

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 33/12 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880003847.8

[43] 公开日 2009 年 12 月 23 日

[11] 公开号 CN 101610980A

[22] 申请日 2008.2.7

[21] 申请号 200880003847.8

[30] 优先权

[32] 2007. 2. 8 [33] US [31] 60/888,859

[86] 国际申请 PCT/US2008/001684 2008.2.7

[87] 国际公布 WO2008/097634 英 2008.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.3

[71] 申请人 丰塔纳技术公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 马克·J·贝克

[74] 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司

代理人 曾曼辉 黎 艳

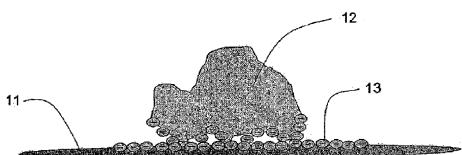
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称

粒子去除方法及化合物

[57] 摘要

一种清洁电子基板的方法和清洁溶液，所述基板例如半导体晶片、硬盘、光掩膜或压印模。所述方法包括：利用含有多聚磷酸盐的溶液接触所述基板表面；从所述表面去除所述清洁溶液。一个可选的步骤包括在清洁溶液与所述表面接触时，对所述清洁溶液施加声能，并在施加声能或不施加声能的情况下，通过利用冲洗溶液冲洗所述表面将清洁溶液从所述表面冲走。清洁溶液包括多聚磷酸盐，例如任何水溶性的多聚磷酸盐。取决于应用，清洁溶液也可以包括碱和/或一些悬浮粒子。清洁溶液也可以加入添加络合剂、胺、生物杀灭剂、表面活性剂和/或其他物质。



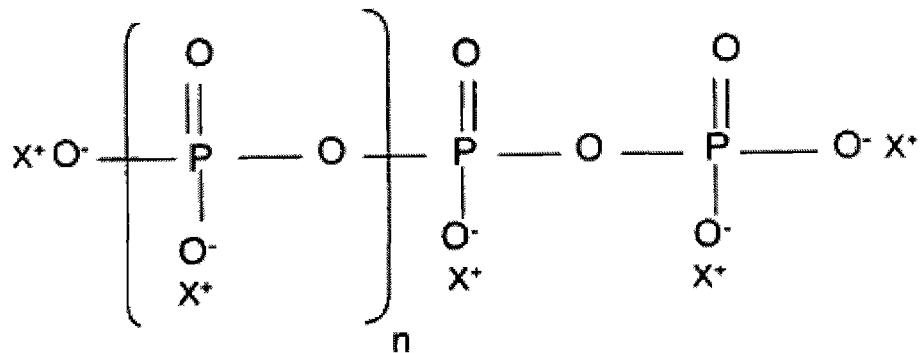
1. 一种用于清洁基板的方法，包括：利用含有多聚磷酸盐的溶液接触选自以下基板的表面：半导体晶片、光掩膜、压印模和硬盘；从所述表面去除所述清洁溶液。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述表面具有多个粘附在其上的粒子，当所述清洁溶液从所述表面上去除时，至少部分粒子从所述表面被去除。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述粒子为亚微粒子。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多聚磷酸盐为三聚磷酸盐。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多聚磷酸盐具有以下分子式：



其中  $n = 0$  至 1000。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述表面具有形成在该表面的至少一个电子特征，该电子特征的尺寸小于 0.3 微米。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述清洁溶液也包括碱。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述清洁溶液也包括多个悬浮粒子。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括：当清洁溶液与所述表面接触时，对所述清洁溶液施加声能。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，通过冲洗溶液冲洗所述表面，使所述清洁溶液从所述表面上去除，当所述表面被冲洗时，对所述冲洗溶液施加或不施加声能。

11. 一种清洁电子基板的方法，包括：将具有待清洁表面的电子基板放置在清洁室内，所述表面具有至少一个易碎图案；将含有多聚磷酸盐的清洁溶液与所述表面接触。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，还包括：对所述清洁溶液施加声能，从而至少部分声能被传递至所述表面。

13. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，还包括：利用冲洗溶液冲洗所述表面，将所述清洁溶液从所述表面上去除；对所述冲洗溶液施加声能，从而至少部分声能被传递至所述表面。

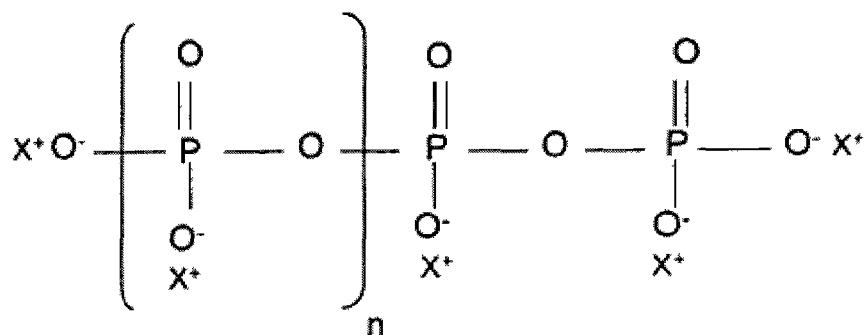
14. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述清洁溶液也包括多个悬浮粒子。

15. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述清洁溶液也包括碱。

16. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述易碎图案包括形成在所述表面的至少一个特征，该特征的尺寸小于 0.3 微米。

17. 一种用于清洁半导体晶片、光掩膜、压印模或硬盘的清洁溶液，包括：

多聚磷酸盐，该多聚磷酸盐具有以下分子式：



其中  $n = 0$  至 1000；

以及碱。

18. 根据权利要求 17 所述的清洁溶液，其特征在于：所述碱选自：KOH、NH<sub>4</sub>OH、TMAH 和胆碱。

19. 根据权利要求 16 所述的清洁溶液，其特征在于，还包括：多个悬浮粒子。

20. 根据权利要求 19 所述的清洁溶液，其特征在于：所述多聚磷酸盐包括三聚磷酸盐，所述碱包括氢氧化铵，且多个悬浮粒子选自：胶态二氧化硅、二氧化铈和氧化铝。

## 粒子去除方法及化合物

### 背景技术

目前，粒子去除通常通过机械和化学机制的结合来完成。存在有六种主要的机械方法从基板上去除粒子：（1）刷子擦洗；（2）浸入液体的同时，兆声波或超声波振动；（3）高压水或液体喷射；（4）气雾（气体环境中的加速的液体小液）滴射流轰击；（5）打磨或抛光；（6）冰冲击或冰轰击，或固体粒子或固体小球轰击。

在很多晶片或硬盘中，一些专用的工具被用来清除粒子，通常称为除尘器。在很多除尘器中，采用以上六种机械粒子清除方法的结合或其中一个时，只是在室温或有时采用加热的去离子水。有时可以加入化学物质，以增强清除效率。通常，这六种去除粒子的机械方法中的一个或多个也被用在清洁工具中。清洁工具与除尘器不同之处在于，在清洁工具中通常清除粒子的这六种方法之一与化学物质（而不是简单的去离子水）结合，以通过机械方法和化学方法的结合去除粒子，除了粒子去除功能之外，还可以有其他功能。例如，金属杂质，有机杂质，甚至  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、poly-Si、Ni、Co、Ti、TiN 或其他层的湿法蚀刻，以及光蚀刻的湿法剥离都可以在清洁工具中进行。

在硬盘的除尘器或清洁工具中，通常采用超声波、兆声波和刷子的结合来清洁硬盘媒介。添加各种化学物质，以去除该硬盘上的粒子。在晶片的清洁工具中，去除粒子更为常用的结合是，兆声波振动与  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  液体混合物的结合，其中晶片浸入在所述液体混合物中。在半导体工业中通常采用的兆声波系统采用接近或大约 1 MHz 的频率。

在兆声波被发明之前，采用的是超声波。超声波的频率范围为 20 kHz 至约 120 kHz。尽管如此，由于兆声波的发明，超声波很少用于半导体基板，因为在频率在 20 kHz 至约 120 kHz 存在潜在损害。因此，具有接近或约 1 MHz 的频率的兆声波是半导体基板现有技术的状态。在硬盘工业中，采用各种频率，从 40 kHz 至 1 MHz。硬盘工业中通常采用的频率为约 400 kHz。

用于去除粒子（特别是在半导体晶片上的粒子）的最常用系统是与  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的液体混合物一起使用的兆声波。这部分称为 RCA 清洁顺序，原先由 W.A. Kern 和 D.A. Puotinen 在 RCA 公司在 1965 年研发，并于 1970 年公布在，RCA Rev., 31, pp.187-206 (1970)。传统的 R C A 清洁顺序包括两个步骤，SC-1 步骤（标准清洁-1 步骤）和 SC-2 步骤（标准清洁-2 步骤）。特别地，该 R C A 顺序的粒子清除功能通过 R C A 清洁循环的 SC-1 步骤进行。SC-1 有时也称为 A P M 步骤（Ammonia Peroxide Mixture，氨水和过氧化氢混合液）。SC-1 步骤（标准清洁-1）主要目的在于清洁金属污染物。而 SC-2 步骤（标准清洁-2）主要目的在于清除金属污染物。SC-1 步骤包括  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% 浓度，以  $\text{NH}_3$  重量计)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (31% 浓度，以  $\text{H}_2\text{O}_2$  重量计)/70 °C 的离子水为 1/1/5 混合物。该方法上，在于混合比例和温度上已经存在很多变体。

由于粒子清洁步骤在半导体工业上的重要性，已经有很多研究该粒子去除步骤的机制。可以使用化学方法，而没有加入任何机械去除机制。现在已经广泛地被接受的是，当没有机械方法加入到化学方法中时，即当粒子去除仅由化学接触完成时，然后接触的化学物质仅仅通过粒子的表面以下蚀刻（Underetching）而去除粒子。由 Hiroyuki Kawahara, K. Yoneda, I. Murozono 和 T. Tokokoro 编写的“‘Removal of Particles on Si Wafers in SC-1 Solution,’ IEICE Trans. Electron., Vol. E77-C, No. 3, March 1994, p. 492”较好地公开了该机制。

表面以下蚀刻理论（Underetching theory）如下：通过清洁化学物质，将一定量的表面层均匀地去除或蚀刻整个基板的表面，通常是在晶片或光掩膜或压印模或硬盘基板上。当蚀刻该表面层时，材料下面的粒子也被蚀刻掉，该蚀刻过程将粒子从所述表面上去除。随后，粒子被冲洗出。

由于现有技术中通过化学方法清除粒子只依靠切除式的蚀刻，而由于蚀刻提高了温度，大家都知道粒子去除效率随温度而提高。例如 M. Meuris 等人在“Microcontamination, May 1992, p. 31”所记载。因此，SC-1 方法通常使用在较高的温度。也可以通过利用更高的化学浓度来提高蚀刻效果。如果蚀刻对于设备或基板过于苛刻，那么有时需要降低温度，但粒子去除效率将随之降低。

在现有技术中，当使用 SC-1 方法，而没有任何机械去除方法时，使用的温度在室温和约 80 °C 之间。如果没有依赖于化学切割，而是依赖机械方法去除粒子时，那么不需要高温。例如，当利用 SC-1 与兆声波一起去除粒子时，SC-1 或任何可选的高 pH 化学物质只作为防止粒子再沉积。当采用兆声波时，粒子可以通过兆声波震动形成气穴现象而将粒子去除，并通过高 pH 值的 SC-1 化学物质或高 pH 值的化学物质，防止其再次依附在表面上。

由于兆声波依赖于气穴现象去除粒子，而气穴现象不太依赖于温度，但很依赖于溶解的气体，已经发现兆声波和 SC-1 结合的情况下，当没有气体存在时去除不了任何粒子。可以在没有任何溶解的气体存在的情况下，产生气穴现象，称为真空气穴现象，但是这只有在很高功率水平下才可能。因此，在正常功率水平下，典型的 10-100W，当没有溶解的气体存在时不存在气穴现象，因此当使用兆声波而没有任何溶解气体时事实上没有粒子去除效率。在“R. Gouk, J. Blocking, S. Verhaverbeke, "Effects of Cavitation and Dissolved Gas Content on Particle Removal in Single Wafer Wet Processing", in Proceedings of Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference (SPWCC) 2004, Santa Clara, CA, 2004”中，描述了在 925kHz 下，功率水平达  $0.15\text{W/cm}^2$  (相应于在 300mm 晶片上 100W)，对于溶解气体水平 30ppb O<sub>2</sub> 来说基本上没有粒子去除效率。只有对于功率在  $0.3\text{W/cm}^2$  (200W) 之后，粒子去除效率开始变为非零 (20%)。尽管如此，即使在只有 100W 和溶解气体 300ppb (在该案例中为 O<sub>2</sub>)，粒子去除效率为 90%。这清楚地表明由于溶解气体泡沫的气穴现象，溶解气体对粒子去除效率的影响。

现在，清洁的悖论几经浮现。兆声波振动对于清除粒子很有效，且温度范围较广，但兆声波振动产生的气穴现象（用来去除粒子）同样破坏晶片、光掩膜、压印模上细小的图

案，甚至先进的硬盘也开始使用有图案的表面。事实上，半导体制造及硬盘制造的先进技术中，晶片、光掩膜、压印模和硬盘变得很小，以至于它们很易碎并容易有机械损伤。当晶片上图案大小在宽度或至少一个尺寸小于 0.3 微米时，这开始变成是一个问题。最初，这个问题通过降低兆声波能量，但是随着在一个尺寸小至 22 nm 时，任何兆声波能量或任何气穴现象都将破坏这种图案。

因此，需要用于将小颗粒从晶片前面清除且不损坏易碎结构的新方法。表面以下蚀刻的机制没有破坏易脆结构，但是也不能再使用，因为装置很小，以至于表面以下蚀刻可能将装置表面的有价值的材料去除，从而装置性能将会退化。这是我们当前面对的清洁悖论。

这就是问题所在，因为当代的很小的装置具有靠近顶表面的起作用区域。这在半导体晶片和由该晶片制成的装置方面，被记载在 F. Arnaud、H. Bernard、A. Beverina、E.El-Frahane、B. Duriez、K. Barla 和 D. Levy 作公开的“Advanced Surface Cleaning Strategy for 65 nm CMOS device Performance Enhancement”，Solid State Phenomena VoIs. 103-104 (April 2005) pp. 37-40”中。在该公开中，F. Arnaud 等人清楚地表明，通过降低表面以下蚀刻增强晶体管的特性。因此，当清洁小的图案时的悖论：机械去除不能再用于小粒子去除，因为这也可能损坏细小的图案，并且通过表面以下蚀刻的传统化学去除粒子的方法也不能再使用，因为去除的表面材料现在是装置的重要部分。

即使在那些基板不是完全平坦的、以及损坏量不是很重要的情况下，对于很小的粒子，机械方法再也不起作用。机械方法去除粒子，例如但不限于，刷子擦洗、喷洒气雾剂轰击、和超声波及兆声波振动，对大的粒子很有效，但是对于小粒子将失去效力。因此，需要改良的化学方法，以去除这些小的粒子，即使基板上没有图案。这对于化学机械抛光(Chemical mechanical polishing, CMP) 后的硬盘和晶片确实如此。

另一种已经存在很久、用于从基板上去除污染物的技术是打磨或抛光。这项技术通常在很多行业中被用于从平面上去除包括整体依附层的污染物。在半导体和硬盘工业中，抛光和清洁含有泥浆的粒子广泛地用在平面上，并很久之前就为人所知。这通常利用含有化学物质或泥浆的硬的粒子来进行。较常用的粒子来源是二氧化硅，如美国专利号 4,050,954 所示。即使至少早在 1970 年代以来，这种含有化学物质的二氧化硅已经被用于抛光半导体基板，直到 1990 年代，含有化学物质的二氧化硅才为人所知。现有技术中一篇记载了利用含有用于清洁半导体晶片的文献是美国专利号 5,846,335。

总而言之，现有技术中没有提供一种去除粒子（包括去除顽强粘附的粒子）的方法，能够有效地将粒子从带有易碎结构的表面上去除，而不损坏易碎结构。因此，在半导体工业和硬盘工业中，迫切需要一种用于将小粒子从半导体晶片、光掩膜、压印模和硬盘的前面或背面去除的方法，且不破坏细小结构，并且表面材料没有实质性的表面以下蚀刻。在现有技术中，粒子去除是通过结合机械作用力、底切蚀刻和温和的粒子去除（例如仅仅在室温下用去离子水冲洗）。现在需要的是一种有效的粒子去除方法，无须机械作用力，也无须底切蚀刻。当处理晶片、光掩膜、压印模和硬盘上的小粒子和易碎图案时，这种温和的粒子去除方法是必要的。

## 发明内容

本发明为用于清洁电子基板的方法和清洁溶液，所述基板可以是半导体晶片、硬盘、光掩膜或压印模。所述方法包括以下步骤：使含多聚磷酸盐（Polyphosphate）的清洁溶液接触基板的表面；然后，将清洁溶液从所述表面上去除。该方法另外可选的步骤包括当清洁溶液与所述表面接触时，施加声能至清洁溶液，以及通过用清水溶液清洗所述表面，同时对清水溶液施加或不施加声能，以将清洁溶液从所述表面去除。

清洁溶液包括多聚磷酸盐，例如任何水溶性多聚磷酸盐。带阳离子例如  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  或  $RsNH^+$  的三聚磷酸盐，在本发明中尤为有用。在本发明中，清洁溶液也可以包括碱，例如  $KOH$ ,  $NH_4OH$ ,  $TMAH$  或胆碱（Choline），和/或一些悬浮粒子例如胶态二氧化硅，二氧化铈和氧化铝。清洁溶液中也可以添加络合剂（Complexing Agent）、胺、生物杀灭剂（Biocide）、表面活性剂和/或其他物质。

## 附图说明

图 1 为晶片上的粒子的侧视示意图；

图 2 为根据本发明的单晶片旋转喷射清洁室的侧视示意图；

图 3 为根据本发明的加速雾化气雾剂喷嘴的侧视示意图；

图 4 为根据本发明的单晶片旋转喷射工具的侧视示意图；

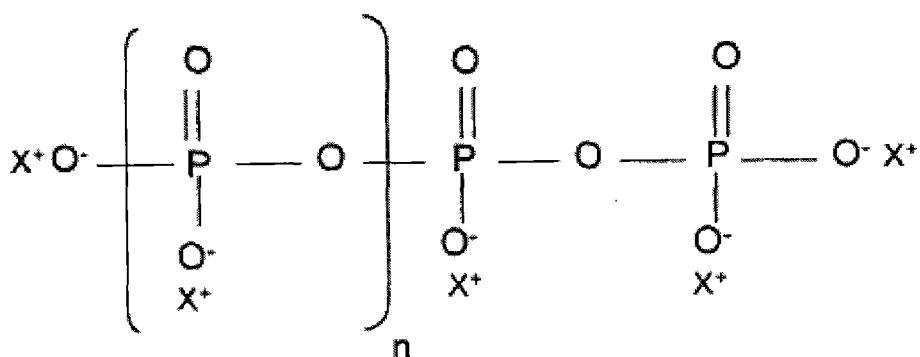
图 5 为若干个声波（声学）传感器；

图 6 为根据本发明的斜边清洁装置的侧视示意图。

## 具体实施方式

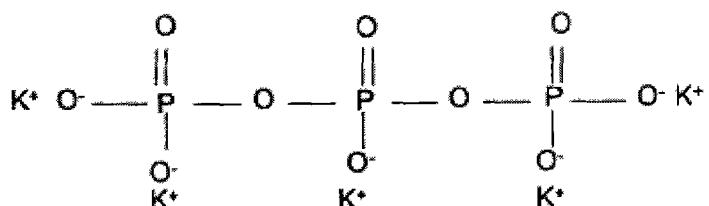
根据本发明，通过简单地将电子基板与含有多聚磷酸盐的溶液接触，将小粒子从电子基板上清除，所述电子基板可以是晶片或硬盘，或用于制造这些晶片或硬盘的基板，例如光掩膜或压印模。此粒子的清除（或清洁）可以甚至在没有机械作用力的情况下除去粒子。当然，清洁方法可以增加机械作用力，例如，但不限于，超声波或兆声波振动，气雾剂喷射轰击，刷子擦净或聚氨酯布抛光。

可以用于本发明的多聚磷酸盐包括任何水溶性多聚磷酸盐。例如，具有以下分子式的线性多聚磷酸盐可以用于本发明：

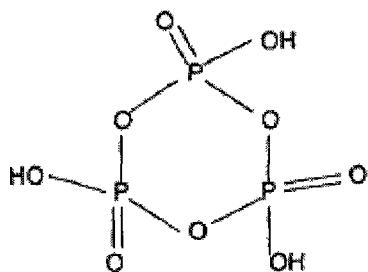


其中:  $n=0, 1, 2, 3, \dots, 1000$  以及  $X^+ = H^+, Na^+, K^+, NH_4^+, R_3NH^+$  和  $NR_4^+$ 。 $X^+$ 可以为这些阳离子的结合, 或为选自这些阳离子的单一阳离子, 该单一阳离子重复在多聚磷酸盐的每个  $X^+$ 位置上。

具体例子线性多聚磷酸盐包括三聚磷酸钠 ( $n=1, X^+=Na^+$ ), 三聚磷酸钾( $n=1, X^+=K^+$ ), 三聚磷酸铵( $n=1, X^+=NH_4^+$ ), 三聚磷酸三乙醇胺 (Triethanolamine tripolyphosphate , 其中  $n=1, X^+=$ 三乙醇胺阳离子), 三聚磷酸胆碱(Choline tripolyphosphate, 其中  $n=1, X^+=$ 胆碱阳离子), 三聚磷酸四甲基铵 (Tetra Methyl Ammonium (TMA) tripolyphosphate, 其中  $n=1, X^+=TMA^+$ ), 焦磷酸四钠(Tetra-sodium pyrophosphate, 其中  $n=0, X^+=Na^+$ ), 焦磷酸四钾 (Tetra -potassium pyrophosphate , 其中  $n=0, X^+= K^+$ ), 焦磷酸四铵 (Tetra -ammonium pyrophosphate, 其中  $n=0, X^+= NH_4^+$ ), 焦磷酸二氢二钠 ( $n=0, X^+=Na^+$  和  $H^+$ ), 焦磷酸二氢二铵 ( $n=0, X^+=NH_4^+$  和  $H^+$ ) 以及多聚磷酸铵( $n=1-60, X^+=NH_4^+$ )。优选三聚磷酸五铵 (Penta-ammonium tripolyphosphate ) , 因为没有碱金属例如  $Na$  或  $K$ 。当可以采用钾时, 优选采用三聚磷酸钾。三聚磷酸钾的结构如下:



其他水溶性多聚磷酸盐也可以采用, 例如聚偏磷酸钠、聚偏磷酸钾或聚偏磷酸铵。聚偏磷酸盐典型的例子是六偏磷酸钠。三偏磷酸的结构如下:



优选地, 可以采用三聚磷酸盐。典型的有三聚磷酸钠或三聚磷酸钾, 或者采用三聚磷酸五铵。也可以采用其他的三聚磷酸盐, 例如, 但不限于, 三聚磷酸三乙醇胺(Triethanolamine tripolyphosphate)或三聚磷酸。在浓缩源溶液中的多聚磷酸盐通常在 0.5wt% 至 200wt% 之间, 优选 2% 至 150wt% 之间, 更优选在 5% 至 100wt% 之间, 此比例为多聚磷酸盐相对添加的液体的重量比。最大的浓度通常由三聚磷酸盐的溶解限度决定。三聚磷酸钾的溶解性比三聚磷酸钠的溶解性高得多。例如, 三聚磷酸钠的溶解性仅为约 20wt%。另一方面, 三聚磷酸钾的溶解性更高, 可以甚至高达约 150wt%浓度。同样, 三聚磷酸五铵的溶解性也很好,

但是并不是很容易得到。在使用时源溶液稀释后，用于清洁基板的三聚磷酸盐的最后浓度优选在 0.2%- 15%。

三聚磷酸盐、优选的三聚磷酸钾或三聚磷酸五铵，也可以取代普遍存在的 SC1 溶液中的 NH<sub>4</sub>OH。

相对于传统的氢氧化铵(NH<sub>4</sub>OH)和过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液，三聚磷酸钾或三聚磷酸五铵(加入或不加入过氧化物)为更好的清洁溶液。三聚磷酸盐和优选的三聚磷酸钾或三聚磷酸五铵可以单独或结合使用，并且也可以与氢氧化铵或氢氧化钾结合使用。加入氢氧化钾或铵是为了增加溶液的 pH 值。同样，也可以加入表面活性剂和螯合剂。最后，为了制成清洁溶液，可以加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，以制成普遍存在的 SC-1 溶液类似物。加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有利于避免 Si 表面刻蚀。浓缩源溶液中的三聚磷酸盐通常在 0.5% 至 200%，并优选在 2% 至 150%，并更优选 5% 至 100%。当氢氧化铵加入到浓缩源溶液中时，加入的浓度范围为 1%-28wt% (NH<sub>3</sub> 的重量)，以制成含有氢氧化铵和多聚磷酸铵的源溶液。氢氧化钾可以被加入到源溶液中的三聚磷酸钾，范围为 0.001%-45% (KOH 的重量)。

在稀释后，用于清洁的多聚磷酸盐的最后浓度优选为 0.2%- 15%。典型地，源溶液将由去离子水(DI water)稀释 5 至 50 倍，以制成基板清洁溶液，优选在 7 至 25 倍，并更优选为 9 至 15 倍。

源溶液也可以含有 0.01% 至 20% 的有机胺。有机胺化合物可以选自链烷醇胺(例如单链烷醇胺：一乙醇胺，异丙醇胺，二乙基乙醇胺，乙基二乙醇胺，二链烷醇胺：二乙醇胺，二异丙醇胺，2-甲氨基乙醇，吗琳，三链烷醇胺：三乙醇胺，三异丙胺)，烷基胺(例如单烷基胺，一甲胺，一乙胺，一丙胺，一丁胺，单戊胺，环己胺，二烷基胺：二甲胺)，亚烃基胺(例如单链亚烃基胺：乙二胺，丙二胺，三乙烯四胺)，及其混合物。这些原料的优选例子是一乙醇胺、乙二胺、三乙烯四胺及其混合物。最优先的是一乙醇胺。有机胺的量优选在 0.01% 至 20%，更优选在 0.2% 至 2%。

源溶液也可以含有生物杀灭剂，例如异噻唑啉酮(MIT)或异噻唑啉酮盐酸盐(C4H4NOS, HCl)。生物灭杀剂的浓度优选为 1 ppm 至 100 ppm，更优选地为 30ppm 至 70ppm。

也可以添加表面活性剂。通常优选非离子表面活性剂。优选的表面活性剂为带有结构 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>m</sub>H 的氧化乙烯型表面活性剂。理想地，烃链中碳原子的数量 n 为氧乙烯基数量 m 的 1.5 或低于 1.5 倍。理想地，碳原子数量 n 为氧乙烯基数量 m 的 0.5 倍。C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>11</sub>H 是一种不错的非离子表面活性剂。浓缩的溶液中，表面活性剂的浓度在 0.1% 至 5% 之间。浓缩的溶液中，优选的浓度为 0.5% 左右。水稀释之后并用于清洁表面的浓度优选为按重量计 0.0001 至 0.5%。按重量计，这处于 1ppm 和 5000ppm 之间。更优选地，稀释之后的浓度处于 10 ppm 和 500 ppm 之间。

也可以添加螯溶剂或络合剂。优选的螯溶剂或络合剂或螯合剂为含氮羧酸，例如乙二胺四乙酸(Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)和二乙烯三胺五乙酸(Diethylenetriaminepentaacetic acid, DTPA)。从清洁效果方面考虑，特别优选乙二胺，N,N-

邻羟基苯乙酸基酸(Ethylenediaminedi-o-hydroxyphenylacetic acid, EDDHA)。浓缩溶液中鳌溶剂的浓度处于0.1%和5%之间。优选地，浓度为0.5%左右。在水稀释后并用于清洁表面时，鳌溶剂的浓度优选在10ppm和500ppm之间。

为了本发明的清楚性，在本发明剩余部分中，我们将讨论三聚磷酸盐，即使其他水溶性多聚磷酸盐也可以使用。当清洁溶液中不允许有碱金属时，优选多聚磷酸铵，但为了本发明的清楚性，在本发明剩余部分中，我们将主要讨论三聚磷酸盐。如果允许存在碱金属，那么优选三聚磷酸钾。溶液中钾可以有效地冲洗表面，因为它不与晶片表面或光掩膜粘合，并极溶于去离子水中。

不采用本发明的多聚磷酸盐，或与本发明的多聚磷酸盐一起，含有其他粒子的溶液可以通过与这些基板前面接触，从而去除所述前面上的粒子，即使在没有机械力作用下。虽然这看起来很简单，但是在清洁方面，这不同常理并且完全出乎意料。即使前人已经注意到在清洁溶液中加入粒子可以帮助清洁，这些方法将清洁溶液与本身也去除粒子的机械搅拌方法结合。另外，所有以前的发明人只在平面的基板上使用这种清洁溶液，即晶片没有结构或者完全平面的晶片。在本发明中，已经发现，将半导体表面接触添加有擦洗粒子的溶液，可以去除粘附在含有易碎结构的基板表面上大量的颗粒，所述基板可以是晶片、光掩膜或压印模，即使没有任何机械搅拌，更重要的是不会破坏这些易碎结构，并最终这些清洗粒子不残留在基板上。不受理论限制，这种出乎意料的效果是由于溶液中粒子与晶片表面上颗粒之间的排斥。在根据本发明用于清洁脆性结构的溶液，含有悬浮的擦洗粒子，这些粒子是有意加入的。优选的悬浮擦洗粒子为二氧化硅颗粒。二氧化硅颗粒已经长期被用在磨料浆中，很容易可以获得不同尺寸的颗粒。

一种优选的使用时的清洁溶液为稀氨水中胶态二氧化硅和多聚磷酸盐的悬浮液。这种使用时的清洁溶液优选在装配制造处(Fab)中(在此处，基板被清洁)由浓缩溶液和水稀释制得。源溶液优选为浓缩溶液，该浓缩溶液为非现场制造，并运至装配制造处最终将其与水稀释。浓缩源溶液根据本发明优选包括浓度在1~28wt%(以NH<sub>3</sub>)之间的NH<sub>4</sub>OH和浓度优选在0.001~40%之间的胶态二氧化硅。更优选地，浓缩源溶液中，NH<sub>4</sub>OH浓度在5~28wt%(以NH<sub>3</sub>)之间，而胶态二氧化硅的浓度范围在0.01~40wt%之间。胶态二氧化硅的尺寸大小优选在7nm至500nm范围内，并优选在12nm至100nm范围内。通常，这种浓缩溶液将在装配制造(Fab)中，在使用前用水稀释，比例为1:5至1:200。更优选地，稀释比例为1:8至1:100，更优选地在1:10至1:20。在使用时，也可以加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，以制备与普通SC-1溶液类似的溶液。

当与二氧化硅颗粒一起使用时，三聚磷酸盐的浓度类似于没有胶态二氧化硅颗粒存在时的三聚磷酸盐的浓度。这将是含有三聚磷酸盐和胶态二氧化硅颗粒的溶液。

含有悬浮二氧化硅颗粒的溶液或含有水溶性磷酸盐的溶液或同时含有悬浮二氧化硅颗粒和水溶性磷酸盐的溶液(含有或不含胺)，表面活性剂和/或鳌溶剂优选可以在淋浴或沉浸式装置中，与晶片基板、硬盘、光掩膜或压印模接触，这可以是单个晶片或一批晶片，或者在回转晶片型装置中，在该回转晶片型装置中也可以是单个晶片或一批晶片，或者在如美国专利号6,616,772 B2, 7,000,622 B2和7,045,018 B2中公开的水平接近清洁器，或

者适合使溶液接触一个或多个晶片的其它类型装置，其中所述溶液含有悬浮胶态二氧化硅颗粒和/或水溶性磷酸盐、并带有或不带有 NH<sub>4</sub>OH 或 KOH 或其他化学物质、且带有或不带有胺、表面活性剂和/或螯溶剂。

最后，显然可以在含有悬浮胶态二氧化硅和/或水溶性磷酸盐且带有或不带有 NH<sub>4</sub>OH 或 KOH 的溶液中，加入其他物质。在该溶液中加入其它物质不背离本发明的思想。尤其是，可以在溶液中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

同样，可以用其他悬浮颗粒取代胶态二氧化硅颗粒，或者与胶态二氧化硅颗粒一起使用。例如，其它悬浮颗粒可以是二氧化铈（即 CeO<sub>2</sub>）颗粒，以及氧化铝（即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）颗粒。尽管如此，为了使本发明清楚，在本发明的其它部分，我们将主要讨论悬浮胶态二氧化硅颗粒，尽管也可以使用其它合适的悬浮颗粒。

在简单地将含粒子溶液或含多聚磷酸盐溶液接触所述表面上的基础上，所述表面上顽强粘附的颗粒的去除效率，可以通过下文的几种方式得以提高。

该现有技术为例如兆声波、气雾剂喷射、利用 PVA 刷子的洗擦作用、以及聚氨酯布抛光。事实上，兆声波作用由于在溶液中溶解气体而产生气穴现象。这些气穴现象导致对粘附粒子的机械搅动，从而将其从晶片表面驱离。兆声波的作用是通过降低边界层，并从而使悬浮胶态二氧化硅颗粒接近晶片表面，从而靠近需要去除的粘附颗粒。气雾剂喷射技术通过使液体很快流过晶片表面，产生作用在粘附颗粒上的机械力。气雾剂喷射技术可以设置只将作用力作用在大颗粒和大外形特征。因此，气雾剂喷射技术可以选择性地将作用力施加在大颗粒和大外形特征上，而不是易碎的小颗粒和小外形特征上。气雾剂技术也降低了边界层，从而与悬浮的二氧化硅颗粒一起作用，其作用方式类似兆声波。

另外，在清洁结束之后，最好能利用改良的去离子水进行冲洗。该改良的去离子水冲洗可以包括利用兆声能，但没有气体，以避免气穴现象，或高频的兆声波能量。改良的去离子水也可以通过喷射冲洗。喷射冲洗可以为常规水喷射或气雾剂喷射。常规水喷射是有效的；优选地，流速超过每个基板 1L/分钟是非常有效的。

温度可以在 0°C 到 100°C 的任何温度，并优选室温，因为其方便且经济。为了粒子性能更好，更优选较低的温度。最优选在 1°C 至环境温度之间的低温。

利用多聚磷酸盐和/或胶态二氧化硅颗粒清洁之后，特别是在利用多聚磷酸钾和/或使钾稳定的二氧化硅粒子溶液之后，需要去除所有的钾，所有的多聚磷酸盐和所有的二氧化硅。通常，这可以通过彻底冲洗来完成。如果最低水平的钾和磷酸盐残留确实有必要，那么可以采用第二阶段的清洁，首先基于 NH<sub>4</sub>OH 清洁，例如 SC-1 或者仅仅是基于 NH<sub>4</sub>OH 清洁，随后基于 HCl 清洁，例如 SC-2 或者仅仅是基于 HCl 冲洗水。作为选择，基于 NH<sub>4</sub>OH 的步骤可以跳过，并且冲洗通过 HCl 来酸化。

为了进行说明，下面将描述本发明的浓缩溶液和清洁溶液方法和原理，以及用于清洁晶片前面、硬盘、光掩膜或压印模以及晶片斜面的方法和装置。本专利申请的其余部分中，为了简洁，我们将主要描述晶片，但必须清楚其它基板例如硬盘和用于制造这些晶片或硬

盘的基板例如光掩膜和压印模（带有或不带有易碎特征）也可以采用本发明的方法、装置和溶液进行清洁。

不受制于理论，通过使额外的静电荷添加在粒子上，以及提供增强的静电排斥力，使水溶性磷酸盐与粘附颗粒相互作用。这如图 1 所示。在图 1 中，晶片 11 表面上具有粘附的颗粒。水溶性多聚磷酸盐放置负电荷 13 到晶片表面和粒子表面上。这些负电荷之间的排斥力意味着表面和颗粒相互排斥，从而将颗粒去除。图中只显示了与氧化铵去除颗粒有关的电荷。带有水溶性磷酸盐的本发明的溶液去除颗粒优于传统的氢氧化铵溶液，例如普通的 SC1 溶液或其它用于清洁晶片或硬盘或光掩膜或压印模的现有溶液。

根据本发明的典型配制溶液将通过以下例子进行说明。

**例 1：**典型的源多聚磷酸盐溶液通过非现场配制，将多聚磷酸盐与去离子水混合至高浓度。根据本发明一个简单的浓缩溶液的典型配制如表 1 所示：

试剂	配制 1L 浓缩溶液的量
三聚磷酸钾（固体粉末）	1000g
水	配制 1L 的余量

该溶液中可以加入其它物质，例如 KOH、NH<sub>4</sub>OH 或一乙醇胺。加入 KOH 对增加 pH 值很有帮助。当表面蚀刻较不关注时，例如硬盘清洁时，这很有用。该处于浓缩状态的溶液被运送到使用处。在使用处，使用之前，该溶液可以由去离子水稀释，以形成清洁溶液。例如，溶液可以按去离子水比例 1 溶液为 10: 1 的比例进行稀释。随后通过将电子基板或基板浸入该稀释后的溶液中进行清洁，或通过喷洒该稀释后的溶液到电子基板上进行清洁。例 1 的 10: 1 稀释后的溶液使 pH 约 9.5。例 1 的 10: 1 稀释后溶液与相同 pH 值的 NH<sub>4</sub>OH 溶液进行粒子去除效率比较。首先将 SiO<sub>2</sub> 粒子放在一组硅晶片上。其次，对粒子进行计量。一组被污染的晶片小心地浸入例 1 的 10: 1 稀释后溶液中，另一组相同的被污染晶片小心地浸入同样温度和 pH 值的 NH<sub>4</sub>OH 溶液中。随后，对晶片进行喷射冲洗，干燥，并对粒子进行计量。例 1 的 10: 1 稀释后溶液的平均去除效率为 80%，而 NH<sub>4</sub>OH 溶液的去除效率为 28%。

**例 2：**无碱多聚磷酸盐源溶液在非现场配制，将多聚磷酸盐与去离子水混合成高浓度。根据本发明的简单浓缩溶液的配制如表 2 所示：

试剂	配制 1L 浓缩溶液的量
水溶性多聚磷酸铵例如三聚磷酸盐（粉末）	500g
溶解在水中的氢氧化铵溶液，浓度 28%，以 NH <sub>3</sub>	配制 1L 的余量

该溶液中可以加入其它物质，例如一乙醇胺、鳌溶剂、和生物灭杀剂。浓缩的该溶液被运送到使用处。在使用处，使用之前，将该溶液与去离子水稀释，形成清洁溶液。例如，溶液按以下比例稀释：去离子水比例 1 溶液为 10: 1，并加入相同稀释比例的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。然后，可以通过将电子基板或基板浸入该溶液中，或通过将该溶液喷洒在电子基板上，进行清洗。

例 3：根据本发明的浓缩溶液的配制，该浓缩溶液包括多聚磷酸盐和胶态二氧化硅。可以使用的胶态二氧化硅溶液是格雷斯戴维森（Grace Davison）生产的。对本发明很有用的胶态二氧化硅溶液是格雷斯戴维森（Grace Davison）生产的 AS-30、AS-40 和 SM-AS 系列。AS-30 含有直径 12nm 的胶态二氧化硅，AS-40 含有直径 22nm 的胶态二氧化硅，而 SAM-AS 含有直径 7nm 的胶态二氧化硅。根据本发明的简单的浓缩溶液的配制如表 3 所示：

试剂	制备 1L 的量
多聚磷酸铵，例如三聚磷酸盐	400g (按重量计)
AS-40 胶态二氧化硅溶液 (22n 二 氧化硅，40wt%)	200mL (按体积计)
NH <sub>4</sub> OH 溶液(28wt% 以 NH <sub>3</sub> )	配制 1L 溶液的余量

例 3 的浓缩溶液可以非现场制备，而被运送到装备制造处（Fab）。在装备制造处，典型地，溶液加水稀释，稀释比例为 1:10，以获得最终清洁浓度为：约 0.8% 的胶态二氧化硅 (22nm)，约 1.4% NH<sub>4</sub>OH (以 NH<sub>3</sub>)，约 4% 的多聚磷酸铵。也可以加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入的量等于或大于 NH<sub>4</sub>OH。

典型地，pH 在 7 至 14 之间，更优选地在 8 至 12 之间，最优选地在 9 至 11 之间，这将非常有利于与胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐结合清除粒子。也可以用其它物质来取代 NH<sub>4</sub>OH，以获得类似的 pH 值。典型的用于增加 pH 的其它物质为例如四甲基氢氧化铵 (tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 和胆碱。在无需无碱溶液的情况下，例如在多数的硬盘清洁操作中，优选 KOH。当使用三聚磷酸钾时，钾本身将导致 pH 值在约 8 至 11 之间，即使没有加入 KOH、NH<sub>4</sub>OH 或 TMAH 或胆碱。

使用前，在使用处稀释的溶液可以冷却至环境温度。这提高了静电排斥，并防止溶液蚀刻所述表面。这将是有利的，因为在清洁溶液中较久的浸泡或浸没提高粒子的去除能力。尽管如此，长时间浸泡或浸没可能导致所述表面蚀刻。为了防止这一点，在较高的 pH 值，环境温度降低了所述表面的蚀刻率。

在粒子清除之后，需要彻底地冲洗。优选高流速的喷射冲洗。优选地，典型的喷射流速为每个基板 1L/分钟至 4L/分钟。当易碎样式暴露时，优选没有气雾剂的高流速。如果没有易碎样式暴露，那么使用雾状和加速喷射的气雾剂。当采用钾来去除所有的多聚磷酸盐时，在冲洗之后，优选 HCl 或低 pH 清洁，以去除所有的钾。

下面将详细描述单晶片回转喷射清洁室的例子。参见图 2，回转室 20 容纳有晶片 21，该晶片由晶片固定器 22 水平地固定，并连接到马达 23。晶片 21 可以为半导体晶片或其它电子基板，例如光掩膜、压印模和硬盘。马达和晶片固定器组装安装在盆 24 内，该盆 24 含有液体分流器 25、排放管 26 和排空管 27。喷嘴 28 将含有悬浮胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐的液体溶液引导至回转晶片 21 上，优选在环境温度下。喷嘴 28 将液体从晶片下面引出，同时晶片的前面向下。喷嘴 28 从混合器 29 供应，在混合器中悬浮胶态二氧化硅溶液和 NH<sub>4</sub>OH 和/或多聚磷酸盐和去离子水按所需比例混合。悬浮胶态二氧化硅溶液和 NH<sub>4</sub>OH 和/或多聚磷酸盐从线路 30 供应。冷却器 30 可以将来自线路 33 的去离子水冷却到所需的环境温度。除了可以供应环境温度液体到回转晶片上的喷嘴 28 之外，可以使用另一个喷嘴（未图示），以供应加速的雾状的悬浮胶态二氧化硅气雾剂至晶片上。加速的喷嘴帮助将胶态二氧化硅带至接近晶片上的粘附粒子。这种加速雾化的气雾剂喷嘴的结构如图 2 所示。

参见图 3，喷嘴 100 具有喷嘴主体 103 和用于带有胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐的溶液的液体入口 101。入口 102 为气体入口。可以使用各种加速气体，但是使用 N<sub>2</sub> 或 压缩的干燥空气很方便。液体入口 101 连接至液体出口 106。气体入口 102 连接至气体出口 104 和 105，该出口通常为圆形出口。从出口 104 和 105 出来的气体使来自出口 106 的雾状液体小滴 108 雾化并加速。

含有悬浮胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐的雾化气雾剂被注射向晶片表面，使二氧化硅粒子靠近晶片上的粘附颗粒。必须注意加速的悬浮二氧化硅颗粒不能破坏易碎的结构。这可以通过控制加速速度低于破坏极限来实现。即使回转室 20 中的冷却器 32 设置在混合器 29 之前，悬浮胶态二氧化硅和 NH<sub>4</sub>OH 和/或多聚磷酸盐和去离子水的混合可以在冷却器之前完成。即使在图 3 中，悬浮胶态二氧化硅的雾化气雾剂由悬浮胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐的溶液提供，但是气雾剂也可以仅仅由去离子水提供。在这种情况下，气雾剂只用于已经在晶片上的溶液中产生运动，或者气雾剂喷射用于选择性去除大颗粒，这已为现有技术所知。

在晶片与悬浮胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐并加入或不加入 NH<sub>4</sub>OH 的溶液接触后，晶片优选由低于环境温度的去离子水冲洗。事实上，利用低于环境温度的去离子水冲洗晶片将降低最终粒子的量。这对于用在光掩膜和/或压印模来说很重要。干燥可以通过现有的干燥晶片、光掩膜或压印模的方法来实现。在清洗一批晶片的模式下，最优选的干燥方法是表面张力梯度方法，优选利用异丙醇（IPA）蒸汽。尽管如此，也可以采用回转干燥的方法。在单晶片模式下，可以采用表面张力梯度干燥方法或者简单的晶片回转干燥方法。也可以采用任何其它方法，以干燥基板，且在干燥过程中不带入污染。如果采用表面张力梯度干燥方法，异丙醇蒸汽可以被吹至晶片的中心，同时晶片的前面朝下。图 2 中没有显示这种异丙醇喷嘴。

即使简单地接触悬浮胶态二氧化硅和/或多聚磷酸盐的溶液可以有效地去除亚微颗粒，可以通过以上所述，将悬浮的胶态二氧化硅靠近晶片上粘附粒子来提高去除效率。这可以通过加速的射流来实现，但是也可以使用兆声波来实现。图 4 展示了一种这种装置（一种

单晶片回转喷射工具）。在图 4 的单晶片回转喷射装置 40 中，晶片连接至马达 43 的固定器 42 固定晶片 41（例如，半导体晶片或其它电子基板例如光掩膜、压印模和硬盘）。晶片的前面朝下。声波传感器 48 设置在晶片下方。声波传感器由不锈钢或铝制成，并优选具有可熔性聚四氟乙烯（PFA）涂层。在声波传感器的后侧上，PZT 水晶 49 被限制产生声波。PZT 水晶连接至兆声频率电源（未图示），并由外壳保护，以使 PZT 水晶与清洁溶液（未图示）隔离。靠近晶片的中心，具有液体供给线路 51，该供给线路连接至化学供给线路 50。该化学供给线路 50 将化学物质或去离子水通过声波传感器 48 供应至晶片 41 或光掩膜的背面。PZT 水晶 49 产生频率为 200-6000 kHz 的声波。通常，采用频率在 700 kHz 至 1.8 MHz 的频率。这通常用在兆声波清洁中。尽管如此，200-6000 kHz 的任何频率都可以使用。

晶片 41、晶片固定器 42、马达和声波传感器 48 安装在盆 44 内，该盆 44 具有液体分流器 45、排空管 47 和排放管 46。声波传感器 48 可以具有各种形状，如图 5 所示。在图 5 中，展示了线性传感器 60、全晶片盘形状的传感器 70、和饼状的传感器 80。在每个传感器 60、70 或 80 中，展示了晶片 41 的轮廓和来自图 4 的化学供给线路 51。

最后的冲洗方法非常重要，因为最后冲洗需要将所有的悬浮二氧化硅和/或多聚磷酸盐从所述表面上去除。同样，当使用三聚磷酸钾时，最后的冲洗需要从晶片上去除所有的钾。最后的冲洗方法可以优选通过兆声波并带有或不带有气体，以避免损坏，以及通过高频，以避免破坏。最后的冲洗也可以通过雾化喷洒来进行。最后的冲洗可以通过低于环境温度的水来进行。

另外，利用低于环境温度的水的最后冲洗，可以结合表面张力梯度粒子去除和干燥技术。利用异丙醇（Isopropyl alcohol, IPA）蒸汽产生表面张力梯度。表面张力梯度的例子如美国专利号 5,271,774; 5,571,337, 5,634,978 和 6,491,764 所述。低于环境温度的水可以首先接触晶片的前面，随后进行表面张力梯度清洁和/或干燥。低于环境温度的去离子水也可以与异丙醇蒸汽一起应用，取代普通室温的去离子水，如美国专利号 6,491,764 所示。

考虑到该公开，本发明的代表性实施例的清洁基板方法包括以下步骤：将基板表面接触含有多聚磷酸盐的清洁溶液；随后将该清洁溶液从所述表面去除。通常，基板为电子基板，即半导体晶片或存储媒介，例如硬盘，或用于制造晶片的基板例如光掩膜或压印模。所述方法也可以每次清洁一个基板或多于一个基板。另一个可选步骤是在清洁溶液接触所述表面时，对所述清洁溶液施加声能。另一个可选步骤是利用冲洗溶液冲洗所述表面，从而从所述表面上去除清洁溶液，在对所述表面进行冲洗时，对冲洗溶液施加或不施加声能。在文中，声能表示任何适当频率的声能，例如超声能或兆声能。

通常，基板表面具有多个粘附的粒子，并且当清洁溶液从所述表面被去除例如被冲洗时，至少部分粒子被从所述表面带走。在一个特别有用的应用中，粒子为亚微颗粒，即粒子小于一微米。在另一个特别有用的应用中，基板表面具有至少一个电子特征，该电子特征的尺寸小于 0.3 微米。该电子特征的例子为形成在半导体晶片表面上的晶体管门或相互连接线。其它例子包括形成在压印模中的图形，这可以是与半导体晶片特征相反的图，或者光刻工艺中在光掩膜上形成的特征。

本发明的另一个实施例为用于清洁基板的清洁溶液，所述基板包括电子基板，所述清洁溶液可以用于上述方法。清洁溶液包括多聚磷酸盐，例如任何水溶性多聚磷酸盐。取决于应用，清洁溶液也可以包括碱，例如 KOH、NH<sub>4</sub>OH、TMAH 或胆碱，和/或一些悬浮颗粒，例如胶态二氧化硅、二氧化铈和氧化铝。络合剂、胺、生物杀灭剂、表面活性剂和/或其他物质，也可以添加进清洁溶液。清洁溶液的一个有用实施例包括三聚磷酸盐、氢氧化铵、并可选地包括一些悬浮颗粒。

本发明对于斜边清洁也很有帮助。事实上，悬浮的二氧化硅和/或多聚磷酸盐对清除晶片斜面的污染物很强力。这最好是通过侵入的机械工具来进行，该工具对于斜面本身具有选择性。最容易的机械帮助是刷子。如果刷子材料只接触晶片的斜边，而不接触晶片的前面，那么该方法可以从斜边去除污染物，而不会破坏晶片前面上的易碎结构。另一个机械帮助是抛光布，该抛光布优选由聚氨酯制成，并只接触晶片的斜边。最后，另一个机械帮助是声能，该声能限制在晶片的边缘。声能只有当能量传递到液体时才导致破坏。因此，施加声能至晶片的斜边时，晶片的前面必须保持干燥。这可以如图 6 所示来完成。

参见图 6，晶片 91 以很低的转速转动，典型地在 3 rpm 至 100 rpm，并优选在 3 rpm 至 20 rpm，同时声波传感器 95 传递声能至晶片的斜边。声波传感器包括 PZT 水晶 94 和将声波振动传递到晶片斜边的部件 95。清洁溶液优选含有悬浮的二氧化硅和/或多聚磷酸盐，该清洁溶液通过喷嘴 92 喷射在部件 95 和晶片 91 斜边之间的空间内。同时，含有异丙醇的蒸汽通过喷嘴吹至晶片的前面，在斜边旁边，以保持晶片前面的干燥，且不损坏前面上的任何易碎结构。声频可以为任何频率，甚至包括超声波和/或兆声波频率。所述频率可以在 20 kHz 至 6000 kHz 之间。优选的频率约为 400 kHz。

因此，本发明提供了从半导体晶片和硬盘的表面和/或斜边、从用于制造半导体晶片和硬盘的光掩膜和压印模的表面，去除粒子的改良溶液、装置和方法。本发明提供了使用处的改良溶液和改良的浓缩溶液，该改良浓缩溶液可以非现场预先混合之后运送到装配制造处，在使用处加入去离子水进行稀释。

本发明也提供了从半导体晶片、光掩膜和压印模的前面去除粒子的方法、装置和溶液，没有表面以下侵蚀以及从基板表面的材料损失，并不对该基板的前面造成损坏。本发明也提供了避免为了达到清除粘附粒子而加入溶液的清洁粒子的沉积的溶液、方法和装置，并且提供了清洁后用于冲洗的改良方法和装置。本发明也提供了改良的溶液、方法和装置，用于清洁晶片或硬盘侧面的污染物。

虽然以上通过优选实施例对本发明进行了说明，该公开并不旨在构成限制。各种变化或修改无疑对于本领域技术人员在阅读上述公开后是显而易见的。因此，这些变化或修改将落入本发明的真实范围中。

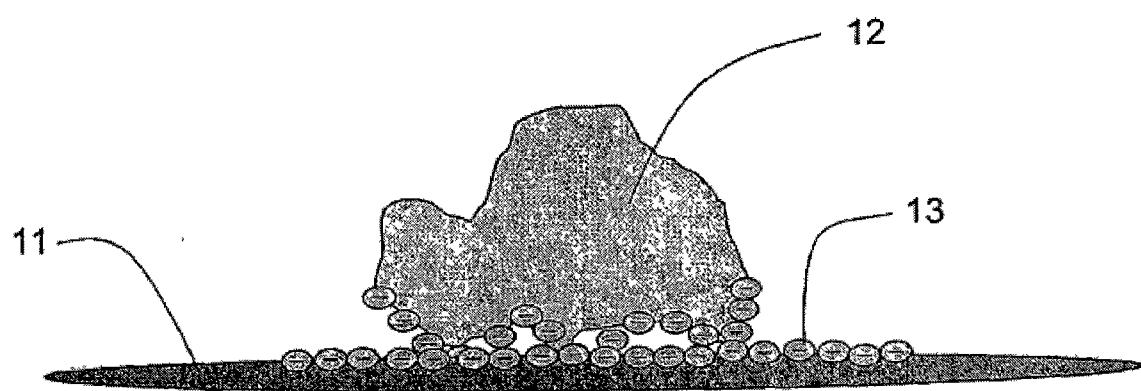


图 1

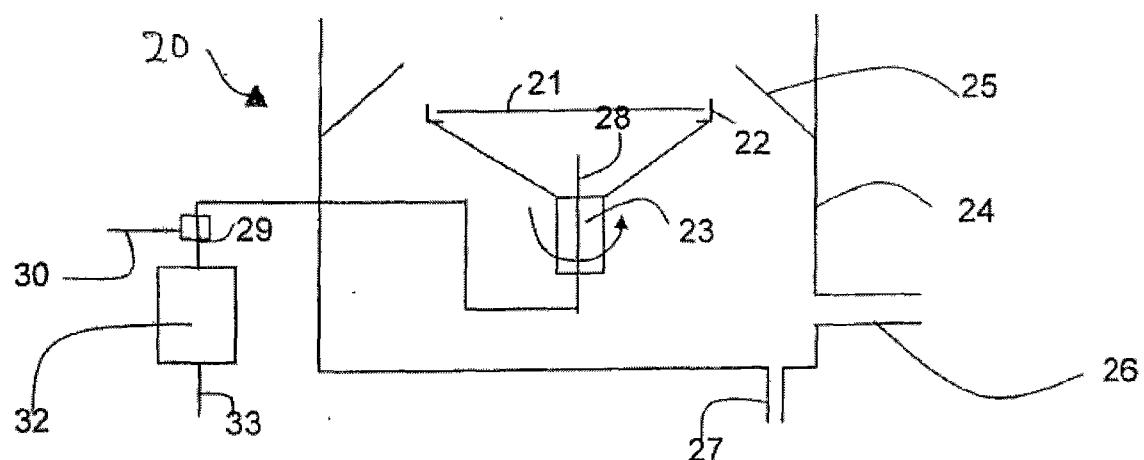


图 2

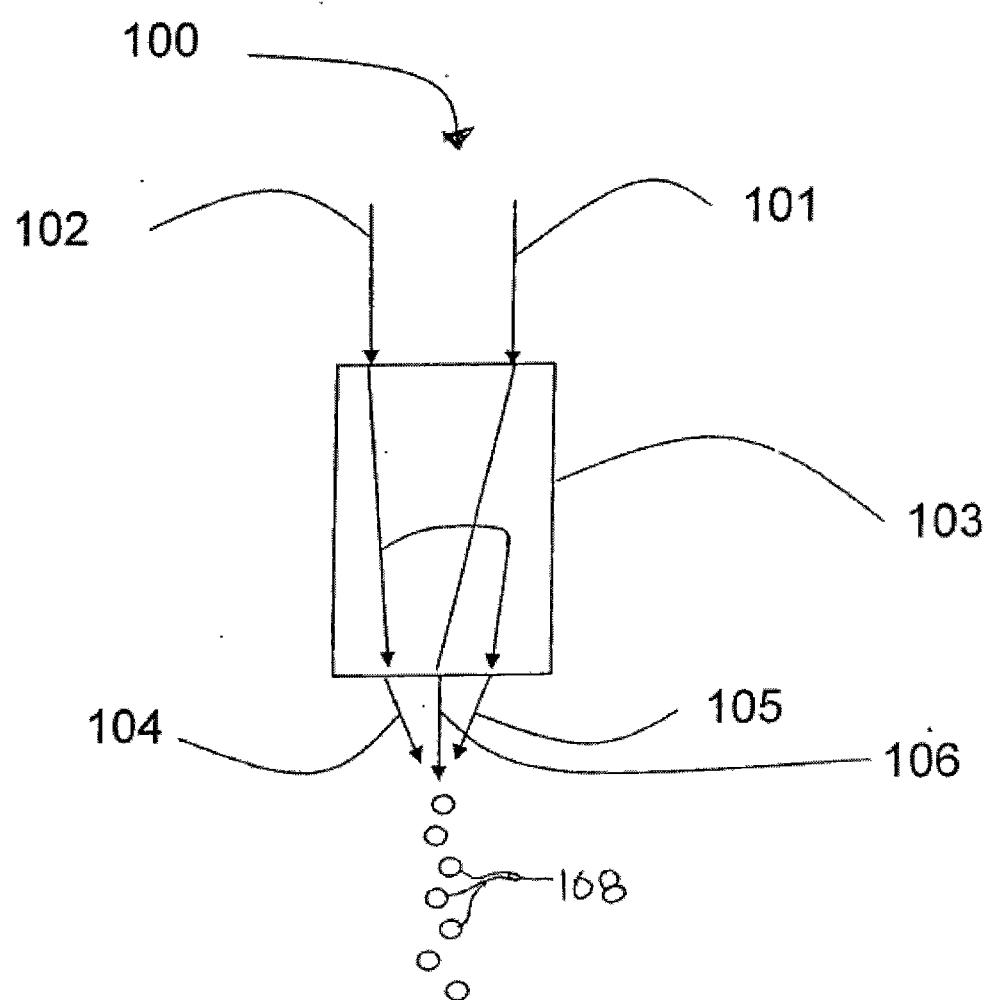


图 3

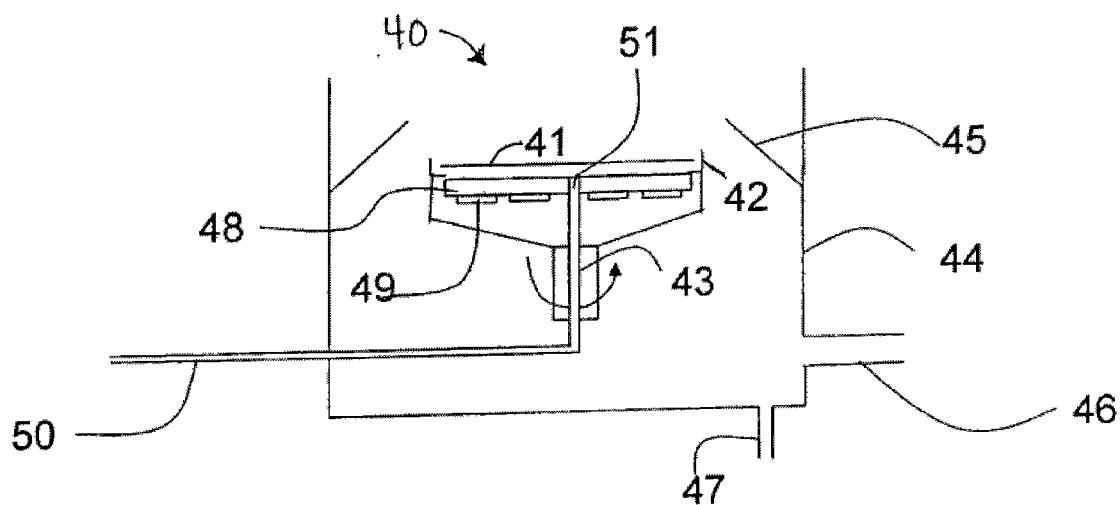


图 4

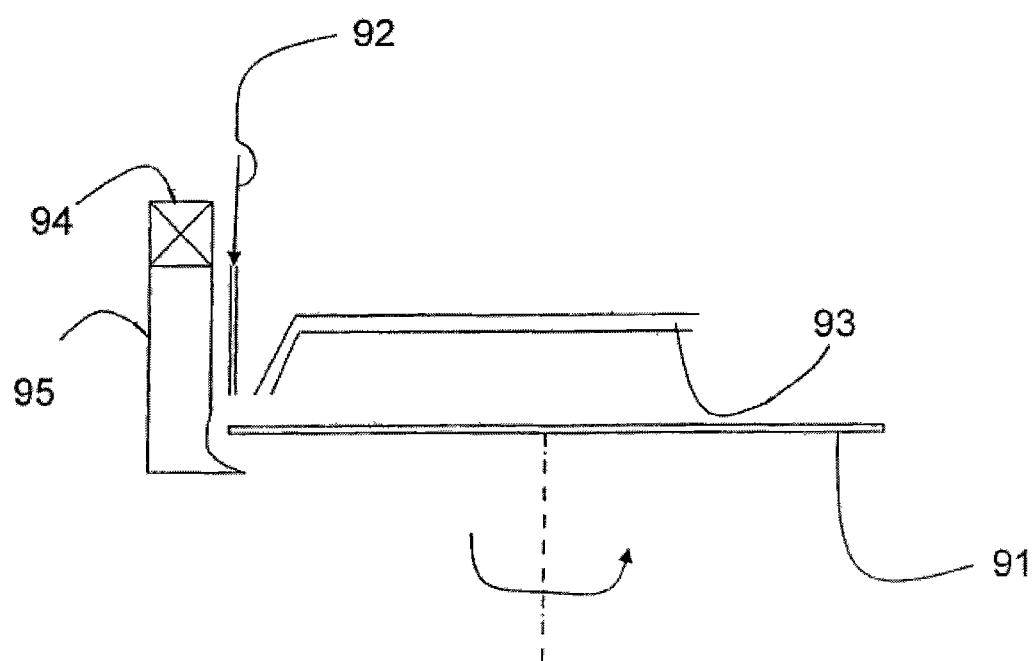


图 6

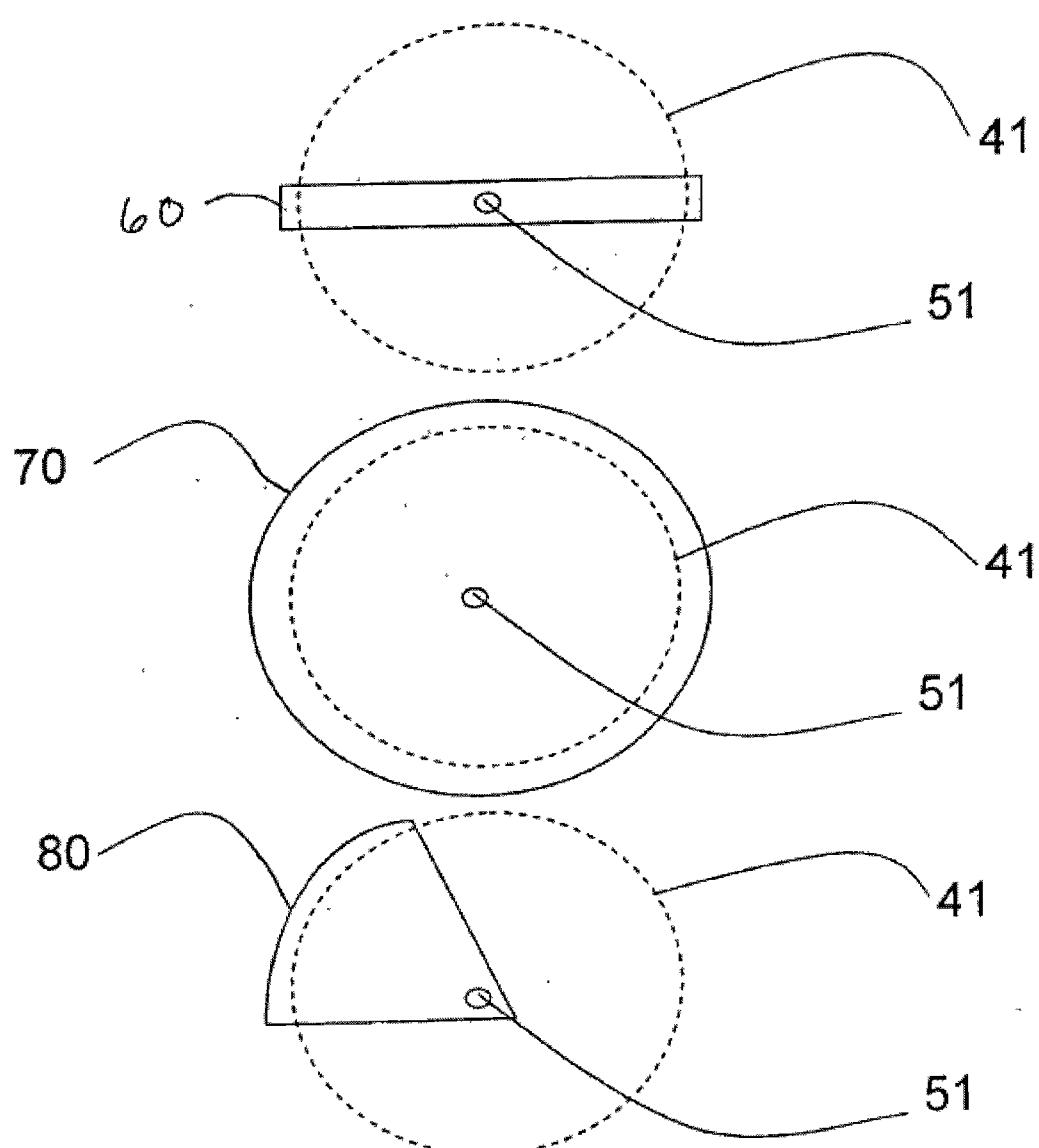


图 5