

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3940967号  
(P3940967)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int.C1.

F 1

C 11 D 7/02	(2006.01)	C 11 D 7/02
B 01 D 19/00	(2006.01)	B 01 D 19/00
B 01 D 53/22	(2006.01)	B 01 D 53/22
B 08 B 3/12	(2006.01)	B 08 B 3/12
H 01 L 21/304	(2006.01)	H 01 L 21/304

H

A

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197782  
 (22) 出願日 平成9年7月8日(1997.7.8)  
 (65) 公開番号 特開平11-29794  
 (43) 公開日 平成11年2月2日(1999.2.2)  
 審査請求日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(73) 特許権者 000001063  
 栗田工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号  
 (74) 代理人 100075351  
 弁理士 内山 充  
 森田 博志  
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 水庭 哲夫  
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 井田 純一  
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電子材料用洗浄水の製造方法及び電子材料の洗浄方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

超純水を脱気し、ガス透過膜を介して水素ガスを供給するとともに、アルカリを添加し、さらに、精密ろ過装置に送って微粒子を除去することにより、溶存水素濃度が0.7mg/リットル以上飽和濃度以下であり、pHが8~12である超純水からなる微粒子で汚染された電子材料を洗浄するための洗浄水を得ることを特徴とする電子材料用洗浄水の製造方法。

## 【請求項2】

微粒子で汚染された電子材料を、請求項1記載の電子材料用洗浄水と超音波を照射しながら接触させることを特徴とする電子材料の洗浄方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子材料用洗浄水に関する。さらに詳しくは、本発明は、微粒子により汚染された半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、使用する薬剤の量が少なく、超音波を用いて、しかも効率よく高い汚染物除去率で洗浄することができる電子材料用洗浄水に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、LSI製造工程における半導体表面などの洗浄は、主として、濃アンモニア水又は

20

濃塩酸と、過酸化水素水と超純水とを混合して調製した溶液に半導体を浸漬した後に超純水ですぐ、いわゆる R C A 洗浄法によって行われてきた。R C A 洗浄法は、半導体表面の金属分を除去するために有効な方法であるが、同時に半導体表面に付着した微粒子も除去される。しかし、このような方法では、高濃度の酸、アルカリや過酸化水素を多量に使用するために、廃液中にこれらの薬品が排出され、廃水処理において中和や沈殿処理などに多大な負担がかかるとともに、多量の汚泥が発生する。すなわち、半導体基板表面の清浄度を確保するために、薬品及び廃液処理に多大な費用を必要としていた。このため、洗浄効率を落とすことなく、薬品使用量を低減することができる洗浄方法が求められていた。

## 【0003】

10

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、微粒子により汚染された半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料を、使用する薬剤の量が少なく、しかも効率よく高い汚染物除去率で洗浄することができる電子材料用洗浄水を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水素ガスを溶解したアルカリ性の超純水が、微粒子で汚染された電子材料の洗浄に極めて有効であることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

20

(1) 超純水を脱気し、ガス透過膜を介して水素ガスを供給するとともに、アルカリを添加し、さらに、精密ろ過装置に送って微粒子を除去することにより、溶存水素濃度が 0.7 mg / リットル以上飽和濃度以下であり、pH が 8 ~ 12 である超純水からなる微粒子で汚染された電子材料を洗浄するための洗浄水を得ることを特徴とする電子材料用洗浄水の製造方法、及び、

(2) 微粒子で汚染された電子材料を、第(1)項記載の電子材料用洗浄水と超音波を照射しながら接触させることを特徴とする電子材料の洗浄方法、  
を提供するものである。

## 【0005】

30

## 【発明の実施の形態】

本発明の電子材料用洗浄水は、溶存水素濃度が 0.7 mg / リットル以上飽和濃度以下であり、pH が 8 ~ 12 である超純水からなる洗浄水である。本発明の電子材料用洗浄水により洗浄することができる電子材料としては、例えば、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、精密電子部品、これらの製造装置の部品などを挙げることができる。

本発明に用いる超純水の製造方法には特に制限はなく、例えば、脱イオン水、蒸留水などの1次純水を、逆浸透膜、限外ろ過膜、精密ろ過膜などを用いて処理することによって得ることができる。本発明に用いる超純水は、25 °C における電気抵抗率が 18 MΩ · cm 以上であり、有機体炭素が 10 µg / リットル以下であり、微粒子が 10,000 個 / リットル以下であることが好ましい。

図1は、本発明の電子材料用洗浄水の製造工程の一態様の工程系統図である。超純水は、流量計1を経由して脱気膜装置2に送られる。脱気膜装置は、ガス透過膜を介して超純水と接する気相側が真空ポンプ3により減圧状態に保たれ、超純水中に溶存しているガス分が除去される。脱気された超純水は、次いで溶解膜装置4に送られる。溶解膜装置においては、水素供給器5から供給された水素ガスが気相側に送られ、ガス透過膜を介して超純水に供給される。溶存水素濃度が所定の値に達した超純水には、薬液貯槽6から薬注ポンプ7によりアンモニア水などの薬液が供給され、所定のpH値に調整される。水素を溶解し、アルカリ性となった超純水は、最後に精密ろ過装置8に送られ、MFフィルターなどにより微粒子を除去して本発明の電子材料用洗浄水が得られる。

## 【0006】

40

本発明において、超純水の脱気及び水素ガスの供給に用いるガス透過膜には特に制限はな

50

く、例えば、ポリプロピレン、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート - ポリジメチルシロキサンブロック共重合体、ポリビニルフェノール - ポリジメチルシロキサン - ポリスルホンブロック共重合体、ポリ(4 - メチルペンテン - 1)、ポリ(2, 6 - ジメチルフェニレンオキシド)、ポリテトラフルオロエチレンなどの高分子膜などを挙げることができる。水素ガスの供給方法には特に制限はなく、例えば、重質油のガス化反応により得られる合成ガスからの分離、メタノールの接触分解や水蒸気改質、水の電気分解などを挙げることができる。もちろん、高純度水素ガスボンベを使用してもよい。ガス透過膜の液体側に脱気した超純水を通過させ、気体側に水素ガスを供給することにより、水素ガスはガス透過膜を経由して超純水中に移行する。

本発明の電子材料用洗浄水は、溶存水素濃度が0.7 mg / リットル以上飽和濃度以下である。水素ガスの水への飽和溶解度は、水素ガスと水蒸気の分圧の合計が760 mmHgのとき、10においては1.7 mg / リットル、20においては1.6 mg / リットル、30においては1.5 mg / リットル、40においては1.4 mg / リットルである。電子材料用洗浄水中の溶存水素濃度が0.7 mg / リットル未満であると、微粒子で汚染された電子材料からの微粒子の除去が不十分となるおそれがある。

#### 【0007】

本発明の電子材料用洗浄水は、pHが8~12である。電子材料用洗浄水のpH調整のために添加するアルカリには特に制限はないが、アンモニア水を特に好適に使用することができる。電子材料用洗浄水のpHが6未満であると、微粒子で汚染された電子材料からの微粒子の除去が不十分となるおそれがある。電子材料用洗浄水のpHが12を超えると、洗浄後のすすぎ工程に多量の超純水と長時間を要する上に、廃液の中和に必要な酸の量が多くなる。

本発明の電子材料用洗浄水を、微粒子で汚染された電子材料と接触させる方法には特に制限はなく、微粒子の種類、粒度、付着量などに応じて適宜選択することができる。例えば、微粒子で汚染された電子材料を電子材料用洗浄水に浸漬してバッチ洗浄することができ、あるいは、1枚ずつ処理する枚葉式洗浄を行うこともできる。枚葉式洗浄の方法としては、微粒子で汚染された電子材料を回転させつつ電子材料用洗浄水を流しかけるスピンドル洗浄などが挙げられる。

本発明においては、微粒子で汚染された電子材料の洗浄に際して、電子材料用洗浄水に超音波を照射する。電子材料用洗浄水に超音波を照射する方法には特に制限はなく、例えば、バッチ洗浄においては、電子材料用洗浄水を貯留した槽に超音波の振動を伝達することができ、スピンドル洗浄においては、流しかける電子材料用洗浄水のノズル部において、超音波の振動を伝達することができる。照射する超音波の周波数は、20 kHz以上であることが好ましく、400 kHz以上であることがより好ましい。超音波の周波数が20 kHz未満であると、微粒子で汚染された電子材料からの微粒子の除去が不十分となるおそれがある。被洗浄物表面に損傷を与えない精密洗浄を行うには、400 kHz以上の、特に高周波の超音波が望ましい。

#### 【0008】

本発明によれば、微粒子で汚染された電子材料の洗浄に使用する薬品の量を大幅に減少し、かつ高い洗浄効果を得ることができ、さらに、電子材料の洗浄後の廃液処理が容易になる。すなわち、従来の洗浄廃液は、アンモニアや過酸化水素を大量に含んだ高濃度の状態で排出されるため、中和処理や分解処理が必要であり、廃液処理においても洗浄液の調製に使用したのと同程度の量の薬品が必要となる。本発明においては、排出されるのはアルカリを含んだpH 8~12の液であり、例えば、少量の酸を加えて中和することにより放流し得る水質となる。もちろん、超純水の原水として再利用することもできる水質である。廃液中に含まれる水素ガスは微量であり、通常は安全上の問題を生ずることはないが、使用環境によっては、必要に応じて廃液中に溶存する水素ガスを分解することができる。例えば、溶存水素を含有した水に空気吹き込みなどによって酸素を溶解し、パラジウム触媒などの存在下において、水素と酸素の反応により水を生成して、溶存水素を除去することができる。

10

20

30

40

50

【0009】

## 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

## 実施例 1 (電子材料用洗浄水の製造)

図1に示す装置を用いて、電子材料用洗浄水を製造した。脱気膜装置、溶解膜装置とともに、ポリプロピレン製のガス透過膜を備えたものであり、脱気膜装置の気相側は真空ポンプにより50Torr以下の減圧とし、溶解膜装置の気相側には水素ガスを1kg/cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) の圧力で供給した。この装置に、超純水を700ml/分で供給し、薬注ポンプから希釈したアンモニア水を3.5ml/分で供給した。精密ろ過装置から流出する電子材料用洗浄水は、溶存水素濃度が1.42mg/リットルであり、pHは10.6であった。

10

## 比較例 1

図1に示す装置の配管を変更し、超純水を脱気膜装置で脱気することなく、直接溶解膜装置へ送りこんだ以外は、実施例1と同じ操作を繰り返した。精密ろ過装置から流出する電子材料用洗浄水は、溶存水素濃度が0.63mg/リットルであり、pHは10.6であった。実施例1と比較例1の結果から、超純水を脱気したのち、ガス透過膜を介して水素ガスを供給することにより、溶存水素濃度を0.7mg/リットル以上とし得ることが分かる。

## 比較例 2

50A、4.5Vで、流速が3.5リットル/分の条件で調製した電解カソード水中の溶存水素濃度を測定したところ、0.55mg/リットルであった。この結果から、電気分解によつては、溶存水素濃度を0.7mg/リットル以上とすることは困難であることが分かる。

20

## 実施例 2 (シリコンウェーハの洗浄)

オゾンを含有する超純水で表面を酸化した直径6インチのシリコンウェーハを、アルミナ微粉末で汚染することにより、表面にアルミナの微粒子が付着した汚染ウェーハを作製した。この汚染ウェーハについて、レーザー散乱光検出方式にもとづくウェーハ・ゴミ検出装置 [東京光学機械(株)] により付着微粒子数を測定したところ、ウェーハ1枚当たり、直径0.2~0.5μmの微粒子が12,600個、直径0.5~1.0μmの微粒子が31,200個、直径1.0μm以上の微粒子が200個、合計44,000個であった。

この汚染ウェーハを500rpmで回転させ、実施例1の精密ろ過装置より流出する溶存水素濃度1.42mg/リットル、pH10.6の電子材料用洗浄水に、超音波照射ノズル [プレテック社、Fine Jet] を用いて周波数1.6MHzの超音波を出力13.5W/cm<sup>2</sup>で照射しつつ、700ml/分で流しきかけ、60秒間スピinn洗浄を行つた。次いで、超純水を用いてすぎを行つたのち乾燥した。

30

乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数を、同様にして測定したところ、ウェーハ1枚当たり、直径0.2~0.5μmの微粒子が400個、直径0.5~1.0μmの微粒子が300個、直径1.0μm以上の微粒子が10個、合計710個であり、ウェーハ表面の微粒子の除去率は98.4%であった。

## 比較例 3

実施例1で得られる電子材料用洗浄水の代わりに、比較例2で得られる電解カソード水にアンモニア水を添加してpHを10.6に調整した液を洗浄水として用いた以外は、実施例2と同じ操作を繰り返した。

40

洗浄、乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数は、ウェーハ1枚当たり、直径0.2~0.5μmの微粒子が2,100個、直径0.5~1.0μmの微粒子が1,400個、直径1.0μm以上の微粒子が10個、合計3,510個であり、ウェーハ表面の微粒子の除去率は92.0%であった。

## 比較例 4

実施例1で得られる電子材料用洗浄水の代わりに、超純水にアンモニア水を添加してpHを10.6に調整した液を洗浄水として用い、洗浄時間を3分間とした以外は、実施例2と同じ操作を繰り返した。

50

洗浄、乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数は、ウェーハ1枚当たり7,900個であり、ウェーハ表面の微粒子の除去率は82.0%であった。

#### 比較例5

実施例1で得られる電子材料用洗浄水の代わりに、超純水をそのまま洗浄水として用い、洗浄時間を3分間とした以外は、実施例2と同じ操作を繰り返した。

洗浄、乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数は、ウェーハ1枚当たり35,400個であり、ウェーハ表面の微粒子の除去率は19.5%であった。

実施例2及び比較例3～5の結果を第1表に示す。

【0010】

【表1】

10

第1表

	微粒子の数(個)	微粒子除去率(%)
汚染ウェーハ	44000	—
実施例2	710	98.4
比較例3	3510	92.0
比較例4	7900	82.0
比較例5	35400	19.5

20

【0011】

第1表の結果から、本発明の電子材料用洗浄水を用いて洗浄した汚染ウェーハからは、アルミナの微粒子が高い除去率で洗浄、除去されているが、電解カソード水にアンモニア水を加えてアルカリ性にした洗浄水及び超純水にアンモニア水を加えてアルカリ性にした洗浄水を用いた場合は、微粒子の除去率が低く、単に超純水をそのまま洗浄水として用いた場合は、除去率が極端に低くなることが分かる。

30

#### 実施例3(シリコンウェーハの洗浄)

スピニ洗浄時間を30秒間及び3分間とした以外は、実施例2と同じ操作を繰り返した。洗浄、乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数及び微粒子の除去率は、洗浄時間30秒間のとき、それぞれ1,400個、96.8%であり、洗浄時間3分のとき、それぞれ200個、99.5%であった。

#### 比較例6

スピニ洗浄時間を30秒間及び3分間とした以外は、比較例3と同じ操作を繰り返した。洗浄、乾燥後のウェーハ表面の付着微粒子数及び微粒子の除去率は、洗浄時間30秒間のとき、それぞれ7,900個、82.0%であり、洗浄時間3分のとき、それぞれ3,100個、93.0%であった。

40

実施例3及び比較例6の結果に実施例2及び比較例3の結果を合わせて、洗浄時間と付着微粒子数及び微粒子の除去率の関係を第2表に示す。

【0012】

【表2】

第2表

		洗浄時間(秒)		
		30	60	180
実施例2、3	微粒子の数(個)	1400	710	200
	微粒子除去率(%)	96.8	98.4	99.5
比較例3、6	微粒子の数(個)	7900	3510	3100
	微粒子除去率(%)	82.0	92.0	93.0

10

## 【0013】

第2表の結果から、本発明の電子材料用洗浄水を用いて洗浄した汚染ウェーハからは、3分間の洗浄により、アルミナの微粒子はほぼ完全に除去されているが、電解カソード水にアンモニア水を加えてアルカリ性にした洗浄水を用いた場合は、微粒子の除去率が低く、しかも除去率が頭打ちになる傾向があり、洗浄時間を延長しても微粒子の完全な除去は困難であろうと推定される。 20

## 【0014】

## 【発明の効果】

本発明の電子材料用洗浄水は、使用する薬剤の量が少なく、容易に製造することができ、微粒子で汚染された電子材料の表面を高い洗浄効率で洗浄して微粒子を除去することができ、さらに発生する廃液を容易に処理することができる。 20

## 【図面の簡単な説明】

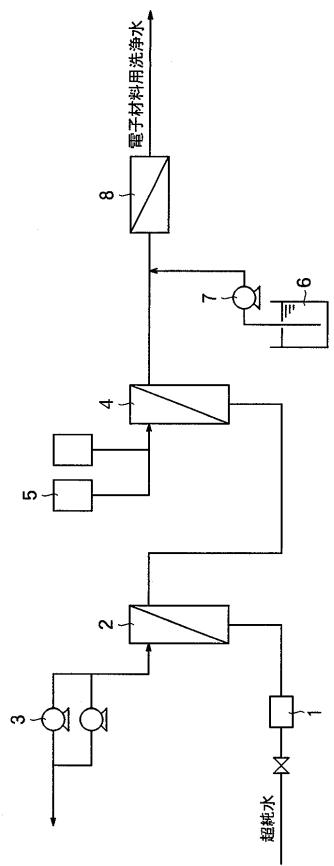
【図1】図1は、本発明の電子材料用洗浄水の製造工程の一態様の工程系統図である。

## 【符号の説明】

- 1 流量計
- 2 脱気膜装置
- 3 真空ポンプ
- 4 溶解膜装置
- 5 水素供給器
- 6 薬液貯槽
- 7 薬注ポンプ
- 8 精密ろ過装置

30

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 山本 英一

(56)参考文献 特開平09-010713(JP,A)  
特開平08-126873(JP,A)  
特開平09-024350(JP,A)  
特開平05-138167(JP,A)  
特開平02-265604(JP,A)  
特開平07-263430(JP,A)  
特開平04-058528(JP,A)  
特開平10-064867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C11D 1/00 - 19/00  
B01D 19/00 - 19/04  
B01D 53/22  
B08B 3/12