

申請日期	1999. 1. 15
案 號	88100592
類 別	H01L 21/304, C11D 7/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

9815024

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 新型名稱	中 文	電子材料用洗淨水
	英 文	DETERGENT FOR ELECTRONIC MATERIALS
二、發明 創作人	姓 名	1. 森田 博 志 2. 井田 純 一 3. 水庭 哲 夫
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 東京都新宿區西新宿3丁目4番7號 栗田工業株式會社內 2-3 同上所
三、申請人	姓 名 (名稱)	栗田工業股份有限公司 (栗田工業株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都新宿區西新宿3丁目4番7號
	代 表 人 姓 名	竹 藏 一 夫

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
① 1998年 1 月 16日 特願平 10-006221號
② 1998年 2 月 2日 特願平 10-021201號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域

本發明係關於電子材料用洗淨水。詳言之，本發明復關於一種在電子材料之溼法洗淨中，可將金屬雜質或天然氧化膜與污染微粒子一起同時予以除去之電子材料用洗淨水者。

既有之技術

以往對於半導體用矽酮基板，液晶用玻璃基板，光掩模用石英基板等之洗淨，主要者係採用過氧化氫與硫酸之混合液，過氧化氫與鹽酸和水之混合液，過氧化氫與氨水和水之混合液等，即以過氧化氫為基材之濃厚藥液在高溫下洗淨後即時以超純水，即由所謂之RCA洗淨法而進行洗滌。RCA洗淨法，雖為除去半導體表面金屬成分所不可缺之有效方法，並可同時除去附著在半導體表面之微粒子。惟依此方法，顯然必須使用大量之過氧化氫，高濃度之酸，鹼等而增高藥成本，同時加上洗滌用超純水之成本，處理廢液成本，調整排放藥品蒸氣所新洗淨空氣之空調成本等，需要付出額外之成本費用。茲欲降低其成本費用，企圖減低大量使用洗滌水，以及大量藥物之廢棄，和排放氣體對環境之負荷，近年以來已對濕法洗淨步驟進行改善。

例如，除去矽酮表面天然氧化膜步驟，即採用氟化氫酸系藥液之室溫處理。尤其有關於矽酮加工品的洗淨，大多採用以稀薄氟化氫酸洗淨加工之所謂「氟酸去銹」之洗淨方式。氟化氫酸洗淨之主要目的，係由氧化性之

五、發明說明 (2)

藥液處理步驟或洗滌步驟而達成，或為在靜置中除去所生成之矽酮表面的自然氧化膜，同時亦能除去籠絡在天然氧化膜中之金屬雜質。但以氟化氫酸淨化時，由於不能除去附著在電子材料表面之微粒子，故必須組合應用其他之洗淨步驟，例如含有氨水與過氧化氫之洗淨水，即所謂之 APM 洗淨等。又，氟化氫酸之洗淨，因有洗淨液氧化力之界限，故頗為困難完全除去如銅一般之氧化還原電位高之金屬雜質。

又，代替以往 RCA 淨化所做之洗淨，曾倡議使用混合氟化氫酸與鹽酸所生成之水溶液做為洗淨步驟。亦即，使用氟化氫酸 (50 重量%)，鹽酸 (35 重量%) 以及超純水，以 0.2:1:100 之重量比例混合成之洗淨水，在室溫下，可以有效率地除去鐵，鉻，鎳，銅，鋁等之金屬，此時所用之超純水，係使用溶存氧氣濃度低之超純水，如增加氟化氫酸之添加量時，已知在除去金屬之同時可去除天然氧化膜。然而，依照此種淨化方式，由於無法除去附著在電子材料表面上之微粒子，故有必要組合其他之淨化步驟，例如 APM 洗淨等。

又，縱然使用混合氟化氫酸與硝酸之水溶液，雖能獲得高效果之去除金屬，但此種洗淨液缺乏除去微粒子之能力，故需組合 APM 淨化等使用。

因此，要求需有一種在除去電子材料表面之金屬不純物或天然氧化膜時可同時除去附著在表面微粒子之電子材料用洗淨水。

五、發明說明 (3)

發明所欲解決之課題

是以，本發明之目的旨在於提供一種在電子材料之濕法洗淨當中，在除去金屬雜質或天然氧化膜時可一併去除微粒子污染之電子材料用洗淨水。

解決問題所需之手段

本發明者，旨在於解決以上之課題經由潛心研究之結果，發現氟化氫之水溶液或在氟化氫與氯化氫或硝酸之水溶液溶解以氫氣體或氧氣體，或氟化氫與過氧化氫與氧氣體所生成之洗淨水，可以有效地除去附著在電子材料表面之微粒子，同時更能除去污染金屬，天然氧化膜，並可發揮成終端理想氫等各種洗淨功能，並基於此灼見遽而完成本發明。

亦即，本發明係包括有，

- (1) 由溶解氟化氫與氫氣體或氧氣體所生成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。
- (2) 由溶解氟化氫與氫氣體所形成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。
- (3) 由溶解氟化氫與氧氣體所形成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。
- (4) 由溶解氟化氫與氫氣體以及氯化氫或硝酸所形成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。
- (5) 由溶解氟化氫與氧氣體以及氯化氫或硝酸所形成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。
- (6) 由溶解氟化氫與氧氣體以及過氧化氫所形成之水

五、發明說明(4)

溶液為特徵之電子材料用洗淨水。

(7) 如第(4)項或第(5)項所述之電子材料用洗淨水，其中，氟化氫之濃度為0.05~5重量%，而氟化氫或硝酸之濃度為0.01~5重量%。

(8) 如第(1)項，第(2)項或第(4)項所述之電子材料用洗淨水，其中氫氣體之濃度為0.4mg/l以上。

(9) 如第(1)項，第(3)項，第(5)項或第(6)項所述之電子材料用洗淨水，其中氧氣體之濃度為12mg/l以上。

(10) 如第(6)項所述之電子材料用洗淨水，其中過氧化氫之濃度為0.1~10重量%。

(11) 如第(1)項~第(10)項中任何一項所述之電子材料用洗淨水，其中屬於被洗淨物之電子材料為，半導體用矽酮基板，液晶用玻璃基板或光掩模用石英基板。

(12) 一種在第(1)項~第(11)項之任何一項所記載之電子材料用洗淨水各自傳達以超音波振動而進行淨化為特徵之電子材料之洗淨方法，以及

(13) 如第(12)項所記載之電子材料之洗淨方法，其中超音波振動之周波數係在400kHz以上者。

發明之實施形態

本發明電子材料用洗淨水之第一形態乃為溶解氟化氫及氫氣體所形成之水溶液。因使用本樣態之電子材料用洗淨水，於有效除去附著在電子材料表面微粒子之同時，除去矽酮表面之天然氧化膜，更且可完全達成最表面

五、發明說明(5)

矽酮之終端氫。

有關於本形態之洗淨水，於添加氟化氫後再使之溶解於氟化氫，形成所謂之緩衝氟酸。並藉由所生成之緩衝氟酸，可改善矽酮表面天然氧化膜之浸蝕速率與均勻性。

關於本形態之洗淨水，氫氣體之濃度宜為 0.4mg/l 以上，較好者為 0.7mg/l 以上，由最好為 1.0mg/l 以上。如氫氣體之濃度未滿 0.4mg/l 時，則去除微粒子之效果有不充分之虞。

本發明電子材料用洗淨水之第二樣態，係溶解氟化氫及氧氣體所形成之水溶液。因使用本樣態之電子材料用洗淨水，在有效果地除去附著在電子表面微粒子之同時，可去除矽酮表面之天然氧化膜，並可除去附著在表面之銅等污染金屬。由本樣態之洗淨水，所以有可能除去銅等污染金屬，在歸因於氧氣體提高洗淨液之氧化還原電位之緣故。本樣態之洗淨水，與第一樣態所示洗淨水的情形不同，無法完全達成最表面矽酮之終端氫。

關於本形態之洗淨水，雖對氟化氫之濃度無有特別限制，惟氟化氫之濃度宜為 $0.05\sim 5$ 重量%，而較好者為 $0.1\sim 1$ 重量%。如氟化氫之濃度未滿 0.05 重量%時，則有無法充分達成除去自然氧化膜及金屬效果之虞。氟化氫之濃度通常在 5 重量%以下則能充分發揮洗淨效果，如氟化氫之濃度超過 5 重量%時，則有耗費大量洗濯水之虞。

關於本形態之洗淨水，氧氣體之濃度宜為 12mg/l 以上

五、發明說明(6)

，較好為20mg/l以上，而最好為30mg/l以上。如氧氣體之濃度未滿12mg/l時，則微粒子及金屬之除去效果有不充分之虞。

本發明電子材料用洗淨水之第三樣態，乃為溶解氟化氫，氯化氫或硝酸以及氫氣體所形成之水溶液。因使用本樣態之電子材料用洗淨水，除可有效地除去附著在電子材料表面之微粒子以外，可除去附著在表面之銅等污染金屬，更能除去天然氧化膜，而可將最表面矽酮之氫完全形成在終端。由本樣態之洗淨水，其所以能同時除去微粒子，污染金屬與天然氧化膜，實係歸諸於氟化氫酸，氯化氫或硝酸之混合水溶液發揮同時除去污染金屬與天然氧化膜效果，以及所補助氫氣體溶解水發揮去除微粒子及天然氧化膜效果，兩者彼此相輔相成，各自所長而達成。

關於本形態之洗淨水，對於氟化氫之濃度無有特別限制，氟化氫濃度宜為0.05~5重量%，而最好為0.1~1重量%。如氟化氫之濃度未滿0.05重量%時，則天然氧化膜之去除效果變成不很充分。氟化氫之濃度通常在5重量%以下則能充分發揮洗淨效果，如氟化氫之濃度超過5重量%時，則洗濯水之需要量有過大之虞。

關於本形態之洗淨水，對於氯化氫或硝酸之濃度並無特別之限制，氯化氫或硝酸濃度宜為0.01~5重量%，較好為0.1~1重量%。如氯化氫或硝酸之濃度未滿0.01重量%時，則金屬之除去效果有不很充分之虞。氯化氫

五、發明說明(7)

或硝酸之濃度通常在5重量%以下則能發揮相當之洗淨效果，如氟化氫或硝酸之濃度超過5重量%時，則洗濯水的需要量有過大之虞。

關於本形態之洗淨水，氫氣體之濃度宜為0.4mg/l以上，較好為0.7mg/l以上，而最好為1.0mg/l以上。如氫氣體之濃度未滿0.4mg/l時，則微粒子之除去效果有變成不充分之虞。

本發明電子材料用洗淨水之第四樣態，溶解氟化氫，氟化氫或硝酸以及氧氣體所形成之水溶液。因使用本樣態之電子材料用洗淨水，於除去附著在電子材料表面上之微粒子之同時，得以有效地去附附著在表面之銅等污染金屬與天然氧化膜。本形態之洗淨水，比較第三形態所示之洗淨水，雖可得較高之金屬除去效果，但無法將最表面矽酮之終端基逕加完成。

關於本形態之洗淨水，對於氟化氫之濃度並無特別之限制，氟化氫之濃度宜為0.05~5重量%，較好為0.1~1重量%。如氟化氫之濃度低於0.05重量%時，則天然氧化膜與金屬之去除效果有不充分之虞。氟化氫之濃度通常在5重量%以下則能充分發揮洗淨效果，如氟化氫之濃度超過5重量%時，則洗濯水之需要量有過大之虞。

關於本形態之洗淨水，對於氟化氫或硝酸之濃度無有特別之限制，氟化氫或硝酸之濃度宜為0.01~5重量%，較好為0.1~1重量%。如氟化氫或硝酸之濃度不到0.01

五、發明說明(8)

重量%時，則金屬之去除效果有變成不充分之虞。氟化氫或硝酸之濃度通常在5重量%以下則能充分發揮洗淨效果，如氟化氫或硝酸之濃度超過5重量%時，則洗滌水的需要量有變成過大之虞。

關於本形態之洗淨水，氧氣體之濃度宜為12mg/l以上，較好為20mg/l以上，而最好為30mg/l以上。如氧氣體之濃度未滿12mg/l時，則微粒子之去除效果有變成不充分之虞。

本發明電子材料用洗淨水之第五樣態，係溶解氟化氫與過氧化氫與氧氣體所生成之水溶液。關於本發明之洗淨水，對於氟化氫之濃度雖無特別之限制，惟最好係在0.05~5重量%之範圍。如氟化氫之濃度未滿0.05重量%時，則對於去除附著電子材料表面之污染金屬或污染有機物等有不很充分之虞。如氟化氫之濃度超過5重量%時，則隨著濃度之增加而不能提升洗淨效果，而洗滌水之需要量有過大之虞。關於本發明之洗淨水，對於過氧化氫之濃度無有特別之限制，而以0.1~10重量%為佳。如過氧化氫之濃度未滿0.1重量%時，則對於附著在電子材料表面之污染金屬或污染有機物等之去除有不很充分之虞。如過氧化氫之濃度超過10重量%時，不但不會隨著濃度之增加而改善洗淨效果，而且有增加洗滌水需要量之虞。

關於本發明之洗淨水，除可將附著在電子材料表面之污染金屬或污染有機物以氧化分解除去之外，在被洗淨

五、發明說明(9)

物電子材料表面形成氧化膜而得以籠絡一部分污染物。氟化氫可認為係將污染金屬或污染有機物籠絡之氧化膜經由浸蝕作用而加以去除。因此，氟化氫與過氧化氫最好取得相互平衡之濃度者為佳，宜對應於過氧化氫之濃度而將氟化氫之濃度做為適宜之增減。

關於本形態之洗淨水，對於氟化氫之濃度並無特別之限制，氟化氫之濃度宜為0.05~5重量%，較好者為0.1~1重量%。如氟化氫之濃度未滿0.05重量%時，則自然氧化膜以及金屬之除去效果有變為不充分之虞。氟化氫之濃度通常在5重量%以下則能發揮相當之洗淨效果，如氟化氫之濃度超過5重量%時，則洗濯水的需要量有過大之虞。

關於本形態之洗淨水，氧氣體之濃度宜為12mg/l以上，較好者為20mg/l以上。如氧氣體之濃度低於12mg/l時，則對去除附著在電子材料表面之微粒子等有不充分之虞。

製造本發明電子材料用洗淨水所使用水之純度並無特別之限制，可因應被洗淨物所要求之表面精度而做選擇。亦即，比較被洗淨物表面清淨度所要求之水準，實質上在不被污染而具有純度之水，溶解氟化氫或氟化氫與氧化氫或硝酸以及氫氣體或氧氣體，或氟化氫與過氧化氫和氧氣體調製成電子材料用洗淨水，將此電子材料用洗淨水與被洗淨物接觸，而可除去被洗淨物表面之污染。是以，被洗淨物係無有需要特別嚴密清淨度之簡易元

五、發明說明(10)

件等情形，即可將工業用氟化氫酸，鹽酸，氫氣體，氧氣體，過氧化氫溶解於自來水等，即可生成為電子材料用洗淨水。惟在洗淨半導體用矽酮基板，液晶用玻璃基板，光掩模用石英基板，其他精密電子元件等電子材料之表面時，最好在具有相當高純度之超純水，溶解高純度之氟化氫酸，鹽酸，高純度之氫氣體，氧氣體，高純度之過氧化氫者為佳。超純水，在25℃時之電抵抗率為 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上，有機碳在 $10\mu\text{g/l}$ 以下，而微粒子則在10,000個/公升以下者為佳。如有需要時，可藉由過濾器除去電子材料用洗淨水中之極微細異物。

本發明電子材料用洗淨水之製法並無特別限制，例如在溶解一定濃度之氟化氫或氟化氫與氯化氫或硝酸之水，注入以氫氣體或氧氣體使之冒泡，或將溶解有一定濃度之氟化氫與過氧化氫所生成之水，灌注以氧氣體使之冒泡而予以製造。惟，因需預防氟化氫或酸成分之揮發，即宜以溶解預先以一定濃度之氫氣體或酸氣體所形成之水，再添加氟化氫或氟化氫酸與鹽酸或硝酸，或氟化氫酸與過氧化氫者為佳。比較溶解氫氣體或氧氣體之水用量，由於所添加氟化氫酸與鹽酸或硝酸，或過氧化氫之用量比較少，故在添加氟化氫酸與鹽酸或硝酸或過氧化氫以前之氫氣體或氧氣體之濃度，大致可形成為所獲得電子材料用洗淨水之溶存氣體濃度。

溶解在水中之氫氣體或氧氣體，最好係將水脫氣降低溶存氣體之飽和度後，供應以氫氣體或氧氣體在水中溶

五、發明說明 (11)

解氮氣體或氧氣體之方法皆為佳。其中，氣體之飽和度，即為溶解在水中之氣體含量除以壓力 10^6 Pa ，溫度 20°C 時之氣體溶解量所得之數值。例如，水和壓力 10^5 Pa ，溫度 20°C 之氮氣體接觸呈平衡狀態時，由於水對氮氣體之溶解量為 19.2 mg/l ，而溶解在水中之氣體僅為氮氣體，即其溶解量為 19.2 mg/l 水之飽和度為 1.0 倍，溶解在水中之氣體均為氮氣體，即屬於 9.6 mg/l 水之飽和度的溶解量為 0.5 倍。

以壓力 10^5 Pa ，溫度 20°C 與空氣接觸而呈平衡狀態之水，係溶解氮氣體 15.4 mg/l 及氧氣體 8.8 mg/l 形成為飽和度 1.0 倍狀態，如經由脫氣使氣體之溶解量形成為氮氣體 1.5 mg/l ，氧氣體 0.9 mg/l 時則水之飽和度為 0.1 倍。又，如水與壓力 10^5 Pa ，溫度 20°C 之氫氣體接觸而呈平衡狀態時，則水對氫氣體之溶解量為 1.6 mg/l ，而溶解在水中之氣體僅為氫氣體，如此，其溶解量為 0.8 mg/l 水之飽和度為 0.5 倍。更且，如水和壓力 10^5 Pa ，溫度 20°C 之氧氣體接觸而呈平衡狀態時，由於水對氧氣體之溶解量為 44.0 mg/l ，而溶解在水中之氣體僅為氧氣體，故其溶解量為 22.0 mg/l 水之飽和度為 0.5 倍。

在本發明中，氫氣體或氧氣體溶解於水之際，即高預先將水脫氣降低飽和度，使水中之氣體溶解容量形成空泛後，再溶解氫氣體或氧氣體為佳。在本發明中，即使用多段氣體透析膜組件而得以進行溶存氣體之去除以及氮氣體和氧氣體之溶解。例如，將氣體透析膜組件裝設

五、發明說明(一)

成2段，用前段之氣體透析膜組件以全溶存氣體為對象進行減壓膜脫氣，使用後段之氣體透析膜組件予以溶解氫氣體或氧氣體。將氣體透析膜組件設成2段，以全溶存氣體為對象進行減壓膜脫氣與氫氣體或氧氣體之溶解，不將氫氣體或氧氣體做無謂之放出，大致可定量溶解在水中。

本發明之電子材料用洗淨水，與電子材料，特別是受到微粒子等污染之電子材料接觸之方法並無特別限制，可依微粒子之種類，粒度，附著量等而做適當之選擇。例如，可將受到微粒子污染之電子材料浸漬於電子材料用洗淨水以分批方式加以洗淨，或可逐件處理進行件數式洗淨。關於件數式洗淨，係包括將受到微粒子污染之電子材料旋轉沖流以電子材料用洗淨水之旋沖洗淨等。

使用本發明之電子材料用洗淨水，在洗滌受到微粒子等污染電子材料之際，最好在電子材料用洗淨水中傳送以超音波振動。由於在電子材料用洗淨水中傳送以超音波振動，因此可進行有效果之去除微粒子等。在電子材料用洗淨水傳送超音波振動之方法並無特別之限制，例如，在分批洗淨中，可在貯存有電子材料用洗淨水之槽內傳送超音波振動，至於旋沖洗淨，可在流出電子材料用洗淨水之噴嘴部，傳送以超音波振動。所傳送超音波振動之周波數，宜為400kHz以上。較好為1MHz以上。如超音波之周波數，為以往所用之數十kHz時，想對於受到極為微細之微粒子污染之電子材料無法充分予以去

五、發明說明 (13)

除微粒子之虞，同時因超音波振動所持有之氣穴現象效果，而有在被洗淨物導致損傷之虞。

本發明之電子材料用洗淨水，在室溫下則顯示有優異之微粒子去除效果，除以微粒子高除去率洗淨電子材料之表面外，可因應各種形態之電子材料用洗淨水為目的而加以選擇，除去附著在表面之污染金屬，除去自然氧化膜，或達成終端理想氫，同時可進行微粒子之去除。是以，如採用本發明之電子材料用洗淨水，可達成半導體用矽酮基板，液晶用玻璃基板，光掩模用石英基板等電子材料之濕法洗淨步驟之簡略化。

〔實施例〕

以下即舉例詳細說明本發明，惟本發明並不受此等實施例之任何限制。

又，關於實施例及比較例，其洗淨效果係由以下方法逐加評估。

(1) 被洗淨物 A (使用在實施例 1, 2 以及比較例 1 者)

將直徑 6 英吋之矽酮基板，浸漬在分散有直徑 $1\mu\text{m}$ 以下氧化鋁微粒子之氯化銅水溶液 3 分鐘後用超純水洗濯，調製成污染之矽酮基板用做為被洗淨物。此受到污染之矽酮基板，具有天然氧化膜，受到微粒子 $22,000$ 個 / 基板與銅 1.5×10^{13} 原子 / cm^2 之污染。

(2) 被洗淨物 B (使用在實施例 3, 4 以及比較例 2 者)

將直徑 6 英吋之矽酮基板，浸漬在分散有直徑 $1\mu\text{m}$ 以下氧化鋁微粒子含有氯化銅與氯化第一鐵之水溶液 3 分

五、發明說明 (14)

鐘後，再用超純水予以洗濯，調製成污染矽酮基板做為被洗淨物之用。此污染之矽酮基板，具有天然氧化膜，係受到微粒子 22,000 個 / 基板，銅 1.5×10^{13} 原子 / cm^2 以及鐵 1.5×10^{13} 原子 / cm^2 之污染。

(3) 被洗淨物 C (使用在實施例 5 及比較例 3, 4 者)

將直徑 6 英吋之矽酮基板，浸漬在分散有直徑 $1 \mu\text{m}$ 以下之氧化鋁微粒子之氯化銅水溶液 3 分鐘後用超純水洗濯，調製成污染之矽酮基板做為被洗淨物。此污染之矽酮基板，受到微粒子 22,000 個 / 基板與銅 1.0×10^{14} 原子 / cm^2 之污染。

(4) 洗淨操作

從受到內藏有 1.6MHz 超音波發振器之超音波照射噴嘴 (波特雷公司, Fine Jet) 傳送超音波之洗淨水，在被污染之矽酮基板上使用葉片式旋沖洗淨裝置加以噴射。洗淨水之流量為 800ml/min，基板之旋轉速度為 500rpm，洗淨時間為 1 分鐘。洗淨後之超純水洗濯 30 秒，並將旋轉速度提升至 1,500rpm 並保持 20 秒，然後予以乾燥。

(5) 評估

(5-1) 微粒子

使用雷射散亂方式之基板上異物檢查裝置，計測基板上之微粒子。

(5-2) 銅濃度

依全反射螢光 X 線分析法，測定表面之銅濃度。由本方法所檢出之下限值為 2.0×10^9 原子 / cm^2 。

五、發明說明 (15)

(5-3) 鐵濃度

依全反射螢光×線分析法，測定表面之鐵濃度。

(5-4) 天然氧化膜

依照 XPS (X 線光電子分光) 分析法。測定表面之天然氧化膜。

(5-5) 終端氫

依照 FT-IR (傅利葉轉換紅外線分光) 分析法，測定表面之終端氫。

(5-6) 碳

依照 FT-IR 分析法，測定矽酮基板表面之碳含量。依照本法所檢出之下限值為 1.0×10^{12} 原子 / cm^2 。

(實施例 1)

混合 100 重量份溶解 1.2 mg/l 氫氣體之超純水與 1 重量份之 50 重量 % 氟化氫酸，調製電子材料用洗淨水，洗淨受到污染之矽酮基板。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在 100 個 / 基板以下，銅為 9×10^{11} 原子 / cm^2 ，無有天然氧化膜，終端基完全。

(實施例 2)

混合 100 重量份溶解有 30 mg/l 氫氣體之超純水，與 1 重量份 50 重量 % 之氟化氫酸，調製成電子材料用洗淨水，將污染之矽酮基板予以洗淨。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在 100 個 / 基板以下，銅為 1×10^{10} 原子 / cm^2 以下，無有天然氧化膜，終端氫係不完全。

五、發明說明 (16)

(比較例 1)

混合 100 重量份實質上不含有氧之超純水，與 1 重量份之 50 重量 % 氟化氫酸，調製成電子材料用洗淨水，將污染之矽酮基板予以洗淨。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在 11,000 個 / 基板以下，銅為 7×10^{11} 原子 / cm^2 ，無有天然氧化膜，終端氫係不完全。

實施例 1 ~ 2 與比較例 1 之結果，如第 1 表所示。

第 1 表

	溶解成分	微粒子 (個 / 基板)	銅 (原子 / cm^2)	天然氧化膜	終端氫
實施例 1	H_2 、 HF	<100	9×10^{11}	無	完全
實施例 2	O_2 、 HF	<100	$<1 \times 10^{10}$	無	不完全
比較例 1	HF	11,000	7×10^{11}	無	不完全

從第 1 表之結果可知，使用由溶解本發明之氫氣體或氧氣體與氟化氫水溶液所生成之電子材料用洗淨水，在

五、發明說明 (17)

除去污染矽酮基板之自然氧化膜之同時，亦能除去附著在表面之微粒子。又，在實施例1之溶解有氫氣體之洗淨水，則能達成理想之終端基，而在實施例2之溶解有氧氣體之洗淨水，亦能以相當低水準除去附著在表面之銅污染。相反者，無有溶解氫氣體或氧氣體僅由氟化氫之水溶液所生成之比較例1的洗淨水，雖能除去天然氧化膜，但微粒子之去除率僅有約50%。

(實施例3)

混合100重量份溶解1.0mg/l氫氣體之超純水，與0.2重量份之50重量%氟化氫酸及1重量份35重量%鹽酸，調製成電子材料用洗淨水，將污染之矽酮基板予以洗淨。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在100個/基板以下，銅為 2×10^{10} 原子/cm²，鐵為 1×10^{10} 原子/cm²以下，並除去天然氧化膜。

(實施例4)

混合100重量份溶解有30mg/l氫氣體之超純水，與0.5重量份50重量%氟化氫酸及1重量份之35重量%鹽酸，調製成電子材料用洗淨水，將污染之矽酮基板予以洗淨。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在100個/基板以下，銅為 1×10^{10} 原子/cm²，鐵為 1×10^{10} 原子/cm²以下，天然氧化膜即被去除。

(比較例2)

混合100重量份實質上不含有氧之超純水，與0.2重量份之50重量%氟化氫酸以及1重量份之35重量%鹽酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (18)

，調製成電子材料用洗淨水，將污染之矽酮基板予以洗淨。

洗淨後之矽酮基板，微粒子在 13,000 個 / 基板，銅為 1×10^{11} 原子 / cm^2 ，鐵為 1×10^{10} 原子 / cm^2 以下，天然氧化膜即被除去。

實施例 3 ~ 4 與比較例 2 之結果，如第 2 表所示。

第2 表

	溶解成分	微粒子 (個 / 基板)	銅 (原子 / cm^2)	鐵 (原子 / cm^2)	天然氧化膜
實施例3	H ₂ 、HF、HCl	<100	2×10^{10}	$<1 \times 10^{10}$	無
實施例4	O ₂ 、HF、HCl	<100	$<1 \times 10^{10}$	$<1 \times 10^{10}$	無
比較例2	HF、HCl	13,000	1×10^{10}	$<1 \times 10^{10}$	無

從第 2 表之結果可知，如使用溶解本發明之氫氣體或氧氣體與氟化氫和氯化氫水溶液所生成之電子材料用洗淨水，除可將附著在矽酮基板之銅及鐵去除外，並可同時除去微粒子。又，實施例 3，4 之洗淨水，亦能除去

五、發明說明 (19)

天然氧化膜。相反者，由不溶解氫氣體或氧氣體之氟化氫與氟化氫水溶液所生成之比較例 2 之洗淨水，雖能除去附著在表面之銅和鐵以及天然氧化膜，但微粒子的去除率僅達約 40%。

(實施例 5)

在溶解有氧氣體之超純水中，添加氟化氫酸與過氧化氫，其中氟化氫與過氧化氫之濃度各為 0.5 重量%，調製成溶存氧氣濃度為 30mg/l 之電子材料用洗淨水。

使用此種洗淨水清洗污染之矽酮基板，在清洗後基板所附著之微粒子數為 100 個／基板以下，銅和鐵同為在檢驗界限之下。

(比較例 3)

在和大氣呈平衡狀態之超純水中，加入氟化氫酸與過氧化氫，而氟化氫與過氧化氫之濃度各為 0.5 重量%，調製成溶解濃度實質上為零之電子材料用洗淨水。

使用此洗淨水清洗污染之矽酮基板後，經清洗後基板之微粒子附著數為 7,000 個／基板，銅和鐵同為在檢驗界限之下。

(比較例 4)

在和大氣呈平衡狀態之超純水中，添加氟化氫酸與過氧化氫和界面活性材料 [和光純藥工業公司，NCW-601A]，而氟化氫與過氧化氫之濃度各為 0.5 重量%，界面活性材料之濃度為 50mg/l，調製成溶解濃度實質上為零之電子材料用洗淨水。

五、發明說明 (20)

使用此洗淨水清洗污染之矽酮基板後，經清洗後基板之微粒子附著數為100個／基板，銅係在檢驗界限以下，碳為 5.0×10^{12} 原子／ cm^2 。

實施例5及比較例3～4之結果，如第3表所示。

第3表

	微粒子 (個／基板)	銅 (原子／ cm^2)	碳 (原子／ cm^2)
實施例5	<100	檢出下限值以下	檢出下限值以下
比較例3	7000	檢出下限值以下	檢出下限值以下
比較例4	<100	檢出下限值以下	5.0×10^{12}

參照第3表，關於使用溶解氟化氫與氧氣體由超純水所生成本發明之電子材料用洗淨水進行清洗之實施例5，可同時除去污染矽酮基板之微粒子與銅，不生成有附著在矽酮基板上之有機物。相反者，如使用僅溶解有氟化氫與過氧化氫之比較例3洗淨水，雖能除去污染矽酮基板上之銅，不生成有機物之附著，但僅能除去約1/3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

之微粒子污染仍有殘餘物，故有必要以其他步驟除去微粒子。至於使用溶解氟化氫與過氧化氫與界面活性劑之比較例4洗淨水，雖可同時除去污染矽酮基板上之微粒子和銅，惟在清洗過後之矽酮基板上尚附著有有機物，因此為了除去有機物需要使用含有臭氧的水加以洗淨，以及必須洗淨除去因臭氧水所發生之化學性氧化膜。

[發明之效果]

因使用本發明之電子材料用洗淨水，而得以有效地去除附著在電子材料表面之微粒子。更且，因應本發明之電子材料用洗淨水之目的，而可以除去附著在表面之污染金屬，去除天然氧化膜，或達成理想終端氫，並可同時進行微粒子之去除。因此如果採用本發明之電子材料用洗淨水，即能簡化並達成電子材料之濕法洗淨步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

電子材料用洗淨水

關於電子材料之溼法洗淨，係提供一種可將金屬雜質或天然氧化膜與微粒子污染一起同時加以去除之電子材料用洗淨水。

一種由溶解氟化氫及氫氣體，氟化氫及氧氣體，氟化氫，氧化氫或硝酸及氫氣體，氟化氫，氯化氫或硝酸及氫氣體，或氟化氫，過氧化氫以及氧氣體之所生成之水溶液為特徵之電子材料用洗淨水。

英文發明摘要(發明之名稱：

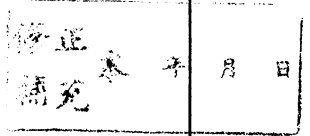
DETERGENT FOR ELECTRONIC MATERIALS

The invention provided a detergent for electronic materials, in a wet-cleaning of electronic materials which can be removed the metallic impurity or natural oxidation membrane including to remove the micro particle.

The invention pertain to a detergent for electronic materials the characterized in that dissolving a hydrogen fluoride and hydrogen gas, hydrogen fluoride and oxygen gas, hydrogen fluoride, hydrogen chloride or nitric acid and hydrogen gas, hydrogen fluoride, hydrogen chloride or nitric acid and oxygen gas, or hydrogen fluoride, hydrogen peroxide and oxygen gas forming a washing solution.

六、申請專利範圍

第 88100592 號「電子材料用洗淨水」專利案



(94 年 4 月 18 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解氟化氫與 0.4mg/l 以上的氫氣體或 12mg/l 以上的氧氣體所生成之水溶液者。
2. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解氟化氫與 0.4mg/l 以上的氫氣體所生成之水溶液者。
3. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解氟化氫與 12mg/l 以上的氧氣體所生成之水溶液者。
4. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解 0.05~5 重量%的氟化氫與 0.4mg/l 以上的氫氣體以及 0.01~5 重量%的氯化氫或硝酸所生成之水溶液者。
5. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解 0.05~5 重量%的氟化氫與 12mg/l 以上的氧氣體以及 0.01~5 重量%的氯化氫或硝酸所生成之水溶液者。
6. 一種電子材料用洗淨水，其特徵為係由溶解 0.05~5 重量%的氟化氫與 12mg/l 以上的氧氣體以及 0.01~5 重量%的過氧化氫所生成之水溶液者。