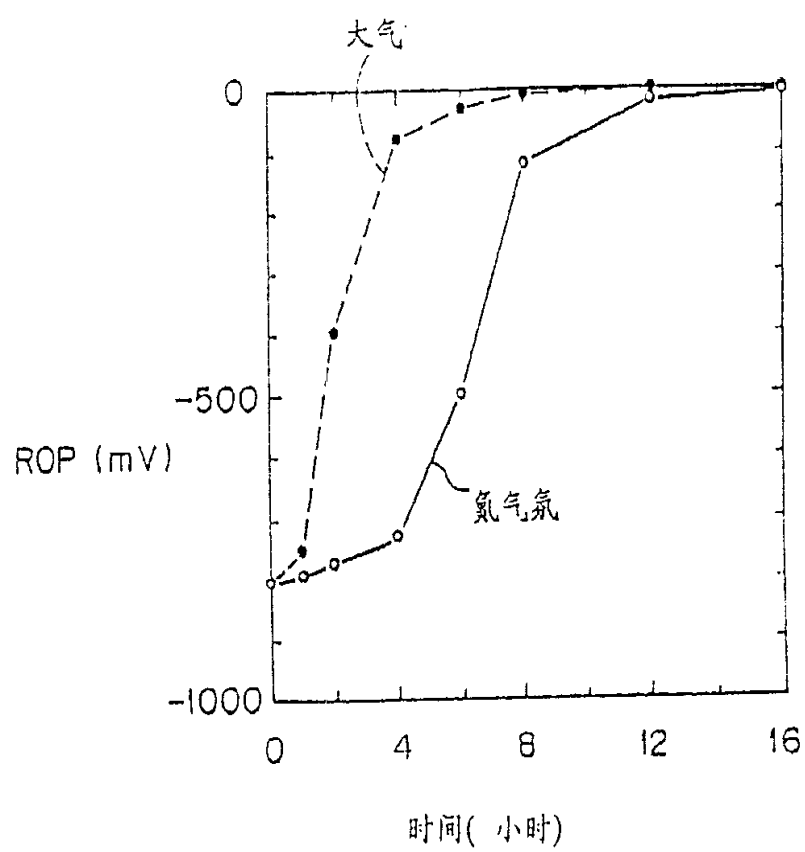


图 8

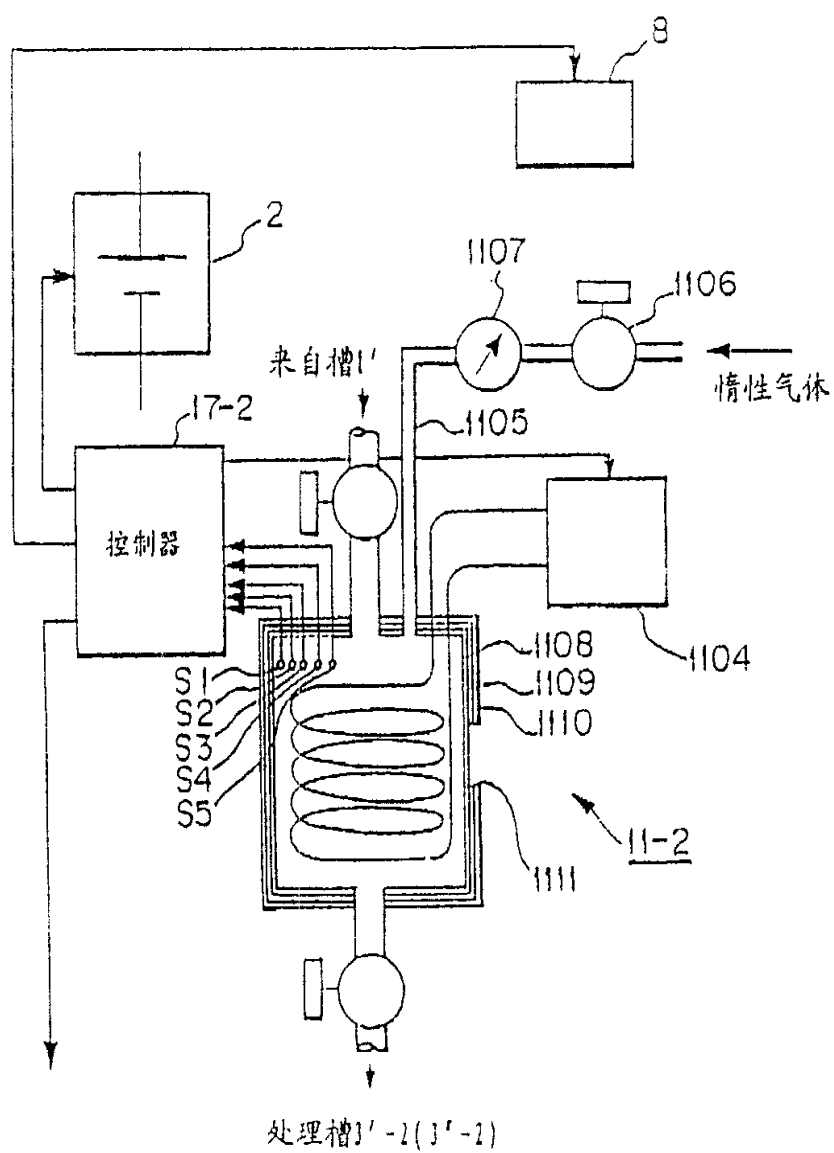


图 9

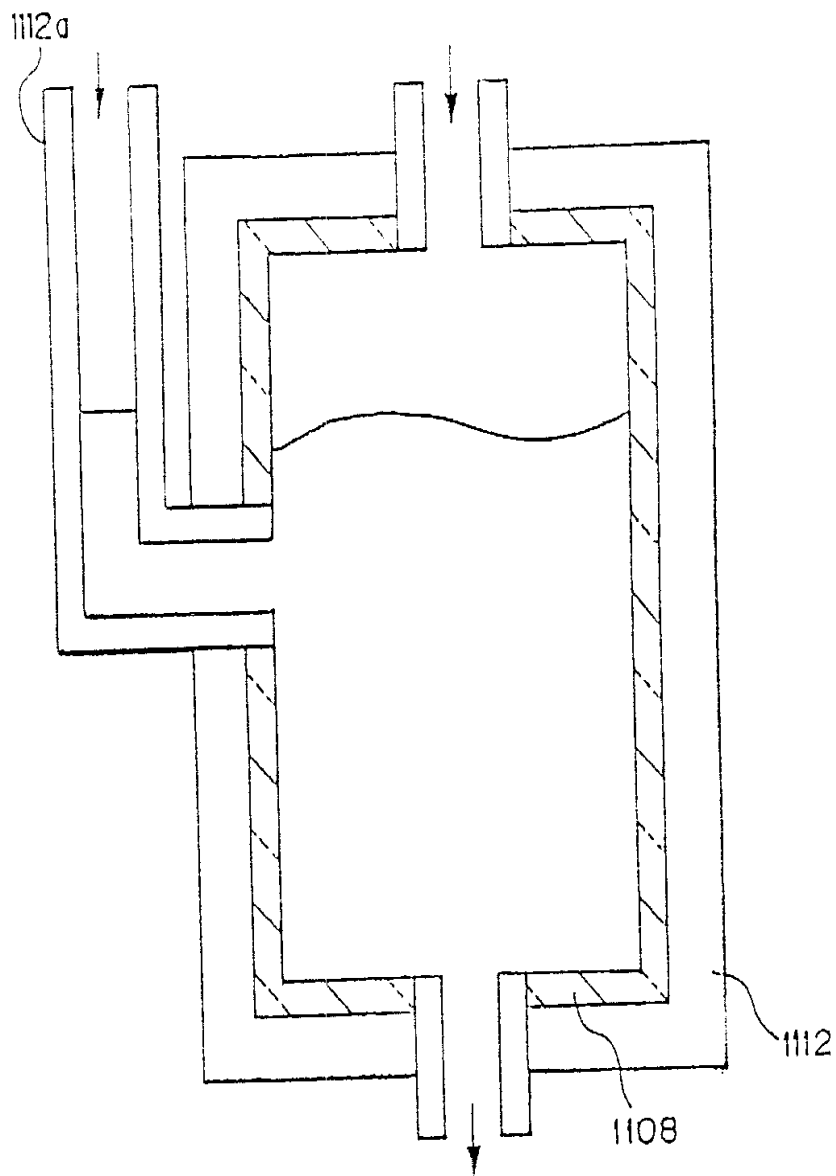


图 10

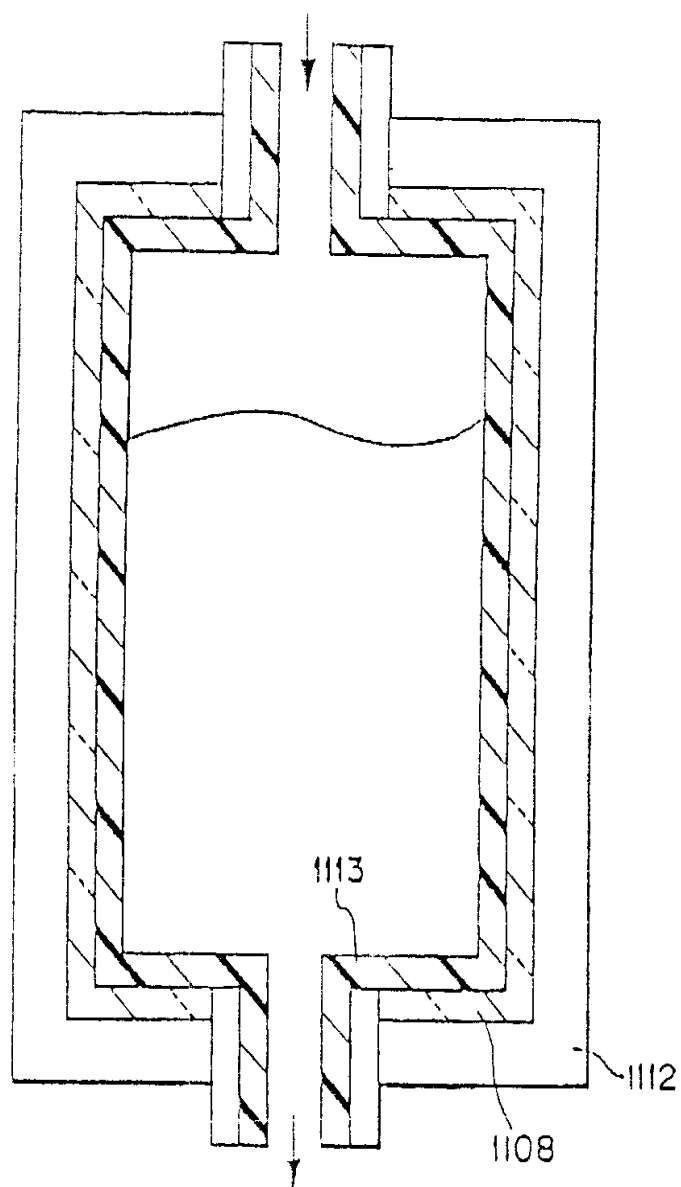


图 11

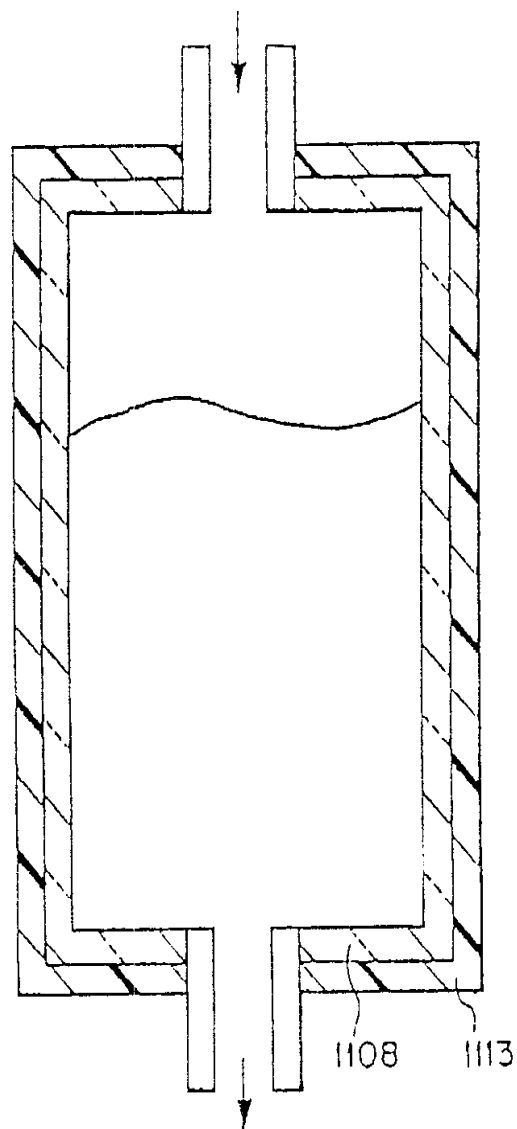


图 13

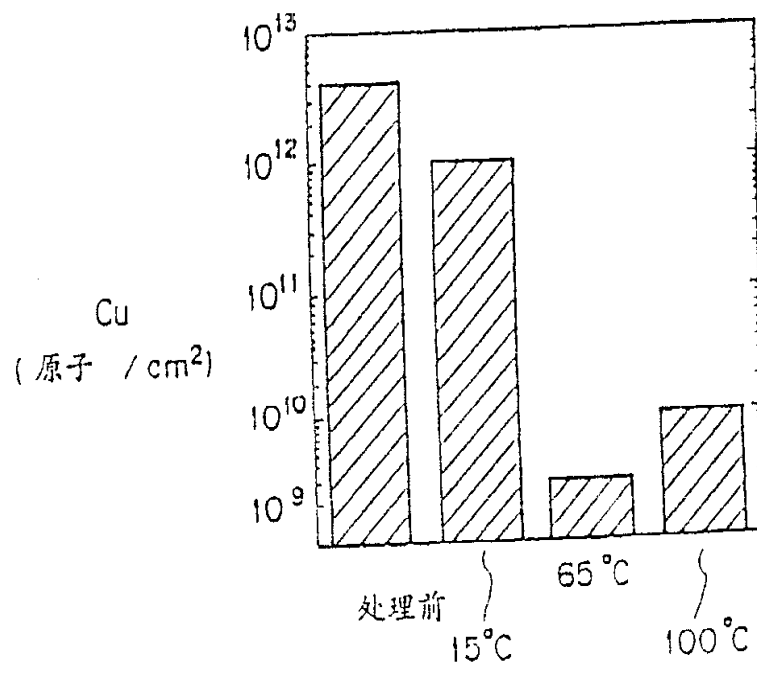
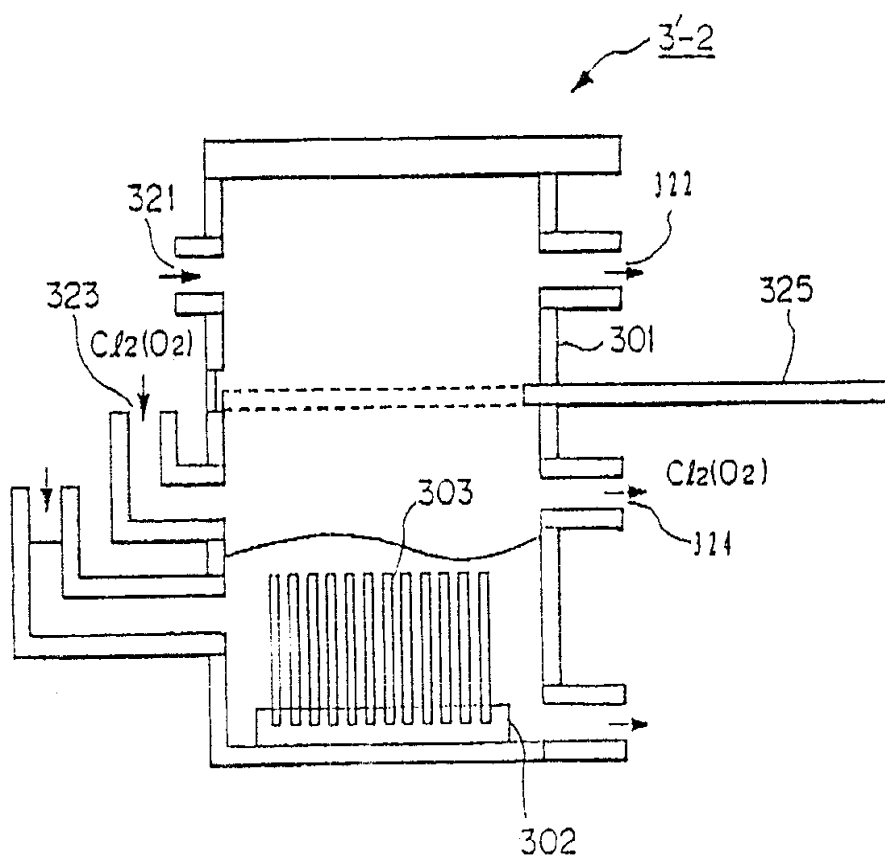
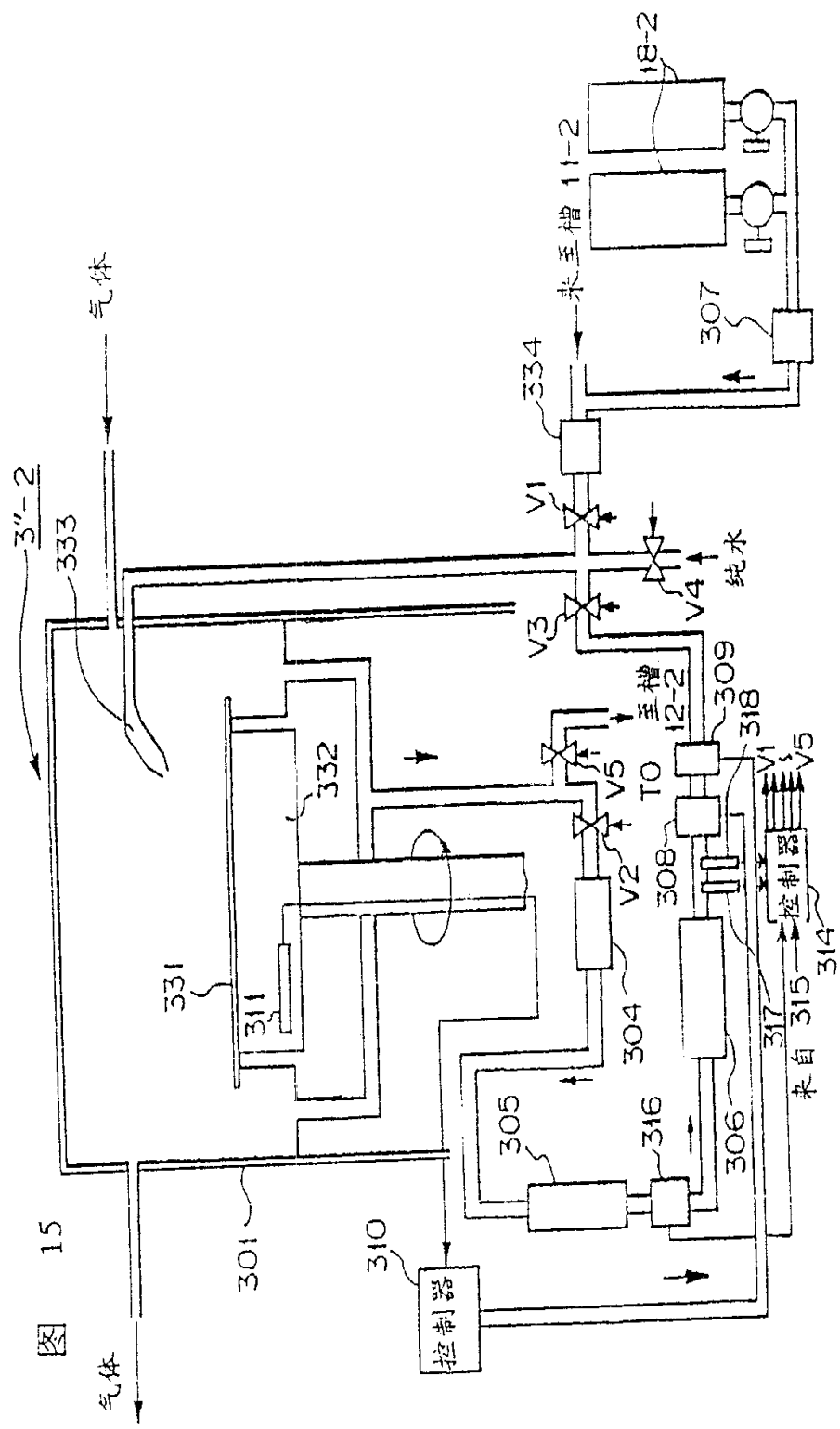


图 14





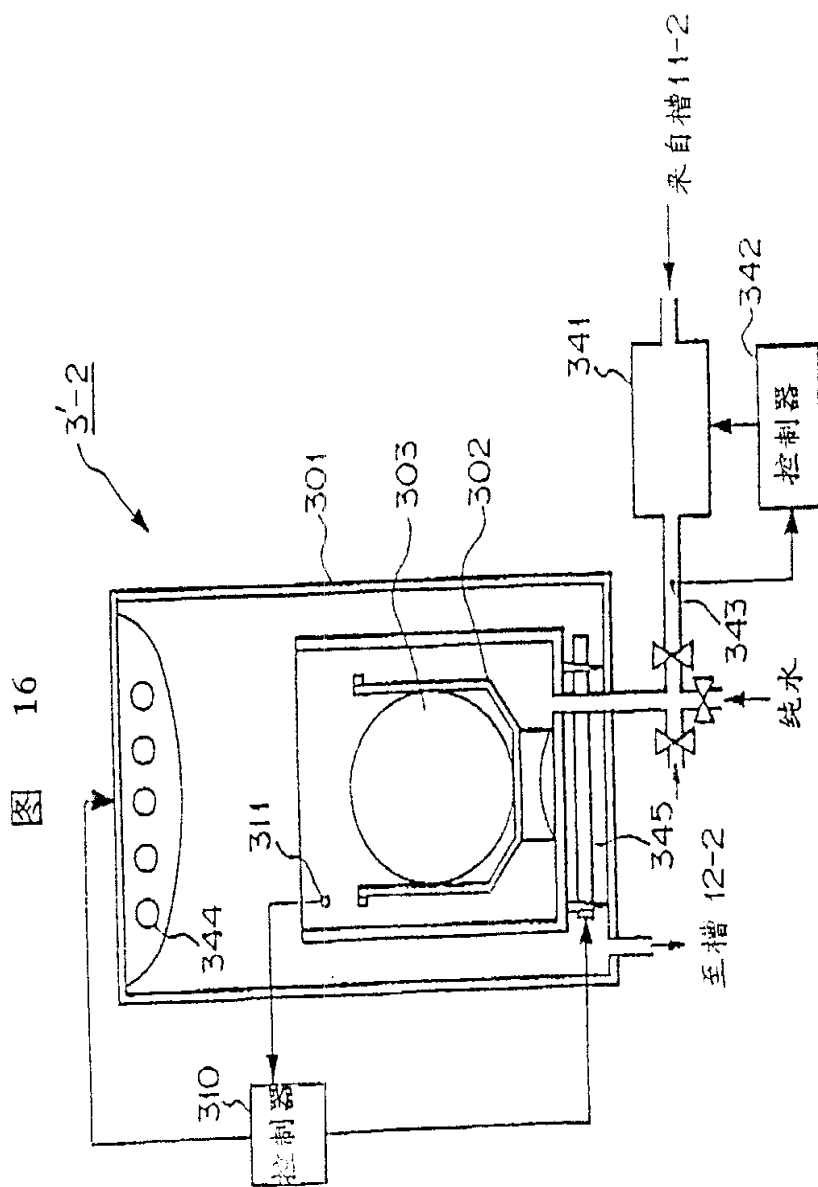


图 17

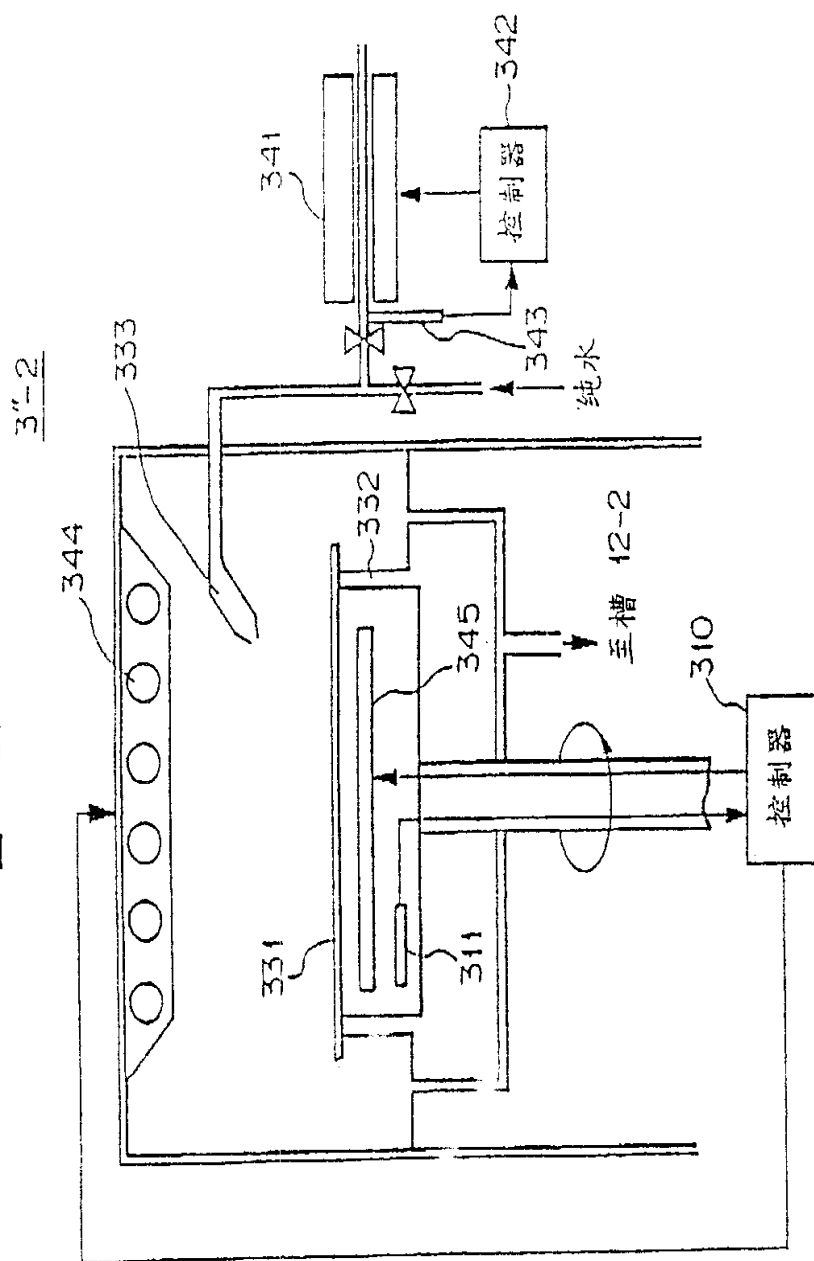


图 18

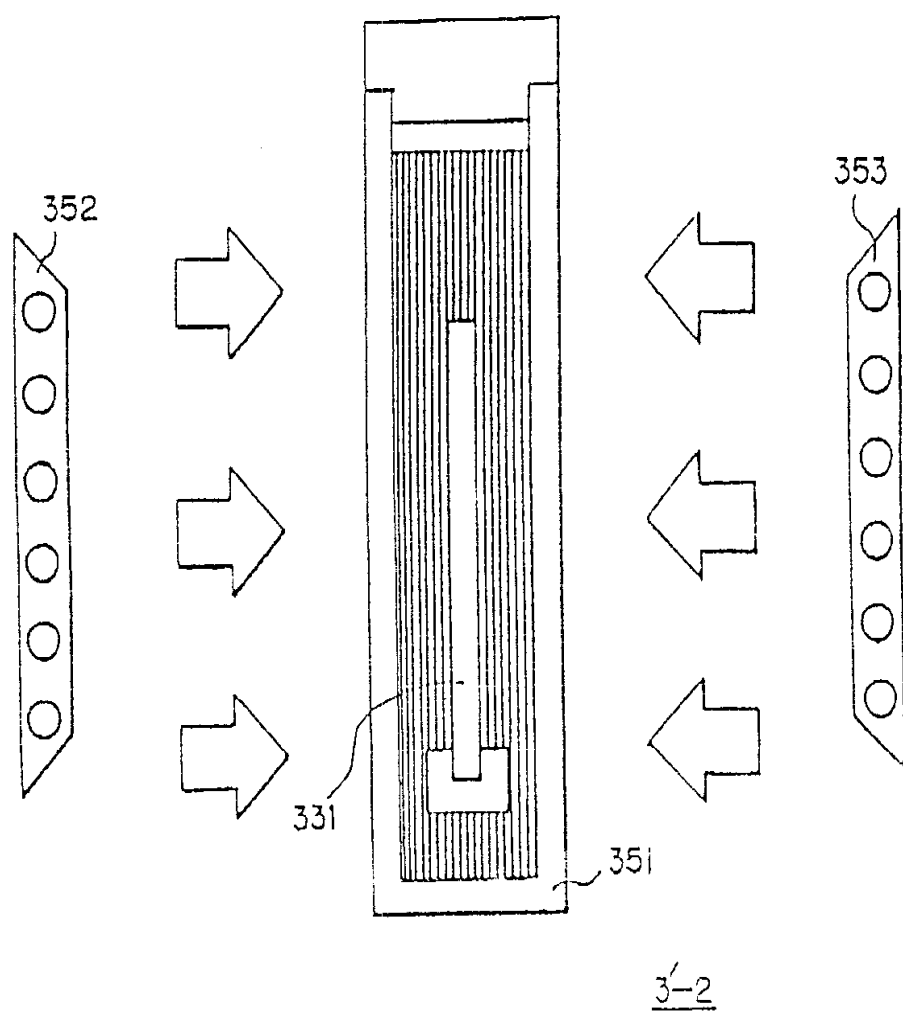


图 19

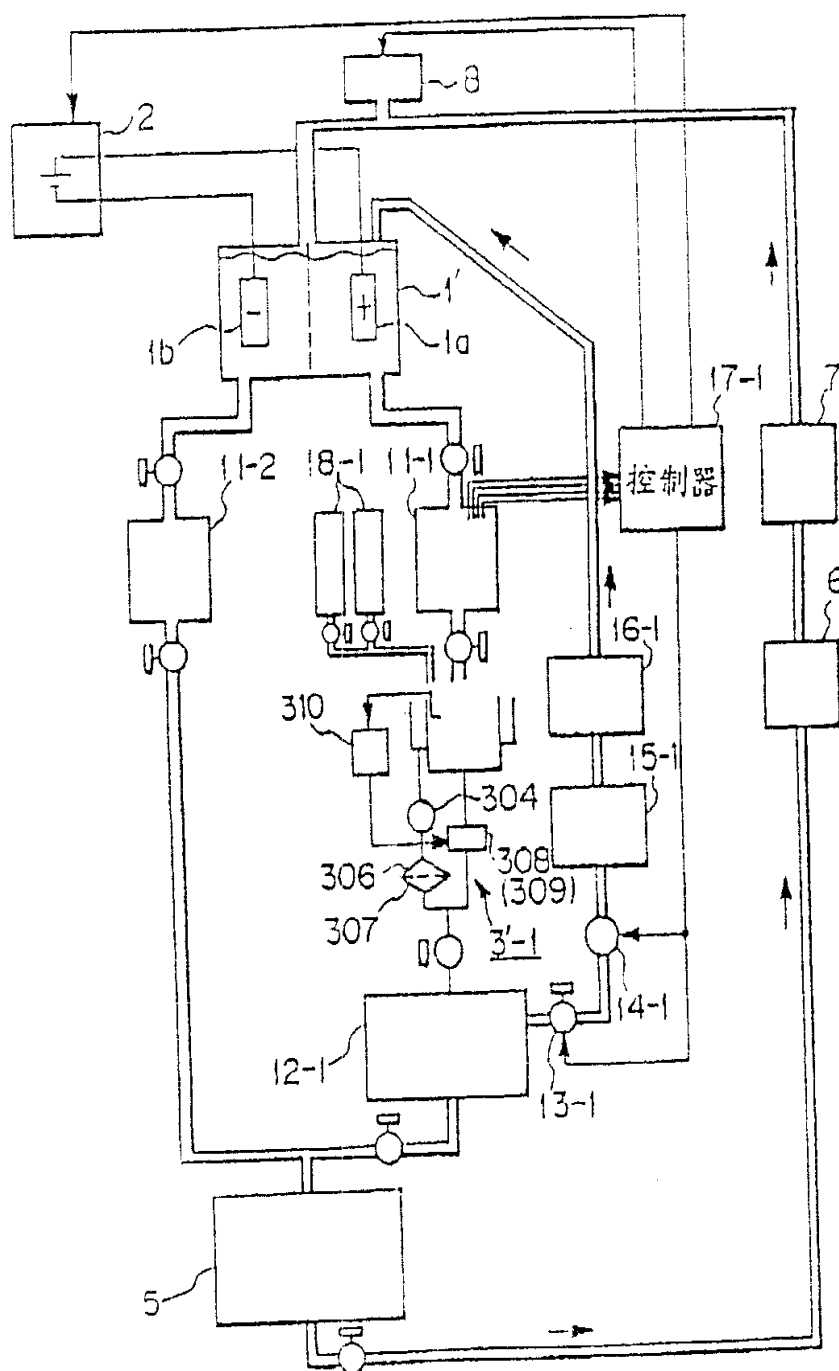


图 20

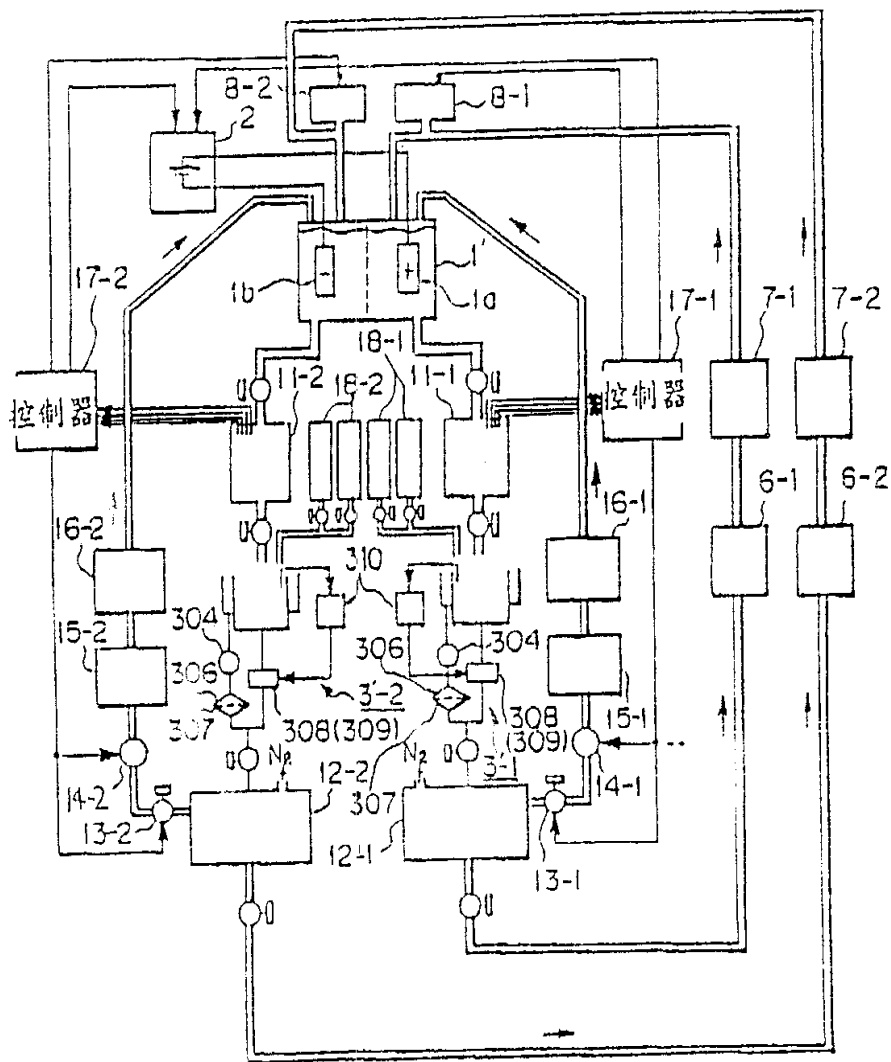


图 21

