[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C02F 1/461
C25B 9/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95118294.3

[45]授权公告日 2000 年 12 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1059878C

[22]申请日 1995.10.27 [24]颁证日 2000.10.7

[21]申请号 95118294.3

[30]优先权

[32]1994.10.28 [33]JP [31]265811/1994

[73]专利权人 日本电气株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 奥加诺株式会社

[72]发明人 青木秀充 中森雅治 山中弘次
今冈孝之 二木高志 山下幸福

[56]参考文献

EP052708	1993.12. 8	C02F1/46
GB2141738	1985. 1. 3	C25B15/00
US4828660	1989. 5. 9	B01D3/14

审查员 周 荃

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

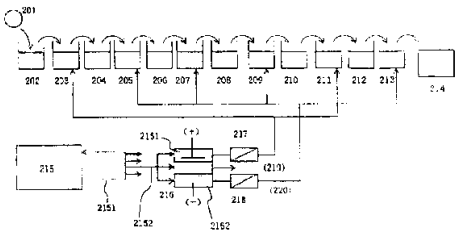
代理人 甘 玲

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 电子元件的清洗方法及装置

[57]摘要

本发明提供了电子元件的清洗方法，其特征是将用清洗液处理的半导体基板、玻璃基板、电子元件及上述这些的制造装置的部件等被清洗物，再用去离子水 电解水的阳极水或阴极水进行洗涤处理。



ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1、电子元件的清洗方法，所述的电子元件包括半导体基板、玻璃基板、电子元件及上述这些的制造装置的部件，所述的方法包括：

用清洗液清洗所述的电子元件的清洗步骤；

用包含有阳极室、阴极室和中间室的三槽式电解装置电解去离子水或超纯水，得到去离子水电解水的电解步骤；以及

用所述的去离子水电解水洗涤所述的经清洗的电子元件的洗涤步骤，所述的去离子水电解水用作洗涤水，其中，所述的中间室被固体电解质的离子交换膜与所述的阳极室和阴极室分隔开，并且所述的中间室被固体电解质所填充。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的填充中间室的固体电解质是离子交换树脂。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征是进一步包括向要被电解的所述去离子水或超纯水中添加挥发性、低沸点的电解质的步骤。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征是进一步包括向要被用作所述洗涤液的用于所述洗涤的所述去离子水电解水阳极水和阴极水中添加电解质的步骤，所述的电解质是酸或碱。

5、权利要求 1 至 4 中任何一项所述的电子元件清洗方法，其特征是，用除去有机物的清洗液进行清洗，用去离子水电解水的阳极水进行洗涤。

6、权利要求 1 至 4 中任何一项所述的电子元件清洗方法，其特征是，用除去有机物的清洗液进行清洗，用去离子水电解水的阴极水进行洗涤。

7、权利要求 5 所述的电子元件清洗方法，其特征是，除去有机物的清洗液是硫酸过氧化氢清洗液。

8、权利要求 6 所述电子元件清洗方法，其特征是，除去有机物的清洗液是硫酸过氧化氢清洗液。

9、权利要求 1 至 4 中任何一项所述的电子元件清洗方法，其特征是，用除去微粒子的清洗液进行清洗，用去离子水电解水的阴极水进行洗涤。

10、权利要求 1 至 4 中任何一项所述的电子元件清洗方法，其特征是，用

除去附着金属的清洗液进行清洗，用去离子水电解水的阳极水进行洗涤。

11、权利要求 1 所述的电子元件清洗方法，其特征是，用除去氧化膜的清洗液清洗，用去离子水电解水的阴极水进行洗涤处理。

12、电子元件清洗装置，该装置包括：

去离子水制造装置，包含离子交换装置、膜处理装置和蒸馏装置；

清洗装置，用来使用清洗液清洗半导体基板、玻璃基板、电子元件及这些的制造装置的部件的被清洗物、并接着用洗涤液洗涤处理这些被清洗物；

电解装置，用来从所述的去离子水或超纯水制造装置的去离子水或超纯水制造去离子水电解水的阳极水和/或阴极水，并将所述的阳极水和/或阴极水作为用于洗涤的洗涤液送到清洗装置；

其中，所述的电解装置是三槽式的，包括阳极室、阴极室以及中间室，所述的电解装置设置在从所述的去离子水或超纯水制造装置到所述的去离子水或超纯水制造装置的去离子水或超纯水循环系统分支的配管上，所述的中间室被固体电解质所填充，并且所述的中间室被固体电解质的离子交换膜与所述的阳极室和阴极室分隔开。

13、如权利要求 12 所述的装置，其特征在于所述的填充中间室的固体电解质是离子交换树脂。

14、权利要求 12 或 13 所述的电子元件清洗装置，进一步包括向供给电解装置的水中添加电解质的装置。

15、权利要求 12 或 13 所述的电子元件清洗装置，进一步包括向电解装置输出液中添加酸或碱的装置。

99.12.15

说　　明　　书

电子元件的清洗方法及装置

本发明涉及清洗例如半导体基板等需具有极为洁净表面的电子元件的清洗方法及清洗装置。

对于需极其清洁表面的电子元件等被清洗物的传统的清洗方法，以下将以用于 LSI 制造的硅片的清洗为例进行说明。

在 LSI 制造工艺中，在硅片上形成如 SiO_2 的绝缘膜，绝缘膜上开出规定图形的窗口露出绝缘膜下的金属硅后，进行清洗，根据目的，导入 p-型或 n-型的元素，反复地进行埋入 Al 等金属布线工艺后，形成元件。

导入 p-型或 n-型的元素或埋入金属布线工艺中，在露出的金属硅表面上如果附着有如微粒子等的杂质、金属、有机物、自然氧化膜等的杂质时，会产生金属一硅的布线不良、接触电阻增大等元件特性不良现象。

因此，LSI 制造工艺中，表面清洗工序是制造高性能元件的非常重要工序。尽可能地除去附着在晶片表面的杂质是很必要的。

以往，半导体晶片的清洗是使用以下技术进行的，即使用硫酸过氧化氢混合溶液、盐酸过氧化氢混合溶液、氨水过氧化氢混合溶液、氢氟酸溶液、氟化氨溶液等溶液及超纯水以及上述任意的组合，在不损坏半导体表面原子能级平坦性下，除去附着在半导体表面上的有机物、微粒子、金属、自然氧化膜，该方法是通过下述的一系列工艺进行的。

(1)硫酸过氧化氢清洗 10 分钟

(硫酸：过氧化氢溶液＝4：1、体积比)

(2)超纯水洗涤 10 分钟

(3)氢氟酸清洗(氢氟酸 0.5%)1 分钟

(4)超纯水洗涤 10 分钟

(5)氨水过氧化氢清洗 10 分钟

(氨水：过氧化氢溶液：超纯水＝0.05：1：5、体积比)

(6)超纯水洗涤 10 分钟

(7)氢氟酸清洗(氢氟酸 0.5%)1 分钟

(8)超纯水洗涤 10 分钟

(9)盐酸过氧化氢清洗 10 分钟

(盐酸：过氧化氢溶液：超纯水＝1：1：6、体积比)(10)超纯水洗涤 10 分钟

(11)氢氟酸清洗(氢氟酸 0.5%)1 分钟

(12)超纯水洗涤 10 分钟

(13)旋转干燥或 IPA 蒸气干燥 10 分钟

上述中所称超纯水一般是指在一次纯化处理后，接着通过设置二次纯化系统的超纯水制造装置而制造的二次纯(去离子)水，但未必按处理步骤所定义的，只要能满足使半导体基板表面极其洁净的用于电子元件的适宜清洗用水(高纯度水)都可以，本发明中，“纯水”包括“去离子水”和“超纯水”。

为了清洗上述的半导体晶片，作为其表面与清洗剂和超纯水接触的方法，一般是使用称为分批清洗法的在装有清洗剂(或超纯水)的清洗槽中放入多个晶片进行浸渍的方法。为了防止清洗中清洗剂的污染，可以采取循环过滤清洗槽内清洗剂的方式，及采取洗涤的方式(rinse)，即在用超纯水洗涤时，从槽底供给超纯水，从槽上部溢流洗涤，一旦贮留的超纯水浸没整个晶片时，一次性地从槽底快速排出的清理洗涤方法。此外，近来除分批清洗法之外，还采用了将清洗剂和超纯水喷洒在晶片表面的方法或者高速旋转晶片，在其中央部施加清洗剂和超纯水的清洗方法等的单片清洗法。

以下，对于上述例中分为多个清洗步骤的各清洗工序的作用加以说明，(1)中的硫酸过氧化氢清洗主要是为了除去附着在表面的有机物。另外，上述(5)中氨水过氧化氢清洗主要是为了除去附着在表面的微粒子，上述(9)中的盐酸过氧化氢清洗主要是为了除去附着在表面的金属杂质，而上述(3)、(7)、(11)中的氢氟酸清洗是为了除去表面的自然氧化膜。

上述各清洗工序的主要目的如上所述，但是各清洗溶液往往具有除去主要污染物以外污染物质的能力，例如上述(1)的硫酸过氧化氢溶液除了能除去附着

的有机物之外，还具有强力的除去金属附着物能力，所以在上述举出的清洗方式例子外，也可采用一种清洗溶液来除去多种污染对象物质的方法。

在上述清洗方式中，用清洗剂除去附着物的工序后所实施的用超纯水洗涤处理，目的是为了洗涤残留在晶片表面的清洗剂，对于这种洗涤用水，一般必需使用通过超纯水制造装置制造的超纯水。这是因为在用清洗剂除去附着物的工序后，也就是晶片表面已经是没有附着杂质的清洁状态后，如果污染物质再次附着在晶片表面的话，也就失去清洗的意义。为此，作为除去清洗剂的用水，要使用超纯水，也就是使用能把微粒子、胶体物质、有机物、金属、阴离子、溶解氧等降低到极低浓度的高纯度水。

这种称为超纯水的高纯度纯水，过去是用以下的方法制造的。

也就是，将水源水经过含凝集沉淀装置、砂滤装置、活性炭过滤装置、反渗透膜装置、2 床 3 塔离子交换装置、混合床离子交换装置、精密过滤器等一级纯化处理系统的装置处理后，得出一次去离子水，接着在清洗被清洗物之前，将上述去离子水通过用含二次去离子水处理系统的超纯水制造装置来制造超纯水。

这样的超纯水制造装置，是将一次去离子水贮存在一次去离子水槽中，而后使用紫外线照射装置、混合床式离子交换器、如超滤膜装置和反渗透膜装置的膜处理装置依次进行二次处理，将残留在一次去离子水中的微粒子、胶体物质、有机物、金属、阴离子等尽可能地除去，成为适于清洗被清洗物的超纯水(二次去离子水)。再者，从上述二次去离子水处理系统的膜处理装置渗透的超纯水，一般是从循环管线上使用处分支出一部分而送水，剩余的超纯水沿着循环管线的返回管(返回配管)返回上述的一次去离子水槽，经返回管回到一次去离子水槽的水量，通常是来自膜处理装置送水量的 10～30%。

在现在技术水平中，对于制造亚微粒子设计标准的 LSI 用超纯水制造装置所制造的超纯水，具有以下表 1 所示的水质，如果达到这样的超纯水水质，在超纯水清洗工序中可以完全消除来自超纯水的污染物质附着在晶片表面现象。

表 1

	超纯水水质
电阻率	> 18.0 MΩ.cm
总有机碳	< 10 μgC/L
微粒子数	< 10/cc (粒径 > 0.07mμ)
生菌数	< 10/L
溶解氧	< 10 μgO/L
硅	< 1 μgSiO_2/L 以下
钠	< 0.01 μgNa/L 以下
铁	< 0.01 μgFe/L 以下
铜	< 0.01 μgCu/L 以下
氯离子	< 0.01 μgCl/L 以下
氢离子浓度(pH)	7
氧化还原	+50 mV (对 NHE)

可是，要求更洁净的表面时，上述的以往技术存在着以下的问题。

使用上述的以往技术时，在用清洗剂(清洗液)除去附着物工序中，从被清洗物表面除掉的杂质以溶液或悬浮液存在于被清洗物表面附近。由于该清洗剂具有从表面除去污染物质的能力，所以只要电子元件仍在清洗剂溶液中，则从表面除去的污染物质不会再次附着在表面上。

可是，移到用超纯水洗涤的工序时，由于被清洗物表面附近的清洗剂通过超纯水稀释并排出，因此存在于上述被清洗物表面附近清洗剂中的污染物质的大部分与清洗剂一起被除去，但是不可避免的还有一部分残留在表面附近。而且由于作为洗涤液的超纯水不具有防止污染物质附着在被清洗物表面的能力，所以残留在表面附近的大部分污染物质又再次地附着在被清洗物表面上。

进而，在上述分批式多槽型清洗装置中，将多个晶片堆积放在晶片输送机上，进行用清洗剂除去附着物的工艺，从该清洗槽出来进入超纯水清洗槽，进

而进入用下一种清洗剂的清洗槽，顺此地移送晶片进行洗涤，由于晶片在各清洗槽中浸渍在清洗剂溶液或者超纯水中，所以从晶片表面除去的、又扩散到清洗剂清洗槽的清洗剂中的污染物质随着附着在晶片上或者晶片输送机上的液体一起送到下一段的超纯水清洗槽，而污染槽内的超纯水。此时，由于超纯水不具有防止污染物质附着的能力，所以污染物质再次附着在晶片表面。

例如，上述(5)中的氨水过氧化氢清洗工序中，由于清洗剂溶液中存有从晶片表面除去的微粒子，所以进入一下个工序(6)的超纯水洗涤时，就会发生微粒子再次附着现象。

上述(9)中的盐酸过氧化氢清洗工序中，由于清洗剂溶液中存有从晶片表面除去的金属杂质，所以进入下一个工序(10)的超纯水洗涤时，就会发生金属杂质再次附着现象。

也就是，按照以往的技术存在着如下问题，即在用清洗剂除去附着物工序中从被清洗物表面除去的污染物质，在超纯水洗涤工序中又再次附着在被洗清洗物表面上。并且即使在制造超纯水时降低超纯水中的杂质浓度也不能解决此问题。

另外，除上述问题外，在上述(1)的硫酸过氧化氢清洗后所进行的超纯水洗涤工序中，由于硫酸根离子的粘性高，所以从硅片上除去该离子并非易事，为此以往都是通过使用加温超纯水(80℃以上)来进行洗涤。曾有报导，由于硫酸根离子在晶片表面的残留，在后续工序中易于受到金属及微粒的污染。所以对这种问题也是不能忽视的。可是，使用这种加温超纯水，随之而来的是增加了热能费用。

本发明的目的在于提供一种用于清洗如半导体基板等需极为洁净表面的电子元件的方法和装置，所述的方法和装置设计用来防止在用清洗剂除去附着物的工序中从被清洗物表面除去的污染物质在下一级的洗去清洗剂处理工序中再次附着在被清洗物表面。

本发明的电子元件或其类似物的清洗方法的特征在于用去离子水电解水的阳极水或阴极水进行洗涤处理用清洗液清洗处理过的半导体基板、玻璃基板、

电子元件及制造这些器件的装置的组件。

上述所称的去离子水电解水是指用电解装置电解去离子水、超纯水后而得到的水，电解装置可以是二槽式、三槽式的任何一种，对此没有特殊的限制。例如在一个三槽式装置中，其由配置有阳极电极的阳极室、配有阴极电极的阴极室以及在这些阳极室和阴极室之间，用一对离子交换膜等隔膜分隔开而配置的中间室组成，而这些各室中一边供给去离子水或超纯水，一边从阳极室得到作为阳极水的电解水，或者从阴极室得到作为阴极水的电解水。上述的中间室中最好填充离子交换树脂或离子交换纤维等固体电解质。

作为本发明中清洗对象的被清洗物，可以举出电子元件制造领域中所使用的种种材料、元件等，具体的可以举出硅片，III-V 族半导体晶片等半导体基板、液晶用玻璃基板等基板材料、存贮元件、CPU、传感元件等电子元件成品及半成品，或者制造石英反应管、洗涤槽、晶片输送器等装置用的元件等。

对于洗涤处理的方法没有特别的限制，例如可以采用公知的溢流法洗涤、快速排放洗涤等分批法、喷淋法、单片洗涤法等任何一种方法。

在本发明的用去离子水电解水洗涤除去清洗剂的方法中，优选根据清洗液的种类和用清洗法除去目的物质种类选择使用洗涤处理水。

例如，对于使用硫酸过氧化氢清洗液除去有机物的清洗处理，最好使用去离子水电解水的阳极水或阴极水中的任一种进行洗涤处理。对于使用氨水过氧化氢清洗液除去微粒子的清洗处理，可以用去离子水电解水的阴极水进行洗涤处理。同样，对于使用盐酸过氧化氢清洗液除去附着金属的清洗处理，可用去离子水电解水的阳极水进行洗涤处理，对于使用氢氟酸溶液进行除去氧化膜的清洗处理，可用去离子水电解水的阴极水进行洗涤处理。

此外，代替上述的去离子水电解水的阳极水或阴极水，也可以使用在去离子水中加入电解质进行电解后得到的电解质水溶液的阳极水或阴极水。另外也可以使用在去离子水电解水的阳极水或阴极水中添加酸或碱的水。

通过添加上述的电解质(酸或碱)可以把洗涤水的 pH 及氧化还原电位调节到使游离的杂质不再附着在表面上的最佳值。

添加的这些酸、碱最好是在洗涤处理后，即使干燥被清洗物也难以残留在其表面上的挥发性、低沸点物质。作为酸可举出碳酸或醋酸、甲酸、氯乙酸等有机酸。作为碱可以举出氨水。为了制造电解质水溶液，作为添加酸和碱的方法可举出向供入电解装置阳极室的水中加入微量的酸，向供入阴极室的水中加入微量的碱的方法，或者在三槽式电解装置的中间室中加入酸、碱或盐溶液的方法。通过这些方法从阳极室可以得到酸性的并具有氧化性的阳极水，从阴极室可以得到碱性的具有还原性的阴极水。此外，通过向阳极室添加碱可以得到碱性的并具有氧化性的阳极水，通过向阴极室添加酸可以得到酸性的并具有还原性的阴极水。

添加酸、碱的浓度和量是根据洗涤时对清洗除掉的杂质再次附着在被清洗物的影响程度、干燥后的残留量、对基板的损坏程度等，以及使用的酸、碱的组成、基板的种类而不同，并不是确定的。但一般来说，添加酸时的浓度范围最好使 pH 在 2～6，优选的是 pH 3～5，添加碱时的浓度范围最好使 pH 在 8～12，优选的是 pH 9～11，也可以根据实验选择适当的值。

此外，与以上不同的见解是在用硫酸过氧化氢进行清洗后用去离子水电解水的阳极水或阴极水进行洗涤处理时，过去方法中由于硫酸根离子的粘性高，从硅片上难以除去该离子，因此要用加温超纯水(80℃以上)进行洗涤处理，与此相反，使用这些电解水处理时，可以在常温下极其迅速地除去硫酸过氧化氢，确认了其重要的作用。

本发明的另一个特征在于提供了制造用于上述洗涤处理的去离子水电解水的装置，具体地，本发明的用于清洗电子元件等的装置的特征在于包含：至少具有离子交换装置、膜处理装置、蒸馏装置的一种去离子水制造装置，用清洗液清洗半导体基板、玻璃基板、电子元件及这些的制造装置的部件并接着洗涤处理的清洗装置，和将去离子水制造装置制造的去离子水送到清洗半导体基板等的装置的配管，进一步包括设置在提供作为洗涤用水的去离子水的配管主干的分支上的去离子水电解装置，用于从提供的去离子水生产电解水的阳极水和阴极水。

上述清洗装置中，在提供洗涤水的配管上设置的电解装置可以用作电解质水溶液的电解装置，通过一边向电解装置的供给水中添加电解质，一边进行电解，来制造电解质水溶液的电解水的阳极水和／或阴极水。另外，也可以进一步提供一个向由去离子水电解装置制造并输出的阳极水和／或阴极水中添加酸或碱的装置。

由于这些结构，与使用去离子水电解水时比较，洗涤水的 pH 调节和氧化还原电位的调节更加容易了，更进一步提高洗涤水在洗涤处理时防止污染物质再附着在表面上的能力。

本发明清洗装置中所使用的去离子水制造装置是将水源水通过凝集沉淀处理、砂滤处理、活性碳吸附处理、反渗透膜处理、二床三塔式离子交换处理、混合床离子交换处理、带有精密过滤器的膜处理来制造去离子水的去离子水制造装置，或者是使用凝集沉淀处理、砂滤处理、蒸馏处理等处理装置来制造去离子水的装置。此外，在以硅片等要求极其清洁的表面的被清洗物为对象时，所述装置可以一种特殊的超纯水制造装置为代表，其是将以上制造的去离子水，通过紫外线照射装置、混合床式清洗器、超滤膜装置依次处理，尽可能地除去残留的微粒子、胶体物质、有机物、金属、阴离子等来制造称为超纯水的高纯度水的超纯水制造装置。但是，包括此超纯水制造装置的本发明去离子水制造装置不受构成去离子水制造装置的各阶段处理装置的种类和结构的限制。另外，不仅把去离子水制造装置的最终处理(一般大多用膜处理)得到的去离子水作为洗涤用水，也可以将经离子交换装置、膜处理装置、蒸馏装置的任何一步骤处理的处理水(这也称为去离子水)不通入下一级的去离子水处理装置而分流，通过洗涤水用配管进行送水作为洗涤用水。

本发明的电子元件等的清洗方法及装置具有防止污染物质附着在用清洗剂溶液清洗处理后的被清洗物上的功能，是由于通过去离子水电解水的阳极水或阴极水进行洗涤处理，所以防止了在用清洗液清洗处理中从被清洗物除掉的污染物质在洗涤处理工序中再次附着在被清洗物上，可以有效地除去表面的污染物质。进而，由于原料水是完全不含杂质的超纯水，所以在经去离子水电解水

洗涤的工序后，即使直接进入干燥工序，杂质也不会残留在被清洗物上。

以下将对在各清洗剂清洗工序后最适当的去离子水电解水洗涤处理方案和其作用加以说明。

用除去微粒子清洗剂清洗后，用去离子水电解水的阴极水的洗涤处理

一般浮游在液体中的像硅那样的微粒子在液体是酸性时带正电、液体是碱性时带负电。像硅片类的被清洗物表面大多是带负电。在超纯水中通以直流电流进行电解操作时，在阴极侧得到还原性的并具有碱性的电解水，以其作为洗涤水使用时，浮游在液体中的微粒子带负电。因此，同样带负电的被清洗物表面和浮游粒子互相进行电排斥，可防止微粒子附着在被清洗物表面上。另一方面，在以往的技术中，由于是使用中性的超纯水进行洗涤处理，微粒子带正电，反而附着在表面上。

用除去金属清洗剂清洗后，用去离子水电解水的阳极水进行洗涤处理

一般存在于液体中的金属元素，在酸性氧化条件下易于离子化并可溶。另一方面，固体表面上附着的金属是以盐析或者通过与固体表面的电子交换的原子析出状态存在的，所以液体越是酸性和氧化性，金属越难以附着。向超纯水中通以直流电流进行电解时，在阳极侧得到氧化性的并具有酸性的电解水，以其作为清洗水洗涤时，可以防止这些金属的附着。另一方面，以往的技术，是用中性的超纯水洗涤处理，所以不能防止附着。

用除去有机物的清洗剂清洗后，用去离子水电解水的阳极水或阴极水进行洗涤处理

除去硅片表面的有机物的方法是通过用氧化剂对有机物的氧化分解来进行的，除去的有机物可完全地分解成有机酸或碳酸后溶解在清洗液中，或者有机物只是从被清洗物表面剥离下来，以微粒子状态浮游在清洗液中。因此，对于前者有机物溶解存在于清洗液中的情况，可以使用在超纯水中通入直流电流进行电解操作而得到的氧化性并呈酸性的阳极侧电解水(阳极水)，以其作为洗涤使用时，由于阳极水的氧化分解为可以防止洗涤工序中有机物再次附着在被清洗物表面上。另外，上述后者的有机物浮游存在于清洗液中时，作为洗涤水可

以使用阴极侧得到的电解水(阴极水)，这样通过固体表面和阴极水中微粒子间的电的排斥力，防止洗涤工序中有机物的再附着。

硫酸过氧化氢液清洗后，用去离子水电解水的阳极　　水或阴极水的洗涤处理

____作为除去硅表面上有机物的清洗剂，以往所使用的硫酸过氧化氢清洗液具有很高的除去附着金属能力，所以被广泛用作除去金属的清洗剂。用这种硫酸过氧化氢清洗液除去有机物及金属附着物后，通过在去离子水、超纯水中通入直流电流电解得到的阳极水或阴极水进行处理，可以防止除掉的污染物质再次附着。此外，用硫酸过氧化氢清洗液清洗后，接着用上述阳极水或阴极水洗涤处理时，对于除去残留在被清洗物(例如晶片)上的硫酸根离子比过去用超纯水洗涤处理显示了更为有效的效果。其详细的机理未必是很明确的，但是可以推断，在除去粘性高的硫酸根离子时，由于电解离子的润湿性高而发挥了有效的作用。

用除去氧化膜清洗剂清洗后，用去离子水电解水的阴极水的洗涤处理

液体中，固体表面上自然氧化膜的生长速度取决于作为液体中溶解氧和氧化性物质量指标的氧化还原电位。使用在超纯水中通入直流电流进行电解时在阴极侧得到的还原性并具有碱性的电解水作为洗涤用水时，可以完全抑制洗涤工序中自然氧化膜的生长。

另外，当代替上述去离子水电解水的阳极水或阴极水，使用在去离子水中添加电解质进行电解得到的电解质水溶液的阳极水或阴极水，或者在去离子水电解水的阳极水或阴极水中添加酸或碱的水，使得能调节 p H及氧化还原电位时，则可以将洗涤水调整到能防止游离的杂质不会再次附着的最佳状态。

例如，在超纯水中添加微量的酸将其电解得到的电解质水溶液的阳极水作为洗涤水时，可以降低洗涤水的 pH，升高氧化还原电位，结果是提高金属的溶解度，及提高防止洗涤工序中金属再次附着的能力。使用在去离子水电解水的阳极水中添加酸的洗涤水时，也可以得到同样的效果。

这种在超纯水或者去离子水电解水的阳极水中添加的酸，可以举出碳酸、醋酸、甲酸、氯乙酸等。

同样，使用在超纯水中添加微量的碱电解后得到的电解质水溶液的阴极水作为洗涤水时，升高了洗涤水的 pH，可提高被清洗物表面一微粒子间的电排斥力，结果是提高了防止在用除去微粒子清洗剂清洗后的洗涤工序中微粒子再次附着能力。使用在去离子水电解水的阴极水中添加碱的洗涤水时，也可得到同样的效果。

这种在超纯水或去离子水电解水的阴极水中添加的碱，特别优选的是上述的氨水。

附图的简要说明

图 1 表示本发明第一个实施方案的清洗装置结构框图。

图 2 表示用于图 1 清洗装置的去离子水电解装置的结构框图。

图 3 表示本发明第二个实施方案的清洗装置的结构框图。

图 4 表示本发明第三个实施方案的清洗装置的结构框图。

以下，基于图示的实施例对本发明装置的具体结构作详细说明。

实施例 1

图 1 是表示本发明第一个实施方案的清洗装置结构框图，在图 1 中，符号 202－213 表示构成分批式硅片清洗装置的各清洗槽及洗涤槽，在这些槽中，202 是使用硫酸过氧化氢清洗液的清洗槽、204、208、212 是以氢氟酸溶液作为清洗液的清洗槽、206 是使用氨水过氧化氢清洗液的清洗槽、210 是使用盐酸过氧化氢清洗液的清洗槽，这些清洗槽的各个后段分别设有洗涤槽 203、205、207、209、211、213。

本实施例中，在洗涤槽 203、211 中，供给超纯水电解阳极水 219，在洗涤槽 205、207、209、213 中，供给超纯水电解阴极水 220。

对于上述配置的各槽 202－213，如图中箭头符号所示，将硅片 201 依次移送到这些槽中，顺次地除去有机物－除去微粒子－除去附着金属及通过各清洗工序后段的氢氟酸溶液除去氧化膜的清洗处理，最后，移送到旋转干燥器 214，进行干燥。

本例的特征在于提供超纯水，其是由超纯水制造装置 215 制造的超纯水，

该装置包括将水源水通过凝集沉淀处理装置、反渗透膜处理装置、2 床 3 塔式离子交换处理装置，混合床离子交换处理装置、精密过滤器膜处理装置制造一次去离子水的一次去离子水制造装置和将该一次去离子水再通过紫外线照射装置、混合床式洗涤器、超滤膜装置等制造超纯水的二次去离子水制造装置(两个装置均未示出)，在从该超纯水的循环系统 2151 分支的洗涤水用的送水配管 2152 上，设置三槽式超纯水电解装置 216，将从阳极室 2161 得到的电解阳极水 219 供给到上述洗涤槽 203、211 中，将从阴极室 2162 得到的阴极水 220 供给到上述洗涤槽 205、207、209、213。另外，在供给阳极水 219 及阴极水 220 的配管上分别设置过滤装置 217、218。

如上所述，在超纯水制造装置 215 的循环系统 2151 的使用处分支的洗涤水用配管上设置超纯水电解装置 216，由于到各个洗涤槽的送水配管长度充其量在十几米～几十米以内，超纯水电解装置处理水可迅速到达洗涤槽，所以该结构是优选的，因为在洗涤水运输过程中洗涤水的防止污染物质附着能力几乎不下降。

本例的上述三槽式超纯水电解装置 216，如图 2 所示，设计成具有阳极室 21、阴极室 23 及被在它们之间作为隔膜而配置的固体电解质的离子交换膜 24、24 分割开的中间室 22 的三槽式结构，从向各室供给去离子水的去离子水供给口 30、30、30 供给超纯水。另外，在中间室充填固体电解质离子交换树脂 25。

在阳极室 21 配置的阳电极 26 和在阴极室 23 配置的阴电极 27 之间，通过外加直流电电解超纯水，生成的阳极水 219 从阳极水出口 31 通过过滤器 217 供给到上述各洗涤槽中。另外，生成的阴极水 220 从阴极水出口 33 通过过滤器 218，供给到上述各洗涤槽中。32 表示中间室水的出口，28 表示电解槽的框体，29 表示直流电源。

通过这样的结构，如图 2 所示的超纯水电解装置在电解几乎不含电解质的超纯水时，在阳电极 26 和阴电极 27 间的固体电解质离子交换膜 24、24 及离子交换树脂 25 成为电极间的电子交换载体，从而使得在低电压下可以进行超纯水的电解。另外，通过设置中间室 22，还有可防止阳极室 21 和阴极室 23 之间的

液体混合的优点。

在将图 2 所示的超纯水电解装置与图 1 所示可以制造上述表 1 所示水质超纯水的超纯水制造装置 215 连接的清洗装置中，制造超纯水电解水的阳极水及阴极水的电解条件如以下所示。进行上述工序(5)的氨水过氧化氢清洗的硅片的洗涤处理，测定附着微粒子数，另外，进行上述工序(7)的氢氟酸清洗的硅片的洗涤处理，测定自然氧化膜厚，其结果表示在表 2 中。附着粒子数是通过激光微粒计数器进行测定，自然氧化膜厚是通过 XPS(X 光光电子分光装置)进行测定。另外，清洗条件及洗涤条件如表 2 的下方所示。

电解条件

三槽式电解槽的阳极 / 阴极间电压 20V

电解电流密度是 4.6A/dm^2。

洗涤条件

使用可以使超纯水电解水溢流洗涤的洗涤槽，在该槽内，使硅片静置，用洗涤水以线速度 5m/h 进行 10 分钟的洗涤处理。

另外，为了比较，测定用未经电解的超纯水对同一硅片进行洗涤处理后的附着微粒子数及自然氧化膜厚，同样地表示在表 2 中。

表 2　洗涤后硅片表面自然氧化膜厚、附着粒子数

	洗涤水	
	传统超纯水 (未电解)	去离子水电解阴极水 (工序(6)和(8)中使用超纯水电解阴极水)
平均氧化膜厚(nm)	0.27	<0.1
平均附着粒子数 (粒径>0.1μm) (个/晶片)	12	2

(5)氨水过氧化氢清洗 10 分钟

(氨水：过氧化氢溶液：超纯水＝0. 05：1：5(体积比))

(6)用去离子水电解阴极水或超纯水洗涤 10 分钟

(7)氢氟酸清洗(氢氟酸 0.5%)1 分钟

(8)用去离子水电解阴极水或超纯水洗涤 10 分钟

同样地，对上述工序(9)的盐酸过氧化氢清洗的硅片进行洗涤处理，测定附着金属(铜)浓度。另外，对上述工序(11)的氢氟酸清洗的硅片进行洗涤处理，测定附着金属(铜)浓度，其结果如下述表 3 所示。清洗条件及洗涤条件如表 3 的下面所示。附着金属(铜)的测定是通过 TREX(全反射荧光 X 射线分析装置)进行的，洗涤处理与上述相同。

表 3

	洗涤用水	
	传统的超纯水(未电解)	去离子水电解阴极水(工序(10),(12) 使用超纯水电解阳极水)
铜浓度(原子/cm^2)	5.5×10^{10}	$<1\times10^{10}$

(9)盐酸过氧化氢清洗 10 分钟

(盐酸：过氧化氢溶液：超纯水＝1：1：6(体积比))

(10)用去离子水电解阳极水或超纯水洗涤 10 分钟

(11)氢氟酸清洗(氢氟酸 0.5%)1 分钟

(12)用去离子水电解阳极水或超纯水洗涤 10 分钟

另外，进行以上洗涤处理时的各个洗涤槽内的水质如下述表 4 及表 5 所示。

表 4 洗涤工序中的超纯水洗涤槽内的水质(氨水过氧化氢清洗后的常温洗涤水(工序 6))

	洗涤用水	
	传统的超纯水(未电解)	本发明的超纯水制造装置(工序(6),(8),(12)使用超纯水电解阴极水)
总有机碳 μgC/l	0.5	0.5
微粒子数 个/cc (粒径 0.07μm 以上)	120-140	120-140
生菌数 个/l	1	1

溶解氧μgO/l	40	2 以下
硅μgSiO_2 /l	0.2 以下	0.2 以下
钠μgNa/l	0.003 以下	0.003 以下
铜 μgCu/l	0.005 以下	0.005 以下
氢离子浓度(pH)	6.5	8.1
氧化还原电位(对 NHE)	+380	-600

表 5 超纯水洗涤工序中超纯水洗涤槽内的水质

(盐酸过氧化氢洗净后的常温洗涤水(工序 10))

	洗涤用水	
	传统的超纯水 (无电解)	本发明的超纯水制造装置(工序 (2),(10) 使用超纯水电解阴极水)
总有机碳μgC/l	0.5	0.5
微粒子数个/cc (粒径 0.07μm 以上)	1-2	1-2
生菌数 个/l	2	0
溶解氧μgO/l	40	3000
硅μgSiO_2/l	0.2 以下	0.2 以下
钠μgNa/l	0.003 以下	0.003 以下
铜 μgCu/l	0.005 以下	0.005 以下
氢离子浓度 (pH)	6.5	3.8
氧化还原电位(对 NHE)	+380	+720

表 2 结果显示，氢氟酸清洗后的洗涤用水若使用超纯水电解阴极水，则硅表面的平均氧化膜变薄。这表明，以除去自然氧化膜为目的的氢氟酸清洗后的洗涤由于使用还原性的阴极水，抑制了洗涤中的自然氧化膜的生长。

另外，氨水过氧化氢清洗后的洗涤用水，若使用超纯水电解阴极水，则硅表面的附着微粒子数减少。这表明，以除去微粒子为目的的氨水过氧化氢清洗后的洗涤使用的碱性、还原性阴极水，在洗涤中通过溶液中微粒子和硅表面的电排斥，防止了微粒子附着。

另外，本例在清洗半导体时，使用的是可以使电解超纯水溢流洗涤的洗涤槽，当然也可使用将超纯水降洒在半导体表面的洗涤用水喷淋槽。另外，在洗涤槽或洗涤用水喷淋槽内使用电解水洗涤半导体时，也可结合使用机械摇动半导体的方法或机械旋转的方法代替在洗涤槽内静置半导体的方法。

实施例 2

本例中采用如图 3 所示的清洗装置，该装置在硅片用分批式清洗槽 302 的后段配置洗涤槽 303，将硅片 301 依次通过清洗槽 302、洗涤槽 303 进行洗涤后，将晶片移送到进行干燥的旋转干燥器 310。

本例的装置与实施例 1 的装置相似，在超纯水制造装置 304 的循环系统 311 的使用处分支设置的洗涤水送水用配管 312 上设有电解质水溶液的电解装置 305。另外，该电解质水溶液电解装置 305 再将配管 312 进一步分支，设置供给阴极室 3051 超纯水的供给管 313，在该供给管 313 上增设添加氨水的设施。通过该电解质水溶液电解装置 305 得到的电解质水溶液的阴极水 306 通过过滤器 309 后，作为上述洗涤槽 303 的洗涤水的供给水。

向上述供给管 313 中添加氨水的设施，在本例中是通过氨水贮槽 308 及加料泵 307，向供给管 313 的超纯水中注入氨水，从而产生氨浓度为 4ppm的阴极室供给水。

本例中的电解质水溶液电解装置 305 的结构与图 2 说明的三槽式电解槽相同，由于向阴极室供含 4ppm 氨水，所以在直流通电下电解，生成了含稀氨水的阴极电解质溶液。

另外，为进行比较试验，在超纯水制造装置的循环系统 311 直接设置将超纯水供给洗涤槽 303 的配管 314。

安装图 3 所示具有以上的电解质水溶液电解装置 305 的清洗装置，制造电

解质水溶液的阴极水并用于洗涤。预先用ＰＳＬ(聚苯乙烯乳胶)微粒子污染并用氨水过氧化氢清洗液(氨水：过氧化氢溶液：超纯水＝0.05：1：5(体积比))清洗 10 分钟的硅片 301，在与实施例 1 相同的条件下进行洗涤处理后，测定附着微粒子数，其结果表示在表 6 中。电解条件为，阳极／阴极间电压是 9V，电解电流密度是 4.6A/dm^2。

另外，同样地，除了作为阴极室供给水是供给超纯水来代替 4ppm 氨水之外，进行完全相同的洗涤处理，测定附着微粒子数，其结果表示在表 6 中。此时的电解条件与实施例 1 相同。

另外，为了进行比较，从配管 314 将未经电解的超纯水供给到洗涤槽 303 中，在相同条件下进行洗涤处理，测定附着微粒子数。其结果同样地表示在下述表 6 中。

表 6

	洗涤前	洗涤用水		
		传统的超纯水	超纯水电解阴极水	稀氨水电解阴极水
＞0.1μm 的平均附着粒粒子数(个/晶片)	>9999	115	13	5

表 6 的结果表明，进行氨水过氧化氢清洗后，在用通过超纯水电解处理的阴极水进行洗涤处理时，及用电解处理 4ppm 氨水的阴极水进行洗涤处理时，与以往通过超纯水进行洗涤处理相比较，可确定大幅度地减少附着微粒子数。另外，用电解处理 4ppm 氨水的阴极水进行洗涤处理时，与通过超纯水电解水的阴极水进行洗涤处理相比较，确认附着粒子数更少。这表明，向在阴极室供给水中添加氨水而使阴极水的 pH 升高，从而使溶液中微粒子和硅表面的电排斥力增加，防止微粒子再附着的能力提高。

实施例 3

如图 4 所示，本例采用的是在硅片用分批式清洗槽 402 的后段配置洗涤槽

403，将硅片 401 依次通过清洗槽 402、洗涤槽 403 进行清洗后，将该晶片移送到进行干燥的旋转干燥器 410 的清洗装置。

本例的装置的特征是在与实施例 1 相同的超纯水制造装置 404 的循环系统 411 的使用处分支的洗涤水送水用配管 412 上设置超纯水电解装置 405。通过该超纯水电解装置 405 得到的阴极水 406，通过过滤器 409 后，或阳极水 407 通过过滤器 408 后，作为洗涤水，供水到上述洗涤槽 403 中。

本例中的电解质水溶液(超纯水)电解装置 405，其结构与图 2 表示的三槽式电解槽相同。

另外，为了进行比较试验，在超纯水制造装置的循环系统 411 设置直接将超纯水供给洗涤槽 403 的配管 414。所述的清洗装置还进一步配有从循环系统 411 分支的另一配管 415 用于提供由加热器 413 加温至 80℃的加温超纯水。

装配图 4 所示的具有以上的超纯水电解装置 405 的清洗装置，在与实施例 1 相同电解条件下制造超纯水电解水的阳极水和阴极水用作洗涤水，用硫酸过氧化氢清洗液(硫酸：过氧化氢溶液＝4：1(体积比))清洗硅片 401　10 分钟后，用与实施例 1 相同的条件进行洗涤处理，测定残留在晶片上的硫酸根离子量，其结果表示在表 7 中。

通过热水萃取离子色谱法测定硫酸根离子，同时也测定铜浓度，测定方法与实施例 1 相同。

为了进行比较，从配管 414 将未经电解的超纯水供给到洗涤槽 403 中，另外，从配管 415 将 80℃的加温超纯水供给到洗涤槽 403 中，在相同条件下进行洗涤处理，测定残留硫酸根离子量及铜浓度。其测定结果如下述表 7 所示。

另外，用于洗涤的阳极水、阴极水及未经电解的超纯水的温度是 25℃。

表 7　硫酸过氧化氢清洗液洗涤处理后的残留离子浓度

	洗涤用水			
	传统的超纯水(25℃)	加温超纯水(80℃)	超纯水电解阳极水(25℃)	超纯水电解阴极水(25℃)

残留在硅片上的硫酸离子量(离子浓度原子/cm^2)	1×10^{13}	9×10^{11}	7×10^{11}	9×10^{11}
铜浓度(原子/cm^2)	7.0×10^{10}	5.5×10^{10}	1×10^{10} 以下	4.5×10^{10}

表 7 的结果表明，进行硫酸过氧化氢清洗后，用经超纯水电解处理的阳极水或阴极水进行洗涤处理时，及用加温超纯水进行洗涤处理时，与通过传统的超纯水进行洗涤处理相比较，可确认残留硫酸根离子量大幅度地减少。特别是用阳极水进行洗涤处理时比通过加温超纯水进行洗涤处理除去硫酸根离子的效果更好。

另外，在所测的洗涤处理中，由于用酸性氧化性防止金属附着效果高的阳极水洗涤处理，显示了最低的铜浓度。另外，通过加温超纯水及阴极水进行洗涤处理时，与以往的超纯水进行洗涤处理相比较，也显示出相当低浓度的铜浓度，这也可认为与除去硫酸根离子的能力也相关。

若考虑加温超纯水的升温所需的运行成本及金属附着量，在工业规模装置中，对于硫酸过氧化氢清洗后的洗涤处理，认为最好使用阳极水。

若按照本发明的用去离子水电解水、去离子水中添加电解质的电解质水溶液电解水、去离子水电解水中添加酸或碱的水进行洗涤处理的清洗方法，对于特别是象半导体基板那样需极其洁净表面的电子元件的清洗时，可以使得在用清洗剂除去附着物工序中从被清洗物表面除去的污染物质，不会在下一个工序中再次附着在电子元件表面，从而能有效地进行洗涤处理。

因此，与以往的用清洗剂清洗后的超纯水洗涤处理的清洗方法相比较，本发明的清洗方法可以达到更高洁净表面的效果。

另外，由于本发明的方法也可防止进入洗涤槽的来自清洗剂的污染物质的附着，所以除了具有清洗剂的寿命长、更换次数少的经济效果之外，还可得到有效地利用资源的效果。

进而，本发明的清洗装置，即在从去离子水(高纯水)制造装置的配管主干分支出作为洗涤水供水配管上设置去离子水(超纯水)电解装置的清洗装置，可以

有效地使用上述去离子水电解水等进行清洗，特别是在从超纯水制造装置的循环系统的使用处分支的下游设置去离子水电解装置等时，可以达到从该电解装置制造的阳极水、阴极水到洗涤槽的供水延伸距离短、不减退所制造的阳极水、阴极水的防止污染物质再附着作用的效果。

说 明 书 附 图

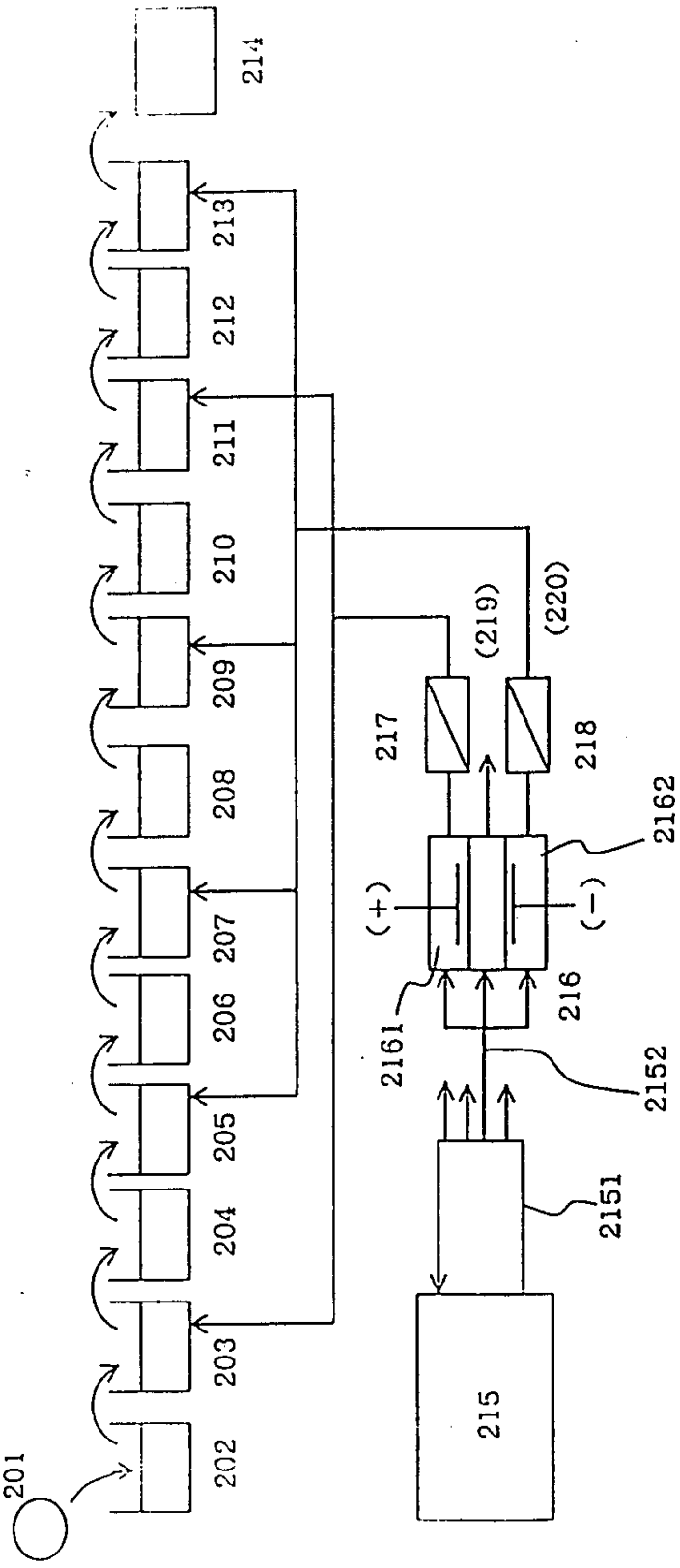

214
213
212
211
210
209
208
207
206
205
204
203
202
201
(219)
(220)
217
218
2162
(+)
(−)
2161
216
2152
2151
215

图1

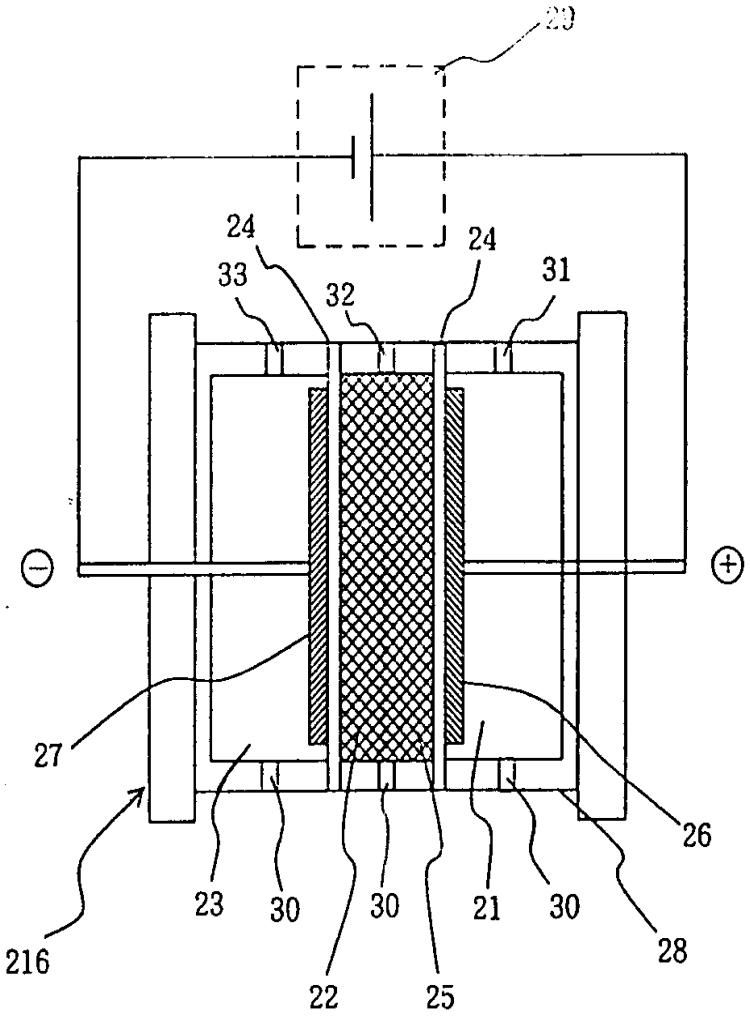


图 2

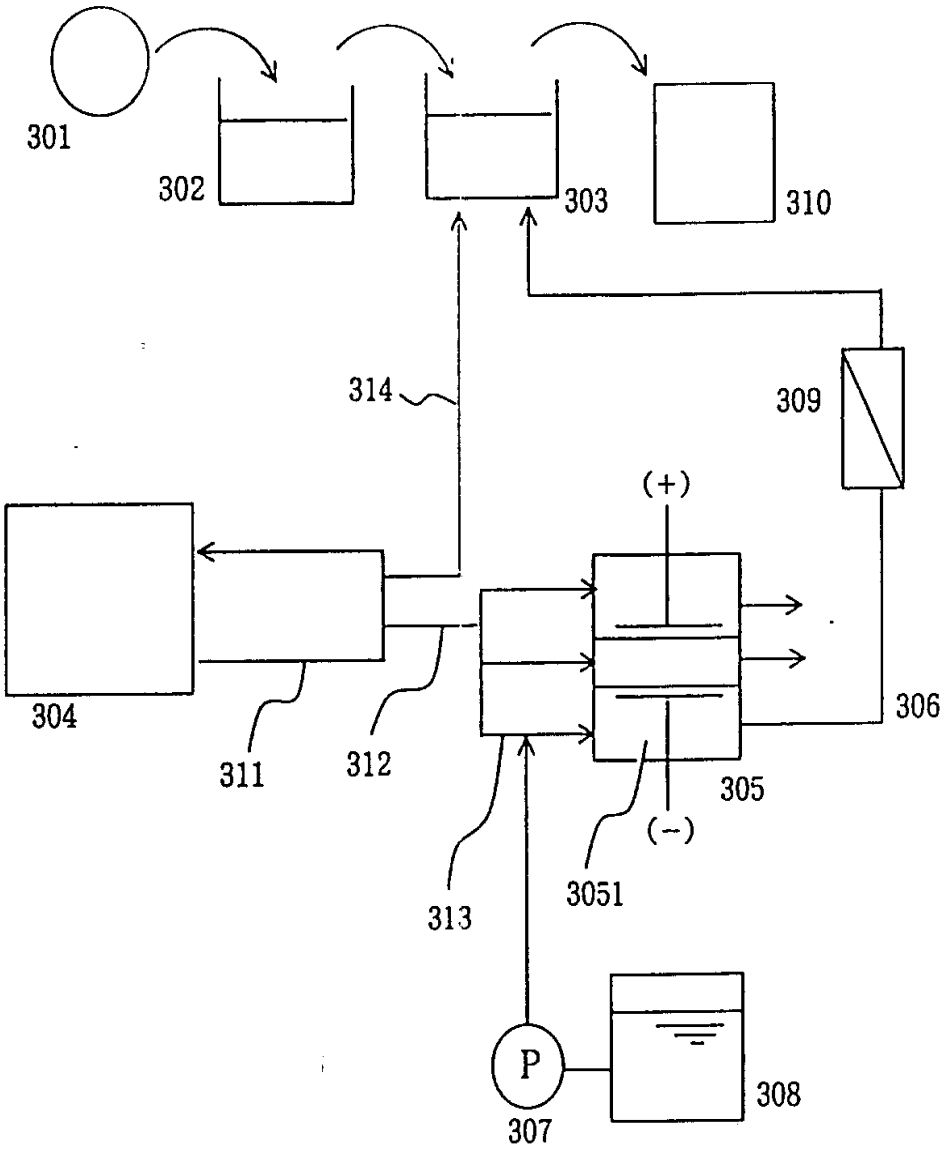


图 3

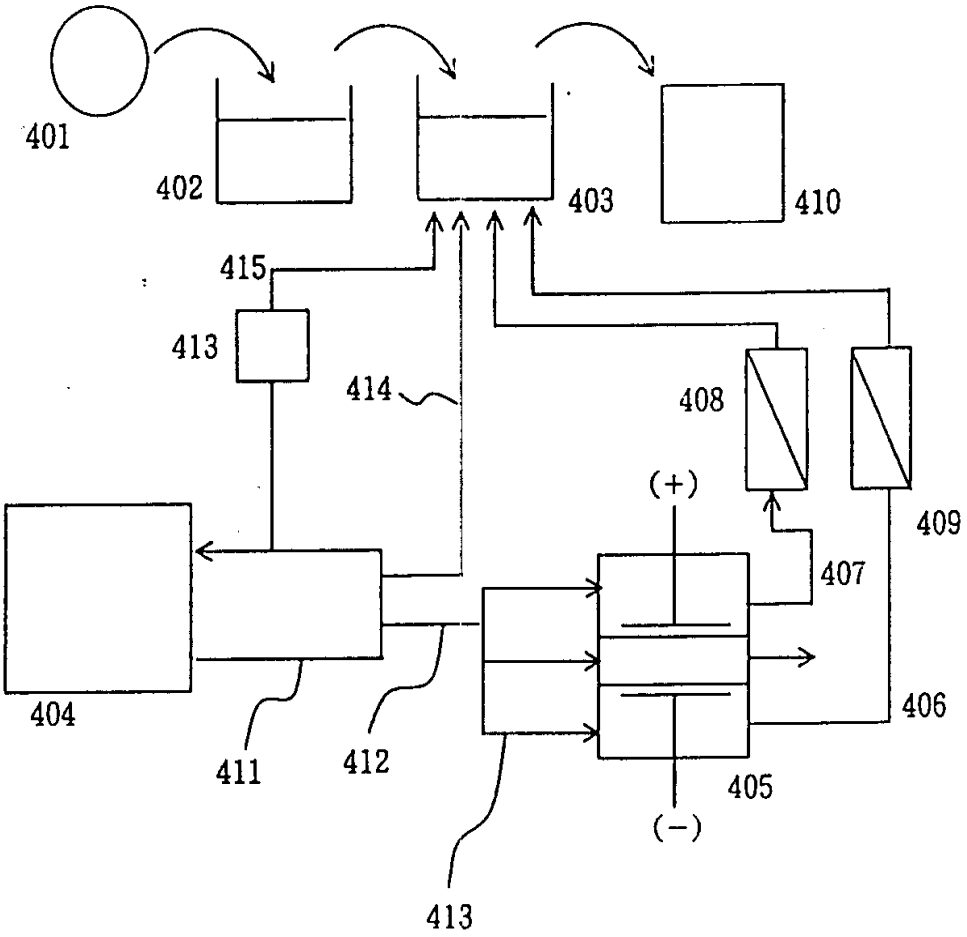


图 4