(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C25B 9/00

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0223695
(24) 등록일자 1999년07월12일

(21) 출원번호 10-1995-0039268
(65) 공개번호 특1996-0014415
(22) 출원일자 1995년10월28일
(43) 공개일자 1996년05월22일
(30) 우선권주장 94-265811 1994년10월28일 일본(JP)

(73) 특허권자 닛본 덴기 가부시끼가이샤 가네꼬 히사시
일본국 도꾜도 미나도꾸 시바 5쪼메 7방 1고오르가노 코포레이션 마에다 히로카쓰
일본국 도쿄도 고토구 신스나 1초메 2반 8고
(72) 발명자 아오키히데미츠
일본국도쿄도미나토쿠시바5초메7-1닛폰덴키가부시키가이샤내
나카모리마사하루
일본국도쿄도미나토쿠시바5초메7-1닛폰덴키가부시키가이샤내
야마나카고우지
일본국사이타마켄도타시가와기시1초메4-9오루가노가부시키가이샤종합연구소내
이마오카다카시
일본국사이타마켄도타시가와기시1초메4-9오루가노가부시키가이샤종합연구소내
후타츠키다카시
일본국사이타마켄도타시가와기시1초메4-9오루가노가부시키가이샤종합연구소내
야마시타유키나리
일본국사이타마켄도타시가와기시1초메4-9오루가노가부시키가이샤종합연구소내
(74) 대리인 김명신

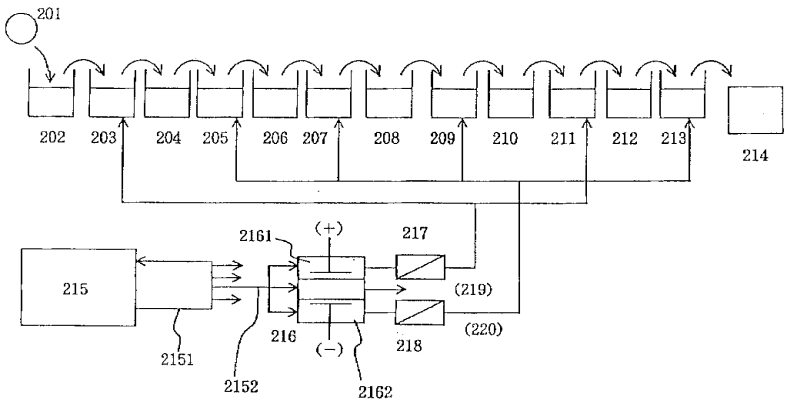
심사관 : 김봉기

(54) 반도체기판,유리기판,전자부품및 이들의 제조장치부품의 세정방법및장치

요약

본 발명은 예를들어 반도체 기판과 같은 극히 청정한 표면을 얻는 것이 요구되는 전자부품 등의 피세정물의 세정방법 및 세정장치에 관한 것이다. 약품에 의한 부착물 제거공정에서 표면에서 제거된 오염물질이 다음 공정의 헹굼처리공정에서 반도체 기판면에 재부착하지 않는 신규인 세정방법을 제공하고 세정액으로 세정처리한 반도체기판을 초순수전해수의 양극수 또는 음극수에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 한다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품의 세정방법 및 장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예 1의 세정장치의 구성개요를 나타낸 흐름도,

제2도는 제1도의 세정장치에 사용되는 초순수 전해장치의 구성개요를 나타낸 도면,

제3도는 본 발명의 실시예 2의 세정장치의 구성개요를 나타낸 흐름도,

제4도는 본 발명의 실시예 3의 세정장치의 구성개요를 나타낸 흐름도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

21 : 양극실 22 : 중간실

23 : 음극실 24 : 이온교환격막

25 : 이온교환수지 26 : 양극

27 : 음극 201 : 실리콘 웨이퍼

202, 204, 206, 208, 210, 212 : 세정조

203, 205, 207, 209, 211, 213 : 헹굼조

214 : 스핀건조기 215 : 초순수 제조장치

216 : 초순수 전해장치 219 : 초순수 전해 양극수

220 : 초순수 전해 음극수

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 예를들어 반도체 기판과 같은 극히 청결한 표면을 얻는 것이 요구되는 전자부품 등의 피세정물의 세정방법 및 세정장치에 관한 것이다.

극히 청결한 표면이 요구되는 전자부품 등의 피세정물의 세정에 대해 LSI제조에 사용되는 실리콘웨이퍼의 세정을 예를 들어 아래에 설명한다.

LSI제조 과정에 있어서는 실리콘웨이퍼상에 예를들면 SiO_2라는 절연막을 형성하여 절연막에 소정 패턴인 절연막 제거를 실시해서 절연막아래의 금속 실리콘을 노출시킨 후 세정하고, 목적에 따라 p-형 또는 n-형의 원소를 도입해서 예를들면 A1등의 금속배선을 매립하는 공정을 반복해서 소자를 형성한다.

p-형 또는 n-형의 원소를 도입시 또는 금속배선을 매립하는 공정에 있어서 노출된 금속실리콘 표면에는 예를들면 미립자 등의 이물질, 금속, 유기물, 자연산화막 등의 불순물이 부착되어 금속 실리콘의 배선불량, 접촉저항의 증대라는 소자특성의 불량이 발생한다.

따라서 LSI 제조과정에 있어서, 표면세정공정은 고성능인 소자를 제조하기 위해 상당히 중요한 공정이고, 웨이퍼 표면의 부착불순물은 가능한한 제거할 필요가 있다.

종래 반도체웨이퍼의 세정은 예를들면 이하의 기술을 사용해서 실시되고 있다. 즉, 황산-과산화수소수 혼합용액, 염산-과산화수소수 혼합용액, 암모니아-과산화수소수 혼합용액, 불산용액, 불화 암모늄용액 등의 용액 및 초순수(超純水)를 조합해서 사용하고 반도체 표면의 원자레벨에서의 평탄성을 손상시키지 않고 반도체표면에 부착되어 있는 유기물, 미립자, 금속, 자연산화막을 제거하는 공정, 예를들면 하기에 한 예로 나타낸 공정에 의해 실시된다.

(1) 황산-과산화수소세정

(황산 : 과산화수소수 = 4 : 1, 체적비) 10분

(2) 초순수세정 10분

(3) 불산세정 (불산 0.5%) 1분

(4) 초순수세정 10분

(5) 암모니아-과산화수소세정

(암모니아수 : 과산화수소수 : 초순수=0.05 : 1 : 5, 체적비) 10분

(6) 초순수세정 10분

(7) 불산세정(불산 0.5%) 1분

(8) 초순수세정 10분

(9) 염산-과산화수소세정

(염산 : 과산화수소수 : 초순수 = 1 : 1 : 6, 체적비) 10분

(10) 초순수세정 10분

(11) 불산세정(불산 0.5%) 1분

(12) 초순수세정 10분

(13) 스핀건조 또는 IPA증기건조

또한 상기한 초순수라는 것은 일반적으로는 1차 순수처리계에 이어 2차 순수처리계를 설치한 순수 제조장치에 의해 제조되는 고순도인 물(2차 순수)을 말하지만 반드시 처리절차에 의해 정의되는 것이 아니고 본 발명의 목적으로 하는 반도체기판과 같은 극히 청정한 표면을 얻는 것이 요구되는 전자부품 등의 세정용 물로서 적당한 용수(고순도인 물)이면 충분하다.

이상과 같은 반도체웨이퍼의 세정을 위해서 그 표면에 세정약품이나 초순수를 접촉시키는 방법으로서는 일반적으로 일괄처리(batch) 세정법이라 부르는 약품(또는 초순수)을 저장한 세정조에 복수의 웨이퍼를 정리해서 침지시키는 방법이 널리 이용되고 있지만 세정중의 약품의 오염방지를 위해 세정조내의 약품을 순환 여과시키거나 헹굼(린스)방식으로서는 초순수에 의한 헹굼시에 세정조 바닥부에서 초순수를 공급해서 세정조 상부까지 가득채우는 오버플로우린스, 또는 웨이퍼전면이 초순수에 침지할 때까지 초순수를 저장해서 한번에 세정조 바닥부에서 배수하는 퀵덤프(QUICK DUMP)린스 등의 연구도 이루어지고 있다. 또한 최근에는 일괄처리 세정법 이외에 웨이퍼표면에 약품이나 초순수를 샤워형상으로 가하는 방법과, 웨이퍼를 고속회전시켜 그 중앙에 약품이나 초순수를 가해 세정하는 방법 등의 소위 단일웨이퍼 처리(single wafer processing ; 웨이퍼를 한장씩 처리하는 방식) 세정법도 채용되고 있다.

여기서 상기한 바와 같은 일례적으로 설명한 세정의 복수단계로 나누어져 있는 각 세정공정의 역할을 설명하면, (1)의 황산-과산화수소세정은 주로 표면의 부착물의 제거를 실시하기 위한 것이다. 또한 상기 (5)의 암모니아-과산화수소세정은 주로 표면의 부착미립자의 제거를 실시하기 위한 것이며, 상기 (9)의 염산-과산화수소 세정은 주로 표면의 부착금속불순물의 제거를 실시하기 위한 것이며, 상기 (3), (7), (11)의 불산세정은 표면의 자연산화막을 제거하기 위한 것이다.

또한 상기한 각 세정공정의 주목적은 상기한 바와 같지만 각 세정용액에는 주목적 이외의 오염물질 제거능력이 있는 경우가 많고, 예를들면 상기 (1)의 황산-과산화수소용액은 부착유기물의 제거이외에 강력한 금속부착물 제거능력을 가지고 있기 때문에 상기한 일례적 세정방법이외에 하나의 세정액에 복수의 오염대상물질의 제거를 실시하도록 한 방법도 실시되고 있다.

그런데 상기한 세정방식에서의 약품에 의한 부착물질 제거공정후에 실시되고 있는 초순수에 의한 헹굼처리는 웨이퍼표면에 잔류하는 약품의 헹굼(린스)을 실시하기 위한 것으로, 이 린스용수에는 초순수 제조장치에 의해 제조된 초순수를 헹굼수로서 사용하는 것이 보통이다. 이것은 약품에 의한 부착물 제거공정후, 즉 웨이퍼표면이 모든 부착불순물이 없는 청결한 상태가 된 후 오염물질이 다시 웨이퍼표면에 부착하거나 하는 일이 있어서는 세정의 의의가 없기 때문이다. 이 때문에 약품제거를 위한 린스용수로서는 고순도인 초순수, 즉 미립자, 콜로이달물질, 유기물, 금속, 음이온, 용존산소 등을 최저의 농도까지 제거한 고순도의 물이 사용되고 있다.

그리고 이러한 초순수라 불리는 고순도인 초순수는 종래 다음과 같은 방법으로 제조되고 있다.

즉, 원수를 응집침전장치, 모래여과장치, 활성탄 여과장치, 역침투막장치, 2상3탑 이온교환장치, 혼상식 이온교환장치, 정밀필터 등의 1차 순수처리계의 장치로 처리해서 1차 순수를 얻고, 다음으로 피세정물의 세정을 실시하는 코스포인트의 직전에 상기 순수를 다시 2차 순수처리계로 처리하는 초순수 제조장치에 의해 제조되고 있다.

이와같은 초순수 제조장치는 가령 1차 순수를 1차 순수조에 저장하고 자외선 조사장치, 혼상식 폴리셔(polisher), 한외 여과막장치나 역침투막 장치와 같은 막처리장치를 사용해서 차례로 2차처리하고 상기 1차 순수중에 잔류하는 미립자, 콜로이달물질, 유기물, 금속, 음이온 등을 가급적 제거해서 피세정물의 세정에 적합한 초순수(2차 순수)로 하는 것이다. 또한 상기 2차 순수처리계의 막처리장치의 투과수인 초순수는 일반적으로는 순환라인의 도중에서 코스포인트로 분기해서 보내지고 잔여의 초순수는 이 순환라인의 리턴배관(되돌림 배관)을 통해 상기 1차 순수조로 돌아가도록 구성하는 것이 보통이고 리턴배관을 통해 1차 순수조로 돌아가는 수량은 통상 막처리장치로부터의 송수량의 10~30%정도인 경우가 많다.

현재 수준의 기술에 있어서는 서브미크른디자인룰의 LSI제조용의 일반적인 초순수 제조장치에서 제조되는 초순수는 예를들면 이하의 표1에 나타낸 수질을 가지고 있고 이러한 초순수 수질이 달성되면 초순수 세정공정중에서 초순수에 기인하는 오염물질이 표면에 부착되는 일이 없어지게 된다.

[표 1]

초순수 수질

전기저항율	18.0MΩ · cm 이상
모든 유기탄소	10μgC/ℓ 이하
미립자수	10 개/cc 이하 (입자직경 0.07mμ이상)
생균수	10 개/ℓ 이하
용존산소	10μgO/ℓ 이하
실리카	1μgSiO2/ℓ 이하
나트륨	0.01μgNa/ℓ이하
철	0.01μgFe/ℓ 이하
동	0.01μgCu/ℓ 이하
염화물이온	0.01μgCl/ℓ 이하
수소이온농도(PH)	7
산화환원전위	+ 50mV(대 NHE)

그러나 보다 청결한 표면이 요구되는 경우에는 상기 종래기술에서는 다음과 같은 문제가 있다.

즉, 상기 종래기술에 의한 경우, 약품(약액)에 의한 부착물 제거공정중에 피세정물 표면에서 제거된 오염물질은 그대로 피세정물 표면접근에 용해 또는 부유된 상태로 존재한다. 단 상기 세정약품은 오염물질을 표면에서 제거하는 능력을 가지기 때문에 한번 표면에서 제거된 오염물질이 상기 용액중에서 다시 표면에 부착하는 일이 없다.

그러나 초순수에 의한 세정(린스)공정으로 실행하면 피세정물표면 근방의 세정약품은 초순수에 의해 희석 제거되고 따라서 상기 피세정물 표면근방의 약품중에 존재하는 오염물질의 대부분은 약품과 함께 제거되지만 일부는 표면근방에 잔류하는 것을 피할 수 있다. 그리고 이 헹굼(린스)액인 초순수는 오염물질이 피세정물 표면에 부착하는 것을 방지하는 능력을 가지지 않기 때문에 표면근방에 잔류한 오염물질의 대부분이 다시 피세정물 표면에 부착해 버리는 현상을 방지할 수 없다.

또한 상기한 일괄처리식 다중용기형 세정장치에서는 여러장의 웨이퍼를 웨이퍼캐리어 등으로 적재하고 약품에 의한 부착물 제거공정을 실시하는 세정조로부터 초순수 세정조로, 또는 다음의 약품에 의한 세정조로 차례로 웨이퍼를 이송해서 세정을 실시하고 있고, 웨이퍼가 각 세정조에서 약액 또는 초순수에 침지되기 때문에 예를들면 웨이퍼표면에서 제거되어 약품세정조의 약품중에 확산되고 있는 오염물질은 웨이퍼 또는 웨이퍼캐리어에 부착한 액체와 함께 다음의 초순수 세정조로 운반되고 세정조내의 초순수를 오염시킨다. 이 경우도 초순수에는 오염물질 부착 방지능력이 없기 때문에 오염물질은 웨이퍼표면에 다시 부착해 버린다.

예를들면 상기 (5)의 암모니아-과산화수소 세정공정에서는 약품중에 웨이퍼표면에서 제거된 미립자가 존재하기 때문에 다음 공정인 (6)의 초순수 세정시에 미립자의 재부착이 일어날 우려가 있다.

또한 상기 (9)의 염산-과산화수소 세정공정에서는 약품중에 웨이퍼표면에서 제거된 금속불순물이 존재하기 때문에 다음 공정인 (10)의 초순수 세정시에 금속불순물의 재부착이 일어날 우려가 있다.

즉, 종래기술에 의하면 약품에 의한 부착물 제거공정에서 피세정물 표면에서 제거된 오염물질이 초순수 세정공정중에 피세정물 표면에 다시 부착해 버리는 문제가 있다. 이 문제는 초순수 제조시에 초순수중의 불순물 농도를 아무리 저감해도 해결불가능하다.

또한 이상의 것과는 별도로 상기한 (1)의 황산-과산화수소 세정후에 실시되는 초순수 세정공정에서는 황산이온의 점성이 높기 때문에 실리콘웨이퍼상에서의 상기 이온의 제거가 간단하지 않고 이 때문에 따뜻한 초순수(80℃이상)에 의한 헹굼등의 연구가 진행되고 있다. 이것은 황산이온의 웨이퍼표면으로의 잔류는 후공정에 있어서 금속 및 미립자에 의한 오염을 받기 쉽게 된다고 보고되고 있기 때문에 반드시 무시할 수 없다. 그러나 이러한 따뜻한 초순수를 사용하는 것은 열에너지의 부담을 증대하는 데에 관계가 있다.

본 발명은 예를들면 반도체 기판과 같은 극히 청결한 표면을 얻는 것이 요구되는 전자부품 등의 피세정물을 세정할 때에 약품에 의한 부착물 제거공정에서 피세정물표면에서 제거된 오염물질이 다음공정인 약품 헹굼 처리공정에서 피세정물 표면에 다시 부착하는 일이 없이 전자부품 등의 세정방법 및 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 전자부품 등의 세정방법의 특징은 세정액으로 세정처리한 반도체 기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치 부품 등의 피세정물을 순수전해수의 양극수(陽極水) 또는 음극수(陰極水)에 의해 헹굼처리하는데 있다.

상기한 순수전해수라는 것은 순수, 초순수를 전해장치에 의해 전해처리한 물을 말한다. 전해장치는 2중 용기식, 3중 용기식중 어느것이라도 좋으며, 특히 한정 되는 것은 아니지만 예를들면 양극을 설치한 양극실과, 음극을 설치한 음극실과, 이들의 양극실과 음극실의 사이에 한쌍의 이온교환막 등의 격막에 의해 구분해서 설치된 중간실과의 3실로 장치본체를 구성하고 이들의 각 실에 순수 또는 초순수를 공급하면서 양극실로부터 양극수로서의 전해수를 얻고, 또한 음극실에서 음극수로서의 전해수를 얻는 3중 용기식의 장치를 예시할 수 있다. 상기 중간실에는 이온교환수지 또는 이온교환섬유 등의 고체전해질을 충진하는

것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 세정의 대상이 되는 피세정물로서는 전자부품 제조분야 등에 있어서 사용되는 여러가지의 재료, 부품 등을 들 수 있으며, 구체적으로는 예를들면 실리콘웨이퍼, III-V족 반도체 웨이퍼 등의 반도체기판, 액정용 유리기판 등의 기판재료, 메모리소자, CPU, 센서소자 등의 전자부품 등의 완성품 및 그 반제품, 또는 석영반응관, 세정조, 웨이퍼캐리어등의 제조장치용 부품 등이 예시된다.

헹굼처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고 예를들면 기존의 오버플로린스, 퀵덤프린스 등의 일괄처리식 샤워형상에 가하는 방법, 단일웨이퍼 세정법 등 중 어느 방법이라도 채용할 수 있다.

본 발명의 순수전해수를 약품의 헹굼처리에 사용하는 세정방법에 있어서는 세정액의 종류, 세정에 의한 제거목적물질의 종류에 의해, 사용하는 헹굼처리수를 선택해서 사용하는 것이 바람직하다.

예들들면, 황산과산화 수소 세정액 등을 사용해서 유기물을 제거하는 세정처리를 한 경우에는 순수전해수의 양극수 또는 음극수 중 어느 하나를 사용해서 헹굼처리해도 좋다. 또한 암모니아-과산화수소 세정액 등을 사용해서 미립자를 제거하는 세정처리를 한 경우에는 순수전해수의 음극수에 의해 헹굼처리할 수 있다. 마찬가지로 해서 염산-과산화수소 세정액 등을 사용해서 부착금속을 제거하는 세정처리를 한 피세정물의 경우에는 순수전해수의 양극수에 의해 헹굼처리하고, 불소산 용액 등을 사용해서 산화막을 제거하는 세정처리를 한 경우에는 순수전해수의 음극수에 의해 헹굼처리할 수 있다.

또한 상기한 순수전해수의 양극수 또는 음극수 대신에 순수에 전해질을 첨가하면서 전해해서 얻어진 전해질수용액 전해수의 양극수 또는 음극수를 사용해도 좋다. 또 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 산 또는 알칼리를 첨가한 물을 사용해도 좋다.

이와같은 전해질(산, 알칼리)의 첨가에 의해 헹굼수의 매 및 산화환원전위를 유리한 불순물의 재부착의 방지에 적합하게 조정할 수 있기 때문이다.

첨가하는 이들의 산, 알칼리는 헹굼처리후에 피세정물을 건조처리해도 표면에 잔류하기 힘든 휘발성, 저비점의 것이 바람직하고 산으로서는 예를들면 탄산 또는 초산, 포름산, 클로로초산 등의 유기산을 들 수 있다. 알칼리로서는 예를들면 암모니아를 들 수 있다. 전해질수용액 전해수 제조를 위한 산, 알칼리의 첨가방법으로서는 전해장치의 양극실로의 공급수에 미량의 산, 음극실로의 공급수에 미량의 알칼리를 첨가하는 방법 또는 3조식 전해장치의 중간실에 산, 알칼리 또는 염 용액을 첨가하는 방법을 들 수 있다. 이들의 방법에 의해 양극실로부터 산성으로 산화력이 있는 양극수를 얻을 수 있고 음극실로부터 알칼리성으로 환원력이 있는 음극수를 얻을 수 있다. 또 양극실에 알칼리를 첨가함으로써 알칼리성으로 산화력이 있는 양극수를 얻거나, 음극실에 산을 첨가하는 것으로 산성으로 환원력이 있는 음극수를 얻을 수도 있다.

첨가하는 산, 알칼리의 농도, 양은 헹굼시에 있어서 세정제거한 불순물이 피세정물 표면에 재부착하는 데에 영향을 주는 정도, 건조후의 잔류량, 바탕기판 등의손상정도 등이 사용하는 산, 알칼리의 조성, 바탕기판의 종류 등에 의해 다르기때문에 반드시 일률적으로 결정되지 않지만 일반적으로는 산첨가의 경우에는 pH 2~6, 바람직하게는 pH 3~5가 되는 농도범위로 하는 것이 좋고, 알칼리첨가의 경우에는 pH 8~12, 바람직하게는 pH 9~11이 되는 농도범위로 하는 것이 좋고 예를들면 실험적으로 선택해야할 적당한 수치를 결정할 수 있다.

또한 이상과는 다른 견지에서 보면 황산-과산화수소에 의한 세정을 실시한 후에있어서 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 의한 헹굼처리를 실시한 경우에 있어서는, 종래 황산이온의 점성이 높기 때문에 실리콘웨이퍼상에서의 상기 이온의 제거가 간단하지 않기 때문에 따뜻한 초순수(80℃이상)에 의한 헹굼을 실시한 것에 대해 이들의 전해수를 사용하는 헹굼처리에서는 상온에서 황산-과산화수소 세정액의 제거가 극히 빠르게 얻어진다는 상당히 주목해야할 작용이 확인되었다.

본 발명의 또 다른 하나의 특징은 상기한 헹굼처리에 사용하는 순수전해수를 제조하는 장치를 제공하는 데에 있고 구체적으로는 적어도 이온교환장치, 막처리장치, 증류장치중 어느 한쪽을 규비한 순수 제조장치와, 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치 부품 등의 피세정물을 세정액으로 세정하고나서 헹굼처리하는 세정장치와, 순수 제조장치에서 제조된 순수를 세정장치에 송수하는 배관을 구비한 전자부품 등의 세정장치에 있어서, 순수의 일부를 분기해서 헹굼수로서 배수하도록 설치한 배관의 중도에 순수를 전해해서 순수전해수의 양극수 및/또는 음극수를 제조하는 순수전해장치를 설치한 것을 특징으로 하는 세정장치를 들 수 있다.

상기 세정장치는 헹굼수 배수용의 배관에 설치한 전해장치를 공급수에 전해질을 첨가하면서 전해하는 것으로서, 전해질수용액 전해수의 양극수 및/또는 음극수를 제조하는 전해질수용액 전해장치로 할 수도 있고 또한 순수전해장치로 제조된 양극수 및/또는 음극수에 산 또는 알칼리를 첨가하는 수단을 부설할 수도 있다.

이들의 구성으로 함으로써 순수전해수를 사용하는 경우에 비해 헹굼수의 pH조정이나 산화환원전위의 조정이 보다 용이하게 되고 헹굼처리시의 오염물질의 재부착방지능력을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.

상기한 본 발명의 세정장치에 있어서 사용되는 순수장치로는 예를들면 원수를 응집침전처리, 모래 여과처리, 활성탄 여과처리, 역침투막처리, 2상3탑식 이온교환처리, 혼상식 이온교환처리, 정밀필터에 의한 막처리 등의 처리를 실시하는 장치를 사용해서 순수를 제조하는 순수 제조장치, 또는 원수를 응집침전처리, 모래여과처리, 증류처리 등의 처리를 실시하는 장치를 사용해서 순수를 제조하는 순수 제조장치 등을 예시할 수 있지만 이들 이외에 실리콘웨이퍼 등의 극히 청정한 표면이 요구되는 피세정물을 대상으로 하는 경우에는 상기한 바와 같이 제조된 순수를 자외선 조사장치, 혼상식 폴리셔, 한외 여과막장치를 사용해서 차례로 처리함으로써 잔류하는 미립자, 콜로이달물질, 유기물, 금속, 음이온 등을 가급적 제거해서 소위 초순수라 칭하는 고순도의 물을 제조하는 초순수 제조장치를 특히 대표적인 것으로 들을 수 있다. 단, 이 초순수 제조장치를 포함하는 본 발명의 순수 제조장치는 순수 제조장치를 구성하는 각 단계의 처리장치의 종류나 구조에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한 순수 제조장치의 최종단계의 처리(막처리장치에 의한 처리인 경우가 많다)가 실시된 순수를 헹굼수의 용수로 하는 경우뿐만 아니라 적어도 이온교환장치, 막처리장치, 증류장치중 어느 한쪽에 의한 처리가 실시된 처리수(이것도 순수)를 다음단계의 순수처리장치를 통

하지 않고 분기해서 헹굼수 용의 배관에 의해 송수하도록 구성한 것이라도 좋다.

본 발명의 전자부품 등의 세정방법 및 장치는 용액물질 등의 세정액으로 세정처리한 피세정물에, 오염물질의 부착방지기능을 가지며, 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 의해 헹굼처리하기 때문에 세정액에 의한 세정처리로 피세정물에서 제거된 오염물질이 헹굼처리하는 공정중에 피세정물에 재부착하는 것을 방지하고 표면의 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다. 또한 원료가 불순물을 모두 포함하지 않는 초순수이기 때문에 순수전해수에 의한 헹굼공정 후에 직접 건조공정으로 진행해도 피세정물에 불순물이 잔류하는 일이 없다.

이하에 각 약품 세정공정마다 최적의 순수전해수 헹굼처리법의 예로 그 작용을 서술한다.

(미립자 제거용 약품 세정후에 순수전해수의 음극수에 의한 헹굼처리)

일반적으로 액중에 부유하는 예를들면 실리카와 같은 미립자는 액이 산성에서 전기적으로 정, 알칼리성에서 전기적으로 부로 대전한다. 또한 예를들면 실리콘 웨이퍼와 같은 피세정물표면은 대부분의 경우 부로 대전하고 있다. 초순수에 직류전류를 통전하는 전기분해 조작을 가했을 때 음극측에서 얻어지며, 환원성으로 알칼리성을 가지는 전해수를 헹굼용수로서 사용하면 액중에 부유하는 미립자는 전기적으로 부로 대전한다. 따라서 마찬가지로 부로 대전하고 있는 피세정물 표면과 부유미립자는 전기적으로 서로 반발하고 미립자가 피세정물 표면에 부착하는것을 방지할 수 있다. 한편 종래기술인 중성의 초순수에 의한 헹굼처리에서는 미립자는 전기적으로 정으로 대전하고, 역으로 표면에 부착해 버린다.

(금속제거용 약품 세정후에 순수전해수의 양극수에 의한 헹굼처리)

일반적으로 액중에 존재하는 금속원소는 산성, 산화성 조건에서 용해, 이온화하기 쉽다. 한편 고체표면에 대한 금속의 부착형태는 염으로서의 석출 또는 고체표면과의 전자 교환에 의한 원자형상의 석출이기 때문에 액이 산성, 산화성인 만큼 부착하기 어렵다. 초순수에 직류전류를 통전하는 전기분해조작을 가했을 때에 양극측에서 얻어지고, 산화성으로 산성을 가지는 전해수를 세정용수로서 사용하면이들 금속부착을 방지할 수 있다. 한편, 종래기술인 중성의 초순수에 의한 헹굼처리에서는 부착을 방지할 수 없다.

(유기물 제거용 약품 세정후에 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 의한 헹굼처리)

예를들면 실리콘웨이퍼표면의 유기물 제거는 산화성 약품에 의한 유기물의 산화분해에 의해 실시되고 제거된 유기물은 저분자의 유기화합물, 예를들면 유기산, 또는 탄산까지 완전하게 분해되어 약품중에 용해하는 경우와, 피세정물 표면에서 박리하는 것만으로 미립자상태에서 약품중에 부유하는 경우가 있다. 여기서 전자의 유기물이 용해해서 약품중에 존재하는 경우에 초순수에 직류전류를 통전하는 전기분해조작에 의해 얻어진 산화성으로 산성의 양극측의 전해수(양극수)를 헹굼수로서 사용하면 이 양극수의 산화분해력에 의해 헹굼공정중에 있어서 유기물의 피세정물로의 재부착을 방지할 수 있다. 또한 상기 후자의 유기물이 약품중에 부유해서 존재하는 경우에는 음극측에서 얻어진 전해수(음극수)를 헹굼수로서 사용하면 음극수중에 있어서 고체표면과 미립자간의 전기적 반발력에 의해 헹굼공정중의 유기물의 재부착을 방지할 수 있다.

(황산-과산화수소 세정후에 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 의한 헹굼처리)

실리콘상의 표면의 유기물 제거용 약품으로서 종래 사용되고 있는 황산-과산화수소 세정액은 높은 금속부착물 제거능력을 가지고 있기 때문에 금속제거용 약품으로서 사용되는 경우도 많다. 이러한 황산-과산화수소 세정액에 의한 유기물 및금속부착물 제거세정을 실시한 후에 순수, 초순수에 직류전류를 통전하는 전기분해조작에 의해 얻어진 양극수 또는 음극수에 의해 헹굼처리함으로써 제거한 오염물질의 헹굼처리중에 재부착을 방지할 수 있다. 또한 황산-과산화수소 세정액에의한 세정에 이어 상기 양극수 또는 음극수에 의한 헹굼처리를 실시한 경우에는 피세정물(예를들면 웨이퍼)상의 잔류황산이온이 종래의 초순수에 의한 헹굼처리에 비해 효과적으로 제거할 수 있는 효과가 얻어지는 이점도 있다. 이 이유에 대해서는 분명하지는 않지만 점성이 높은 황산이온의 제거에 전해이온수의 높은 가용성이 유익하기 때문이 아닌가하고 추정된다.

(산화막 제거용 약품 세정후에 순수전해수의 음극수에 의한 헹굼처리)

액중에서 고체표면에 성장하는 자연산화막의 성장속도는 액중의 용존산소-산화성물질의 양의 지표인 산화환원전위에 의존한다. 초순수에 직류전류를 통전하는 전기분해조작을 가했을 때 음극측에서 얻어지며, 환원성으로 알칼리성을 가지는 전해수를 세정용수로서 사용하면 헹굼공정중의 자연산화막 성장을 완전히 억제할수 있다.

또한, 상기한 순수전해수의 양극수 또는 음극수 대신 순수에 전해질을 첨가해서 전해를 실시해서 얻어지는 전해질수용액 전해수의 양극수 또는 음극수 또는 순수전해수의 양극수 또는 음극수에 산 또는 알칼리를 첨가한 물을 사용해서 pH 및 산화환원전위의 조정을 가능하게 하면 유리된 불순물의 재부착방지를 최적한 상태로 헹굼수를 조정할 수 있다.

예를들면 초순수에 미량의 산을 첨가해서 이것을 전해한 전해질수용액 전해수의 양극수를 헹굼수에 사용하면 헹굼수의 pH를 내려 산화환원 전위가 올라가고 금속의 전해도를 높일 수 있고 금속제거용 약품세정후의 헹굼공정중에 대한 금속재부착 방지능력을 향상시킬 수 있다. 순수전해수의 양극수에 산을 첨가한 헹굼수를사용한 경우도 동등한 효과의 작용을 얻을 수 있다.

이와같은 초순수 또는 전해수의 양극수에 첨가하는 산으로서는 상기한 탄산, 초산, 포름산, 클로로초산 등이 특히 바람직한 것으로서 예시할 수 있다.

마찬가지로 해서 초순수에 미량의 알칼리를 첨가해서 이것을 전해한 전해질수용액 전해수의 음극수를 헹굼수에 사용하면 헹굼수의 pH를 올려 피세정물 표면-미립자간의 전기적 반발력을 높일 수 있고 미립자 제거용 약품세정후의 헹굼공정중에 있어서 미립자 재부착 방지능력을 향상시킬 수 있다. 초순수전해수의 음극수에 알칼리를 첨가한 헹굼수를 사용한 경우도 동등한 효과의 작용을 얻을 수 있다.

이와같은 초순수, 또는 전해수의 음극수에 첨가하는 알칼리로서는 상기한 암모니아를 특히 바람직한 것으

로서 예시할 수 있다.

[실시예]

이하 본 발명 장치의 구체적 구성을 도시한 실시예에 의거 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

제1도는 본 발명의 실시예 1의 세정장치의 구성개요를 나타낸 것으로, 제1도에 있어서 부호 202~213은 일괄처리식 실리콘웨이퍼용 세정장치를 구성하는 각 세정조 및 헹굼(린스)조를 나타내고 이들의 각 세탁조중, ''202는 황산-과산화수소 세정액을 사용하는 세정조, 204, 208, 212는 불소용액을 세정액으로 사용하는 세정조, 206은 암모니아-과산화수소 세정액을 사용하는 세정조, 210은 염산-과산화수소 세정액을 사용하는 세정조이고 이들의 각 세정조 각각의 후단에 헹굼(린스)조(203, 205, 207, 209, 211, 213)가 설치되어 있다.

그리고 본 예에서 헹굼조(203, 211)에는 초순수 전해 양극수(219)가 배수되고 헹굼조(205, 207, 209, 213)에는 초순수 전해 음극수(220)가 배수되도록 되어 있다.

이상과 같이 배치된 각 세탁조(202~213)에 대해 실리콘 웨이퍼(201)는 이들의 조를 도면중의 화살표로 나타낸 바와 같이 이송되면서 차례로 유기물 제거-미립자 제거-부착금속 제거와, 각 세정공정 후단에서의 불소산화액에 의한 산화막 제거의 세정처리가 실시되고 최종적으로 스핀건조기(214)로 이송되고 건조가 실시된다.

그리고 본 예의 특징은 원수를 응집침전 처리장치, 역침투막 처리장치, 2상3탑식 이온교환 처리장치, 혼상식 이온교환 처리장치, 정밀필터에 의한 막처리장치를 통해 1차 순수를 제조하는 1차 순수 제조장치와, 이어서 이 1차 순수를 다시 자외선 조사장치, 혼상식 폴리셔, 한외 여과막 장치 등을 통해 초순수를 제조하는 2차 순수 제조장치(모두 도시하지 않았음)를 구비한 초순수 제조장치(215)에서 제조된초순수를 그 순환계(2151)로부터 분기된 헹굼수용의 송수배관(2152)의 도중에 2조식 초순수 전해장치(216)를 설치하고 그 양극실(2161)로부터 얻어진 순수전해수의 양극수(219)를 상기 헹굼조(203, 211)에 배수하고 또한 음극실(2162)로부터 얻어진 음극수 (220)를 상기 헹굼조(205, 207, 209, 213)에 배수하도록 설치되어 있는데에 있다. 또한 이들의 양극수(219)와 음극수(220)를 배수하는 배관의 도중에는 각각 여과용 필터(217, 218)가 설치되어 있다.

상기와 바와 같이 초순수 제조장치(215)의 순환계(2151)의 코스포인트로부터 분기한 헹굼수용의 배관의 도중에 초순수 전해장치(216)를 설치한 구성에 의하면, 각 헹굼조까지의 송수배관길이를 최대한 십수m~수십m이내로 할 수 있고 초순수 전해장치 처리수가 헹굼조까지 빨리 도달할 수 있기 때문에 헹굼을 위한 오염물질 부착방지능력을 거의 악화시키지 않고 이용할 수 있는 점에서 바람직하다.

본 예의 상기 3조식 초순수 전해장치(216)는 제 2 도에 나다낸 바와같이 양극실(21), 음극실(23) 및 이들 사이에 간막이로서 설치된 고체전해질인 이온교환막(24, 24)에 의해 구분된 중간실(22)을 가지는 3조식 구조로 설치되어 있고 각 실로의 순수공급구(30)로부터 초순수가 공급된다. 또한 증간실에는 고체 전해질인 이온 교환수지(25)가 충전되어 있다.

그리고 양극실(21)에 배치된 양극(26)과 음극실(23)에 배치된 음극(27)과의 사이에 인가된 직류통전에 의해 초순수가 전해되고 생성된 양극수(219)는 양극수 출구(31)로부터 필터(217)를 통해 상기 각 헹굼조에 배수된다. 또한 생성된 음극수(220)는 음극수 출구(33)로부터 필터(218)를 통해 상기 각 헹굼조에 배수된다. 또한 32는 중간실의 물 출구, 28은 전해조의 보관기를 나타내고 있다. 또한 29는 직류전원을 나타내고 있다.

이와같은 구성에 의해 제 2 도에 나타낸 초전해수 전해장치는 전해질을 대부분 포함하지 않는 초순수를 전해할 때 양극(26)과 음극(27)간의 고체전해질인 이온교환 격막(24) 및 이온교환수지(25)가 전극간의 전자교환체가 되고, 저전압으로 초순수의 전해가 실시된다. 또한 중간실(22)을 설치함으로써 양극실(21)과 음극실(23) 사이의 액이 혼합하는 것도 방지할 수 있다는 이점이 있다.

이상 제2도에서 설명한 초순수 전해장치를 상기 표 1의 수질의 초순수를 제조할 수 있는 제1도의 초순수 제조장치(215)에 접속한 세정장치를 준비하고 전해조건을 이하와 같이 해서 초순수인 양극수 및 음극수를 제조해서 상기 공정(5)의 암모니아-과산화수소 세정을 한 실리콘 웨이퍼의 헹굼처리를 실시해서 부착미립자수를 측정하고, 또한 상기 공정(7)의 불산세정을 한 실리콘웨이퍼의 헹굼처리를 실시해서 자연산화막 두께를 측정해서 그 결과를 각각 표 2 에 나타냈다. 측정은 부착입자수는 레이저입자 계산기에 의해 실시되고 자연산화막 두께는 XPS(X선 광전자 분광장치)에 의해 실시되었다. 또한 세정조건 및 헹굼조건은 표 2의 아래에 나타냈다.

[전해조건]

3조식 전해조의 양극/ 음극간 전압 20V

이때의 전해전류 밀도는 4.6A/dm^2이였다.

[헹굼조건]

초순수전해수를 오버플로우시키는 것이 가능한 헹굼조를 사용하고 이 헹굼조내에 실리콘 웨이퍼를 고정시기고 헹굼 수량을 선유속 5m/h로,10분간 헹굼처리했다.

또한 비교를 위해 전해 없는 초순수로 동일한 실리콘웨이퍼의 헹굼처리를 실시한 경우의 부착미립자수, 및 자연산화막 두께를 측정해서 마찬가지로 하기 표 2에 나타냈다.

[표 2]

세정후 실리콘 웨이퍼표면 자연산화막 두께, 부착입자수

	헹굼세정용수	
	종래의 초순수 (전기분해없음)	순수전해 음극수 (공정(6),(8)에 초순수 전해 음극수를 사용한 경우)
평균산화막압력(nm)	0.27	0.1이하
0.1㎛이상 평균부착 입자수(개/웨이퍼)	12	2

(5) 암모니아-과산화수소세정

(암모니아수 : 과산화수소수 : 초순수=0.05 : 1 : 5(체적비)) 10분

(6) 초순수전해 음극수 또는 초순수에 의한 헹굼 10분

(7) 불산세정(불산 0.5 %) 1분

(8) 순수전해 음극수 또는 초순수에 의한 헹굼 10분

마찬가지로해서 상기 공정(9)의 염산-과산화수소 세정을 한 실리콘 웨이퍼의 헹굼처리를 실시해서 부착금속(동)농도를 측정하고, 또한 상기 공정(11)의 불산세정을 한 실리콘웨이퍼의 헹굼처리를 실시해서 부착금속(동) 농도를 측정해서 그 결과를 하기 표 3에 나타냈다. 또한 세정조건 및 헹굼조건은 표 3 아래에 나타냈다. 부착금속(동)의 측정은 TREX(전반사 형광 X선 분석장치)에 의해 실시되고 헹굼처리는 상기와 동일하게 했다.

[표 3]

	세 정 용 수	
	종래의 초순수 (전기분해 없음)	순수전해 음극수 (공정(10), (12)에 초순수전해 양극수를 사용한 경우)
동농도(ATOMS/CM2)	5.5×10^{10}	1×10^{10} 이하

(5) 염산-과산화수소 세정

(염산 : 과산화수소수 : 초순수 = 1 : 1 : 6(체적비)) 10분

(6) 순수전해 양극수 또는 초순수에 의한 헹굼 10분

(7) 불산세정(불산 0.5 %) 1분

(8) 순수전해 양극수 또는 초순수에 의한 헹굼 10분

또한 이상의 헹굼처리를 실시했을 때의 각각의 헹굼조내의 수질을 하기 표 4 및 표 5 에 나타냈다.

[표 4]

초순수 헹굼공정중의 초순수 세정조내의 수질

(암모니아-과산화수소 세정후의 상온헹굼수(공정(6))

	세 정 용 수	
	종래의 초순수 제조장치 (전기분해 없음)	본 발명의 초순수 제조장치 (공정(6),(8),(12)에 초순수 전해음극수를 사용한 경우)
모든 유기탄소 μgC/ℓ	0.5	0.5
미립자수 개/cc (입자직경 0.07μm이상)	120~140	120~140
생균수 개/ℓ	2	1
용존산소 μgo/ℓ	40	2이하
실리카 μgSiO₂/ℓ	0.2 이하	0.2이하
나트륨 μgNa/ℓ	0.003이하	0.003이하
동 μgCu/ℓ	0.005이하	0.005이하
수소이온농도 (pH)	6.5	8.1
산화환원전위 mV (대 NHE)	+380	-600

[표 5]

초순수 헹굼공정중의 초순수 세정조내의 수질

(염산-과산화수소 세정후의 상온헹굼수(공정(10))

	세 정 용 수	
	종래의 초순수제조장치 (전기분해 없음)	본 발명의 초순수 제조장치 (공정(2),(102)에 초순수 전해음극수를 사용한 경우)
모든 유기탄소 μgC/ℓ	0.5	0.5
미립자수 개/cc (입자직경 0.07μm이상)	1~2	1~2
생균수 개/ℓ	2	0
용존산소 μgo/ℓ	40	30000
실리커 μgSiO₂/ℓ	0.2 이하	0.2이하
나트륨 μgNa/ℓ	0.003이하	0.003이하
동 μgCu/ℓ	0.005이하	0.005이하
수소이온농도 (pH)	6.5	3.8
산화환원전위 mV (대 NHE)	+380	+720

이상의 결과로부터 표 2에 나타낸 바와같이 불산 세정후 헹굼용수에 초순수전해 음극수를 사용하면 실리콘표면의 평균산화막 두께가 얇게 되어 있다. 이것은 자연산화막 제거목적의 불산세정후 헹굼에 환원성의 음극수를 사용함으로써 헹굼중의 자연산화막 성장을 억제한 것을 나타내고 있다.

또한 암모니아-과산화수소 세정후 헹굼용수에 순수전해 음극수를 사용하면 실리콘표면의 부착미립자수가 감소하고 있다. 이것은 미립자 제거목적의 암모니아 과산화 수소 세정후 헹굼에 알칼리성, 환원성의 음극수를 사용함으로써 헹굼중에 액중미립자와 실리콘표면의 전기적 반발에 의해 미립자의 부착을 방지한 것을 나타내고 있다.

또한 본 예는 반도체를 세정하는 데에 전해초순수를 오버플로우시기는 것이 가능한 헹굼조를 사용했지만 초순수를 반도체 표면에 붇는 세정용수 샤워조에 의한 수단을 사용해도 좋다. 또한 헹굼조 또는 세정용수 샤워조내에서 전해수를 사용해서 반도체를 세정할 때에 헹굼조내에서 반도체를 고정시켜 실시하는 대신에 반도체를 기계적으로 요동시키는 수단 또는 기계적으로 회전시키는 수단과 맞물려 실시해도 좋다.

[실시예 2]

본 예는 제3도에 나타낸 바와 같이 일괄처리식 실리콘웨이퍼용 세정조(302)후단에 헹굼조(303)를 배치하고 실리콘웨이퍼(301)를 세정조(302), 이어서 헹굼조(303)의 순서를 통해 세정한 후, 건조를 실시하는 스핀건조기(310)에 상기 웨이퍼를 이송하는 세정장치를 나타내고 있다.

그리고 본 예의 장치는 실시예 1과 같은 초순수 제조장치(304)의 순환계(311)의 코스포인트로의 분기부로부터의 헹굼수 송수용에 설치된 배관(312)의 도중에 전해질수용액 전해장치(305)가 설치되어 있다. 또한 이 전해질수용액 전해장치(305)는 배관(312)을 다시 분기해서 음극실(3051)에 초순수를 공급하는 공급관(313)을 설치하고 이 공급관(313)에 암모니아수를 첨가하는 수단을 부설한 것이다. 이 전해질수용액 전해장치(305)에 의해 설치된 전해질수용액 전해수의 음극수(306)는 여과용 필터(309)를 통한 후 상기 헹굼조(303)에 헹굼수로서 배수하도록 구성되어 있다.

상기한 공급관(313)에 암모니아수를 첨가하는 수단은 본 예에서는 암모니아수 저장조(308), 및 약주입 펌프(307)에 의해 공급관(313)내의 초순수에 암모니아를 주입해서 암모니아농도 4ppm의 음극실 공급수가 되도록 하고 있다.

본 예에 있어서 전해질수용액 전해장치(305)의 구조는 제 2 도에서 설명한 3조식 전해조와 동일하고 음극실 공급수가 4ppm암모니아수임으로써 직류통전으로 전해된 음극수는 희박한 암모니아 전해수로서의 음극수로서 생성된다.

또한 비교시험을 위해 초순수 제조장치의 순환계(311)로부터 직접 초순수를 헹굼조(303)에 배수하는 배관(314)를 설치했다.

이상의 전해질수용액 전해장치(305)를 가지는 제3도의 세정장치를 준비하고 전해질수용액 전해수의 음극수를 제조하고, 또한 미리 PSL(폴리스티렌라텍스)미립자에 고의로 오염시킨 실리콘웨이퍼(301)를 암모니아-과산화수소 세정액(암모니아수 : 과산화수소수 : 초순수=0.05 : 1 : 5(체적비) 10분 세정)으로 세정을 실시한 후 헹굼처리를 실시예 1과 같은 조건으로 실시해서 부착미립자수를 측정하고 그 결과를 각 표 6에 나타냈다. 측정은 실시예 1과 같이 실시했다. 이 때의 전해조건은 양극/음극간 전압 9V, 전해전류 밀도는 4.6A/ dm^2 이였다.

또한 마찬가지로 음극실 공급수로서 4ppm암모니아수 대신 초순수를 공급한 이외는 모두 동일하게 해서 렝금처리를 실시하고 부착미립자수를 측정해서 그 결과를 각각 표 6에 나타냈다. 이 때의 전해조건은 실시예 I과 동일하게 했다.

또한 비교를 위해 배관(314)으로부터 전해없이 초순수를 헹굼조(303)에 배수해서 동일 조건으로 헹굼처리를 실시하고 부착미립자수를 측정했다.

그 결과를 마찬가지로 하기 표 6에 나타냈다.

[표 6]

	세정전	헹굼세정용수		
		종래의 초순수	순수전해 음극수	희박한 암모니아수 전해음극수
0.1㎛이상 평균 부착 입자수 (개/웨이퍼)	> 9999	115	13	5

표 6의 결과로부터 알 수 있는 바와같이 암모니아-과산화수소 세정을 실시한 후 초순수 전해처리를 실시한 음극수에 의한 헹굼처리를 한 경우 및 4ppm 암모니아수를 전해처리한 음극수로 헹굼처리한 경우에는 종래의 초순수에 의한 헹굼처리에 비해 대폭적으로 부착미립자수가 감소하는 것이 확인되었다. 또한 4ppm 암모니아수를 전해처리한 음극수로 헹굼처리한 경우는 순수전해수의 음극수에 의한 헹굼처리에 비해 부착미립자수가 보다 적어지는 것이 확인되고 이것은 음극실 공급수에 암모니아를 첨가함으로써 제조된 음극수의 pH가 올라가고 액중 미립자와 실리콘 표면의 전기적 반발이 높아지고 미립자의 재부착방지능력이 향상하는 것을 나타내고 있다.

[실시예 3]

본 예는 제4도에 나타낸 바와 같이 일괄처리식 실리콘웨이퍼용 세정조(402)의 후단에 헹굼조(403)를 배치하고 실리콘웨이퍼(401)를 세정조(402), 이어서 헹굼조(403)의 순서를 통해 세정한 후, 건조를 실시하는 스핀건조기(410)에 상기 웨이퍼를 이송하는 세정장치를 나타내고 있다.

그리고 본 예의 장치는 실시예 1과 같은 초순수 제조장치(404)의 순환계(411)의 코스포인트로의 분기부로부터의 헹굼수 송수용에 설치된 배관(412)의 도중에 순수전해장치(405)가 설치되어 있는 것을 특징으로 한다. 이 순수전해장치(405)에 의해 얻어진 순수전해수의 음극수(406)는 여과용 필터(409)를 통과한 후 또는 양극수(407)는 여과용 필터(408)를 통과한 후 상기 헹굼조(403)에 헹굼수로서 배수하도록 구성되어 있다.

이 예에 있어서 전해질수용액 전해장치(405)의 구조는 제2도에서 설명한 3조식 전해조와 동일하다.

또한 비교시험을 위해서 초순수 제조장치의 순환계(411)에서 직접 초순수를 헹굼조(403)에 배수하는 배관(414)을 설치했다. 또한 순환계(411)로부터 초순수를 분기해서 히터(413)에서 80℃로 온도를 가하고 따뜻한 초순수로서 헹굼조(403)에 배수하는 배관(415)을 설치했다.

이상의 순수전해장치(405)를 가지는 제 4 도의 세정장치를 준비하고 전해조건이 실시예 1 과 동일한 초순수전해수의 양극수와 음극수를 제조해서 실리콘 웨이퍼(401)를 황산-과산화수소 세정액(황산 : 과산화수소수 = 4 : 1(체적비)10분 세정)으로 세정을 실시한 후 헹굼처리를 실시예 1과 동일조건을 실시하고 웨이퍼상에 잔류하는 황산이온량을 측정하고 그 결과를 표 7에 나타냈다.

측정은 열수추출이온 크로마토그래피법에 의해 실시했다. 또한 동시에 동농도도 측정했다. 측정방법은 실시예 1와 동일하다.

또한 비교를 위해서 배관(414)으로부터 전해없이 초순수를 헹굼조(403)에 배수하고 또한 배관(415)으로부터 80℃의 따뜻한 초순수를 헹굼조(403)에 배수해서 동일 조건으로 헹굼처리를 실시해서 잔류황산 이온량과 동농도를 측정했다. 그 측정결과를 하기 표 7에 나타냈다.

또한 헹굼에 사용한 양극수, 음극수 및 전해없는 초순수의 온도는 25℃로 했다.

[표 7]

황산-과산화수소 세정액의 헹굼처리후의 잔류이온농도

	헹굼 세정용수			
	종래의 초순수 (25℃)	따뜻한 초순수 (80℃)	순수전해 양극수(25℃)	순수전해 음극수(25℃)
실리콘웨이퍼상에 잔류하는 황산이온량(이온농도atoms/㎠)	1×10^{13}	9×10^{11}	7×10^{11}	9×10^{11}
동농도 (atoms/㎠)	7.0×10^{10}	5.5×10^{10}	1×10^{10}이하	4.5×10^{10}

상기한 표 7의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 황산-과산화수소 세정을 실시한 후 초순수전해처리를 실시한 양극수 또는 음극수에 의한 헹굼처리를 한 경우 및 따뜻한 초순수로 헹굼처리한 경우에는 종래의 초순수에 의한 헹굼처리에 비해 대폭으로 잔류황산 이온량이 감소하는 것이 확인되었다. 특히 양극수로 헹굼처리한 경우에는 따뜻한 초순수에 의한 헹굼처리보다 더욱 양호한 황산이온이 제거되어 있음을 알 수 있다.

또한 웨이퍼표면 동농도에 착안하면 산성산화성으로 금속부착 방지효과가 높은 양극수 헹굼처리로 가장 낮은 동농도를 나타내고 있다. 또한 따뜻한 초순수 및 음극수에 의한 헹굼처리에서는 종래의 초순수에 의한 헹굼처리에 비해 약간 저농도가 되는 것이 나타나 있고 이것도 황산이온 제거능력과 관계되어 있다고 생각된다.

따뜻한 초순수에 있어서 열을 가하는데 필요한 비용이나 금속부착량을 고려하면 공업적 규모의 장치에서는 황산-과산화수소 세정후의 헹굼처리에 대해서는 양극수를 사용하는 것이 바람직한 경우가 많다고 생각할 수 있다.

본 발명의 순수전해수, 순수에 전해질을 첨가한 전해질수용액 전해수, 순수전해수에 산 또는 알칼리를 첨가한 물을 헹굼처리에 사용하는 세정방법에 의하면 특히 반도체 기판과 같은 극히 청정한 표면을 가지는 것이 요구되는 전자부품 등의 세정을 약품에 의한 부착물 제거공정에서 피세정물 표면에서 제거된 오염물질이 다음 공정에서 전자부품 등의 표면에 재부착하지 않고 헹굼처리할 수 있다는 효과가 얻어진다.

따라서 종래의 약품세정후의 초순수 헹굼처리라는 세정방법보다 높은 청결한 표면을 얻을 수 있다는 효과가 얻어진다.

또한 헹굼조에 들어온 약품에 기인하는 오염물질의 부착을 방지할 수 있기 때문에 약품의 수명이 길게 되고 교환빈도가 적어도 된다는 경제적인 효과이외에 자원을 유효하게 이용할 수 있다는 효과도 얻을 수 있다.

또한 순수 제조장치로부터 초순수를 분기해서 헹굼수로서 배수하는 배관의 도중에 순수전해장치 등을 설치한 본 발명의 세정장치에 의하면 상기한 순수전해수 등을 사용한 세정방법을 실현할 수 있다는 효과가 얻어지고 특히 초순수 제조장치의 순환계로부터 코스포인트에 분기한 하류에 순수전해장치 등을 설치한 경우에는 이 전해장치에서 제조된 양극수, 음극수로부터 헹굼조까지의 배수연장거리가 짧고, 제조된 이들 양극수, 음극수의 오염물질의 재부착방지 등의 작용을 감퇴시키지 않고 발휘시킬 수 있다는 효과도 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치 부품의 세정방법에 있어서,

상기 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 황산-과산화수소, 암모니아-과산화수소, 염산-과산화수소 또는 불소산용액으로 세정하는 단계와;

상기 황산-과산화수소, 암모니아-과산화수소, 염산-과산화수소 또는 불소산용액으로 세정된 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수의 전해수를 세정수로 하여 헹굼처리하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품의 세정방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해된 순수에 전해질로서 탄산 또는 초산, 포름산, 클로로초산과 같은 유기산 또는 암모니아와 같은 알칼리를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 이 전해질이 첨가된 순수의 전해수를 세정수로 하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해수에 전해질로서 탄산 또는 초산, 포름산, 클로로초산과 같은 유기산 또는 암모니아와 같은 알칼리를 첨가하는 단계를 더 포함하고, 이 전해질이 첨가된 전해수를 세정수로 하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 양극수, 전해질수용액 전해수의 양극수 및 순수전해수의 양극수에 산을 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 음극수, 전해질수용액 전해수의 음극수 및 순수전해수의 음극수에 알칼리를 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액이 황산-과산화수소 세정액인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 미립자 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 음극수, 전해질수용액 전해수의 음극수 및 순수전해수의 음극수에 알칼리를 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 부착금속 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 양극수, 전해질수용액 전해수의 양극수 및 순수전해수의 양극수에 산을 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 산화막 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 음극수에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 10

적어도 이온교환장치 , 막처리장치 , 증류장치 중 어느 한쪽을 구비한 순수 제조장치와, 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 황산-과산화수소, 암모니아-과산화수소, 염산-과산화수소 또는 불소산용액으로 계속 세정해서 헹굼처리하는 세정장치와, 순수 제조장치에서 제조된 순수를 세정장치에 송수하는 배관을 구비한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품의 세정장치에 있어서,

순수의 일부를 분기해서 헹굼수로서 배수하도록 설치한 배관의 도중에 순수를 전해하여 순수전해수의 양극수 및 음극수로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 제조하는 순수전해장치를 설치한 것을 특징으로 하는 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품의 세정장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 순수의 일부를 분기해서 헹굼수로서 배수하도록 설치한 배관의 도중에 전해수를 첨가하면서 전해하

고 전해질수용액 전해수의 양극수 및 음극수로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나를 제조하는 전해질수용액 전해장치를 설치한 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 순수의 일부를 분기해서 헹굼수로서 배수하도록 설치한 배관중에 순수를 전해하여 순수전해수의 양극수 및 음극수로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나를 제조하는 순수전해장치를 설치함과 동시에 제조된 양극수 및 음극수로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나에 전해질로서 탄산 또는 초산, 포름산, 클로로초산과 같은 유기산 또는 암모니아와 같은 알칼리를 첨가하는 수단을 설치한 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 13

제3항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 양극수, 전해질수용액 전해수의 양극수 및 순수전해수의 양극수에 산을 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 14

제3항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 음극수, 전해질수용액 전해수의 음극수 및 순수전해수의 음극수에 알칼리를 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 15

제5항에 있어서,

상기 유기물 제거용 세정액이 황산-과산화수소 세정액인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 16

제3항에 있어서,

상기 미립자 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 음극수, 전해질수용액 전해수의 음극수 및 순수전해수의 음극수에 알칼리를 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

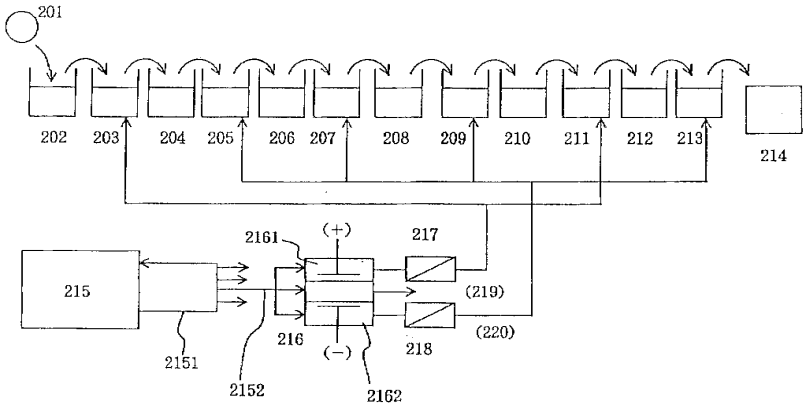
청구항 17

제3항에 있어서,

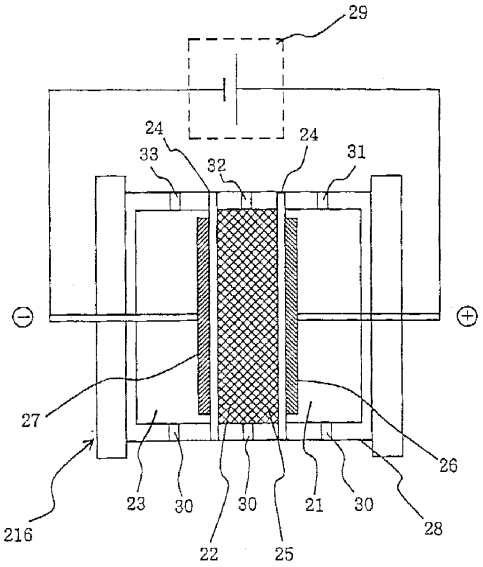
상기 부착금속 제거용 세정액으로 세정처리한 반도체기판, 유리기판, 전자부품 및 이들의 제조장치부품을 순수전해수의 양극수, 전해질수용액 전해수의 양극수 및 순수전해수의 양극수에 산을 첨가한 물로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 의해 헹굼처리하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

도면

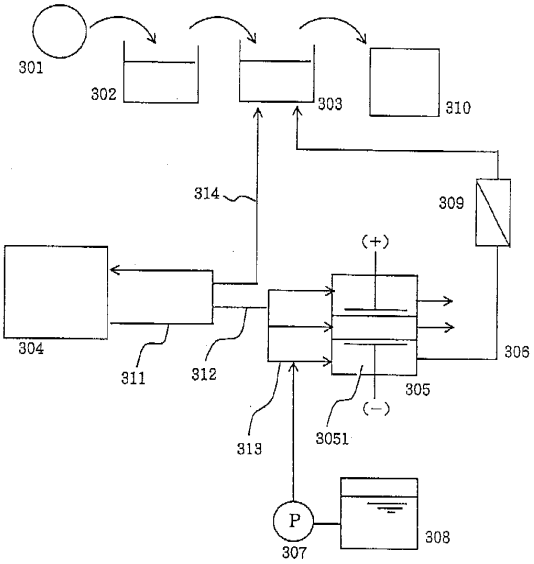
도면1



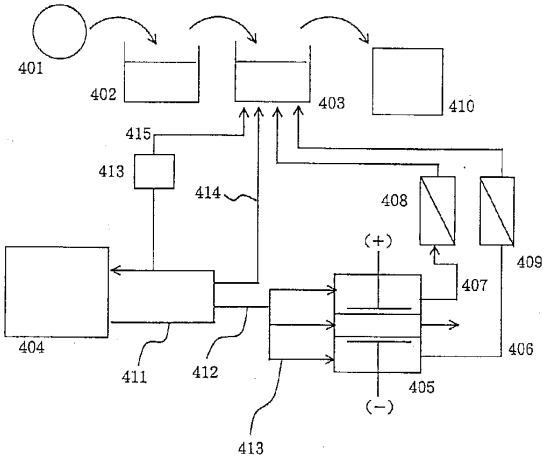
도면2


29
24
33
32
24
31
27
26
216
23
30
30
21
30
28
22
25

도면3


301
302
303
310
314
309
(+)
304
311
312
306
305
(−)
313
3051
P
307
308

도면4


401
402
403
410
415
413
414
408
409
(+)
407
404
411
412
406
405
(−)
413