

發明專利說明書

200414340

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132169

H01L 21/304

※申請日期：92年11月17日

※IPC分類：

C11D 1/12

C11D 7/32

壹、發明名稱：

- (中) 洗淨劑組成物，半導體晶圓之洗淨方法，製造方法及半導體晶圓
(外) 洗淨劑組成物、半導体ウェーハの洗淨方法、製造方法および半導体
ウェーハ

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1. 大橋光夫
(英)
地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 雨宮正博
(英) 雨宮正博
地址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四九八〇番地 昭和電工株式会社
徳山事業所内
(英)
2. 姓名：(中) 田中善雄
(英) 田中善雄
地址：(中) 日本國福島縣河沼郡河東町大字東長原字長谷地一一一 昭和電工
株式会社内
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/12 ; 2002-361149 有主張優先權

發明專利說明書

200414340

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132169

H01L 21/304

※申請日期：92年11月17日

※IPC分類：

C11D 1/2

C11D 7/32

壹、發明名稱：

- (中) 洗淨劑組成物，半導體晶圓之洗淨方法，製造方法及半導體晶圓
(外) 洗淨劑組成物、半導体ウェーハの洗淨方法、製造方法および半導体
ウェーハ

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 昭和電工股份有限公司
(英) SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA
代表人：(中) 1. 大橋光夫
(英)
地址：(中) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 雨宮正博
(英) 雨宮正博
地址：(中) 日本國山口縣周南市開成町四九八〇番地 昭和電工株式会社
徳山事業所内
(英)
2. 姓名：(中) 田中善雄
(英) 田中善雄
地址：(中) 日本國福島縣河沼郡河東町大字東長原字長谷地一一一 昭和電工
株式会社内
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/12 ; 2002-361149 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種洗淨劑組成物，適用於矽、砷化鎵（GaAs）、磷化鎵（GaP）、磷化銦（InP）等的半導體晶圓的洗淨、或液晶用玻璃基板、太陽能電池用玻璃基板、水晶基板等的電子相關的各種玻璃基板的洗淨、再者為光學玻璃用透鏡、稜鏡、光纖、水晶振盪子、半導體晶圓的研磨用板等的要求高潔淨度之玻璃或陶瓷製的精密加工零件的洗淨等。更進一步，本發明係關於使用該組成物的半導體晶圓的洗淨方法以及製造方法，藉由該製造方法而製得之半導體晶圓。

【先前技術】

電晶體、二極體、積體電路（IC）、大型積體電路（LSI）、整流元件等的半導體裝置，係在矽晶圓或砷化鎵、磷化鎵、磷化銦等的化合物半導體晶圓上，進行氣相成長、形成氧化膜、不純物擴散、電極金屬膜蒸鍍等的步驟製造而得。

半導體裝置，因其電性受不純物顯著的影響，上述各步驟前半導體晶圓的表面充分清潔，除去不純物的污染。作為該工業上的作法，大多提案藉由以有機鹼為主成分的處理液，或者於有機鹼添加錯化劑、界面活性劑、過氧化氫水溶液等之處理液之方法（例如參照專利文獻 1~3）。

例如於專利文獻 1，係記載單獨使用四烷基銨氫氧化

(2)

物中，例如三甲基羥乙基銨氫氧化物（膽（鹼））或四甲基銨氫氧化物（以下，稱為「TMAH」）等的水溶液的情況，可有效除去脫脂、無機物的污染以及除去極薄的氧化膜。

但是，

（1）因對被處理面潤濕性差，洗淨力不足，

（2）蝕刻對矽結晶的方向具依存性，在（100）面容易蝕刻，顯示在（111）面抗拒蝕刻作用，在（100）鏡面晶圓，殘留於該面因蝕刻造成表面粗糙的問題。

為改善該等問題，提案添加錯化劑、過氧化氫於四烷基銨氫氧化物。

但是，依目的因洗淨力不足，併用如過氧化氫與四烷基銨氫氧化物的情況，因過氧化氫會於短時間內分解，為了保持於一定的濃度，必須進行種種繁雜的操作之課題。

於專利文獻 2，記載關於包含四烷基銨氫氧化物、有機胺以及非離子性界面活性劑之有機鹼水溶液，藉由使用界面活性劑提高洗淨力，以及抑制矽結晶（100）面的蝕刻。

但是，仍殘留蝕刻抑制效果還不足夠，而且關於粒子除去性能不足的課題。

於專利文獻 3，記載關於包含氫氧化物、水、水溶性有機化合物以及特定的非離子性界面活性劑之洗淨液。

但是，使用該洗淨液的情況，雖可提高矽結晶（100）面的蝕刻抑制作用，具有對油脂污染物除去性不足的問題。

(3)

題。

而且，因上述特定非離子性界面活性劑的對鹼水溶液溶解性低，為提高溶解性，具有必須添加異丙醇等的水溶性有機化合物的限制。

近年伴隨可見之半導體高集積化，對洗淨液的要求逐漸提高。其中，尋求提高被洗淨物的表面污染除去性能以及蝕刻抑制效果之新洗淨液。

【專利文獻 1】日本公開專利特開昭第 50-147287 號公報

【專利文獻 2】日本專利第 2579401 號公報

【專利文獻 3】日本公開專利特開第 2001-214199 號公報

【發明內容】

發明的目的

本發明的目的，係提供一種洗淨劑組成物，對半導體晶圓、各種玻璃基板、再者要求高潔淨度的玻璃或陶瓷製的精密加工零件等的表面污染，具有優良的洗淨力，在半導體晶圓的洗淨，其晶圓表面的脫脂性能以及粒子除去性能均優，且充分地控制對晶圓的蝕刻。

再者，本發明係提供一種對半導體晶圓的表面污染具優良的洗淨力，且充分地控制對晶圓的蝕刻之半導體晶圓的洗淨方法為目的。

再者，本發明係提供一種為得到在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小之半導體晶圓的製造方法為目的。

(4)

再者，本發明係提供一種為得到在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小之半導體晶圓為目的。

發明摘要

本發明人等，為解決上述課題專心研究結果，藉由使用特定的非離子界面活性劑以及第 4 級銨氫氧化物，更包含有機胺之洗淨劑組成物，得知可解決上述課題，而完成本發明。

亦即，本發明之摘要如下述：

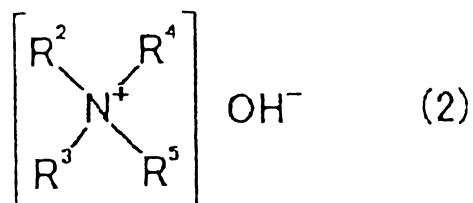
〔1〕包含以下記一般式（1）



（式（1）中， R^1 表示碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烷基，或者碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烯基。EO 表示氧化乙烯基，PO 表示氧化丙烯基。EO 與 PO 為無規加成物或嵌段加成物，x 個 EO 與 y 個 PO 的排列順序為任意。x 與 y 表示分別獨立之 1~20 的整數，且 $x/(x+y)$ 的值在 0.5 以上。）表示之非離子界面活性劑以及第 4 級銨氫氧化物之洗淨劑組成物。

〔2〕上述〔1〕的洗淨劑組成物，其中，該第 4 級銨氫氧化物係以下記一般式（2）

(5)

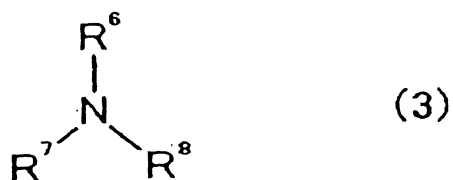


(式(2)中， R^2 、 R^3 、 R^4 以及 R^5 表示分別獨立碳數為1~6的烷基或碳數為1~6的羥烷基。)表示之化合物。

[3] 上述[2]的洗淨劑組成物，其中，該第4級銨氫氧化物係四甲基銨氫氧化物(TMAH)。

[4] 上述[1]~[3]的任一洗淨劑組成物，更包含有機醇胺。

[5] 上述[4]的洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺係由下記一般式(3)



(式(3)中， R^6 表示碳數為1~4的羥烷基。 R^7 以及 R^8 表示分別獨立的氫原子、碳數為1~4的烷基、碳數為1~4的羥烷基或碳數為1~4的胺烷基，或者表示結合組成之碳數3~6的烯烴基。於該烯烴基，構成其主鏈的碳原子間，插入氧原子或氮原子亦可)表示之化合物。

[6] 上述[5]的洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺係至少一種選自乙醇胺、二乙醇胺以及三乙醇胺組成群的化合物。

(6)

[7] 上述 [1] ~ [6] 的任一洗淨劑組成物，其中，該非離子界面活性劑，對洗淨劑組成物全部量含有 0.0001~10 質量%。

[8] 上述 [7] 的洗淨劑組成物，其中，該第 4 級銨氫氧化物，對洗淨劑組成物全部量含有 0.001~30 質量%。

[9] 上述 [4] ~ [8] 的任一洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺，對洗淨劑組成物全部量含有 0.001~50 質量%。

[10] 半導體晶圓的洗淨方法，包含下記 (1) 以及 (2) 的洗淨步驟；

洗淨步驟 (1) : 使用上述 [1] ~ [9] 的任一洗淨劑組成物之洗淨步驟；

洗淨步驟 (2) : 使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟。

[11] 上述 [10] 的半導體晶圓的洗淨方法，其中，該洗淨步驟 (1) 係進行半導體晶圓表面的脫脂以及粒子除去的步驟。

[12] 上述 [10] 或 [11] 的半導體晶圓的洗淨方法，其中，該洗淨步驟 (2) 係進行半導體晶圓表面的粒子除去步驟。

[13] 半導體晶圓的製造方法，包含下記 (1) ~ (3b) 的步驟；

步驟 (1) : 摩擦晶圓表面之摩擦 (rub) 步驟；

步驟 (2) : 鏡面研磨晶圓表面之磨光 (polish) 步驟；

步驟 (3a) : 使用上述 [1] ~ [9] 的任一洗淨劑組成物

(7)

之洗淨步驟；

步驟 (3b)：使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟。

[14] 半導體晶圓，藉由上述 [13] 記載的製造方法製成。

[15] 半導體晶圓，其附著於晶圓表面、粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子數，係每 100 cm^2 晶圓表面在 130 個以下。

[16] 上述 [14] 或 [15] 之半導體晶圓，係為矽晶圓、砷化鎵晶圓、磷化鎵晶圓、或磷化銦晶圓。

[17] 上述 [14] 或 [15] 之半導體晶圓，係為矽晶圓，表面粗糙度 (Ra) 在 0.2 nm 以下。

[18] 上述 [14] 或 [15] 之半導體晶圓，係為砷化鎵晶圓，表面粗糙度 (Ra) 在 0.4 nm 以下。

【實施方式】

〈洗淨劑組成物〉

本發明的洗淨劑組成物的必要成分為一般式 (1) 的非離子界面活性劑以及第 4 級銨氫氧化物。包含該等必要成分之洗淨劑組成物，係對半導體晶圓的表面污染具優良的洗淨力，且可充分地控制對晶圓的蝕刻。

於一般式 (1) 的非離子界面活性劑， R^1 表示碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烷基，或者碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烯基。

作為如此之烷基，具體地例如己基、異己基、甲基戊

(8)

基、二甲基丁基、乙基丁基、庚基、甲基己基、丙基丁基、二甲基戊基、辛基、壬基、癸基、甲基壬基、乙基辛基、二甲基辛基、十一碳烷基、十二碳烷基、十三碳烷基、十四碳烷基、十五碳烷基、十七碳烷基、十九碳烷基等。

而且，作為烯基，具體地例如己烯基、甲基戊烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十五碳基、十五碳三烯基、十七碳烯基、十七碳二烯基、十九碳烯基等。

此外，氧化乙烯基 (oxyethylene) (EO)，以 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 表示，氧化丙烯基 (oxypropylene) (PO)，以 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 表示。EO 與 PO 為無規加成物或嵌段加成物，x 個 EO 與 y 個 PO 任意順序排列。

x 與 y 表示分別獨立之 1~20 的整數。此處， $x/(x+y)$ 的值必須在 0.5 以上，藉由該值在 0.5 以上，可得對鹼水溶液充分的溶解性。特別是該值在 0.5 以上不到 1 較佳。

作為一般式 (1) 的非離子界面活性劑，具體地例如聚氧化乙烯聚氧化丙烯癸醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯十一碳醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯十二碳醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯十四碳醚等 (x 與 y 滿足上述條件者)。其中， $x=2\sim 15$ 、 $y=2\sim 15$ ，且 R 為碳數 8~18 的直鏈狀或分枝狀的烷基，以及碳數 8~18 的直鏈狀或分枝狀的烯基較佳。

一般式 (1) 的非離子界面活性劑，對洗淨劑組成物全部量含有 0.0001~10 質量%，在 0.0001~1 質量%較佳，在 0.0001~0.5 質量%更佳。使用含量超過 10 質量%時，

(9)

產生泡沫、洗濯的問題。而且，含量不足 0.0001 質量%時，無法得到充分的洗淨效果、蝕刻抑制效果。

於本發明，與一般式(1)的非離子界面活性劑一起使用之第4級銨氫氧化物，使用一般式(2)表示之化合物較佳。

在一般式(2)的第4級銨氫氧化物， R^2 、 R^3 、 R^4 以及 R^5 表示分別獨立碳數為1~6的烷基或碳數為1~6的羥烷基，該等彼此相同或相異皆可。

作為一般式(2)的第4級銨氫氧化物，具體地例如四甲基銨氫氧化物(TMAH)、三甲基羥乙基銨氫氧化物(choline; 膽(鹼))、甲基三羥乙基銨氫氧化物、二甲基二羥乙基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物、三甲基乙基銨氫氧化物等。其中，以四甲基銨氫氧化物、三甲基羥乙基銨氫氧化物較佳。而且，可僅使用該等1種外，2種以上任意比例組合使用亦可。

第4級銨氫氧化物，對洗淨劑組成物全部量含有0.001~30質量%，以含0.05~20質量%較佳。第4級銨氫氧化物的濃度高於30質量%時，對晶圓的蝕刻作用過強，無法控制，產生晶圓表面變粗糙的問題，因此不適合。而且，濃度低於0.001質量%時，無法保持充分的洗淨性。

本發明的洗淨劑組成物，係加入一般式(1)的非離子界面活性劑與第4級銨氫氧化物，藉由更包含有機醇胺，可使用作為洗淨性與壽命提高之洗淨劑。作為如此之有

(10)

機醇胺，使用一般式（3）表示之化合物較佳。

在一般式（3）的有機醇胺， R^6 表示碳數為 1~4 的羥烷基。

而且， R^7 以及 R^8 表示分別獨立的氫原子、碳數為 1~4 的烷基、碳數為 1~4 的羥烷基或碳數為 1~4 的胺烷基，該等彼此相同或相異皆可。或者， R^7 以及 R^8 表示結合組成之碳數 3~6 的烯烴基亦可。於該烯烴基，例如 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$ ，構成亞甲基的碳原子等的主鏈之碳原子間，插入氧原子或氮原子亦可

作為一般式（3）的有機醇胺，具體地例如乙醇胺、二乙醇胺以及三乙醇胺等。而且，可僅使用該等 1 種外，2 種以上任意比例組合使用亦可。

有機醇胺，對洗淨劑組成物全部量含有 0.001~50 質量%，以含 0.01~30 質量%較佳，以含 0.1~20 質量%更佳。有機醇胺的濃度高於 50 質量%時，產生洗淨力低的問題，且經濟效益不佳。而且，濃度低於 0.001 質量%時，無法充分得到因添加有機醇胺的洗淨效果。

此外，本發明的洗淨劑組成物，以提高洗淨性為目的，可使用添加一般式（1）的化合物以外之界面活性劑。作為如此之界面活性劑例如下記一般式（4）



（式（4）中， R^9 表示氫原子的一部分或全部被氟原子取

(11)

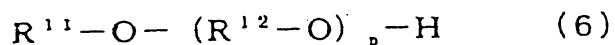
代之碳數 2~20 直鏈狀或分枝狀的烷基，或者氫原子的一部分或全部被氟原子取代之碳數 2~20 直鏈狀或分枝狀的烯基；M 表示氫原子、鹼金屬原子、銨基、烷銨基或有機醇胺基）表示之羧酸及其鹽；

下記一般式（5）



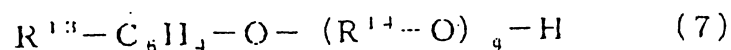
（式（5）中， R^{10} 表示氫原子的一部分或全部被氟原子取代之碳數 2~20 直鏈狀或分枝狀的烷基，或者氫原子的一部分或全部被氟原子取代之碳數 2~20 直鏈狀或分枝狀的烯基；M 表示氫原子、鹼金屬原子、銨基、烷銨基或有機醇胺基）表示之磺酸及其鹽；

下記一般式（6）



（式（6）中， R^{11} 表示碳數 6~20 直鏈狀或分枝狀的烷基，或者碳數 6~20 直鏈狀或分枝狀的烯基；p 表示 3~20 的整數）表示之聚氧化烯基烷醚型；

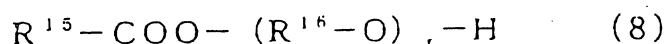
下記一般式（7）



(12)

(式(7)中, R^{13} 表示碳數 6~20 直鏈狀或分枝狀的芳香基, R^{14} 表示碳數 2~4 的烯基; q 表示 3~20 的整數) 表示之聚氧化烯基芳香醚型;

下記一般式(8)



(式(8)中, R^{15} 表示碳數 9~16 直鏈狀或分枝狀的芳香基, R^{16} 表示碳數 2~4 的烯基; r 表示 6~16 的整數) 表示之聚氧化烯基芳香酯型。

而且, 有時使用氟系陰離子性界面活性劑的情況特別有效。作為如此之氟系陰離子性界面活性劑, 具體地例如全氟庚酸 ($C_6F_{13}COOH$)、全氟辛酸 ($C_7F_{15}COOH$)、全氟壬酸 ($C_8F_{17}COOH$)、5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十一氟壬酸 ($C_5F_{11}(CH_2)_3COOH$)、全氟癸酸 ($C_9F_{19}COOH$)、全氟月桂酸 ($C_{11}F_{23}COOH$)、6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-十五氟十二碳烯酸 ($CF_3(CF_2)_6CH=CH(CH_2)_2COOH$)、全氟十四碳酸 ($C_{13}F_{27}COOH$)、12-三氟甲基-12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-十氟十六碳酸 ($CF_3(CF_2)_3CF(CF_3)(CH_2)_{10}COOH$)、全氟辛基磺酸 ($C_8F_{17}SO_3H$)、該等的銨鹽、四甲基銨鹽等。

該等的一般式(1)表示之化合物以外的界面活性劑, 可使用單獨 1, 或 2 種以上任意比例組合使用亦可。

該等的界面活性劑, 對洗淨劑組成物全部量含有

(13)

0.0001~5 質量%，以含 0.001~1 質量%較佳，以含 0.001~0.5 質量%更佳。含量超過 5 質量%時，產生泡沫、洗濯的問題。而且，含量不足 0.0001 質量%時，無法充分發揮提高洗淨力的作用。

於本發明的洗淨劑組成物，可添加過氧化氫。在矽晶圓的洗淨，於鹼水溶液只添加界面活性劑亦可抑制蝕刻，其效果受界面活性劑的種類、鹼濃度以及溫度等的影響非常大，無法在所有條件下獲得充分的效果。所以，使用過氧化氫，即使在高溫下（例如 60~80℃）可適當控制晶圓表面的蝕刻，可使本發明的洗淨劑組成物的使用範圍更廣。

添加過氧化氫的情況，對洗淨劑組成物全部量含有 0.01~20 質量%，以含 0.05~10 質量%的範圍較佳。過氧化氫的濃度超過 20 質量%時，對其洗淨力雖無特別影響，但過氧化氫的分解量過多的話並不符經濟效益。濃度少於 0.01 質量%時，無法得到足夠的蝕刻控制效果。

再者，本發明的洗淨劑組成物，在提高對金屬離子的洗淨力的目的，可添加錯化劑。作為如此之錯化劑，具體地例如乙二胺四醋酸、二乙三胺五醋酸、檸檬酸、葡糖酸、草酸、酒石酸、順丁烯二酸等。添加錯化劑的情況，在不增進晶圓蝕刻的範圍內可添加任意量。

本發明的洗淨劑組成物，在常溫下顯示優良的洗淨效果的同時，可適用於加熱下的洗淨、使用超音波的洗淨。

而且，本發明的洗淨劑組成物，除用於矽晶圓的洗淨

(14)

外，適用於例如液晶用玻璃基板、太陽能電池用玻璃基板、水晶基板等的電子相關的各種玻璃基板的表面洗淨、再者為光學玻璃用透鏡、稜鏡、光纖、水晶振盪子、半導體晶圓的研磨用板等的要求高潔淨度之玻璃或陶瓷製的精密加工零件的表面洗淨等情況，其污染除去性能高，可在較短時間內進行有效之表面洗淨。

〈半導體晶圓的洗淨方法〉

本發明的半導體晶圓的洗淨方法，係包含：

洗淨步驟（1）：使用上述洗淨劑組成物之洗淨步驟；

洗淨步驟（2）：使用含氮以及過氧化氫的洗淨劑之洗淨步驟。

洗淨步驟（1），主要以半導體晶圓表面的脫脂以及粒子除去為目的。

洗淨步驟（2），主要以半導體晶圓表面的粒除去為目的。

作為可用於本發明的洗淨方法洗淨之半導體晶圓，具體地例如矽、鍺等的單元素系半導體晶圓或磷化鎵、砷化鎵、磷化銦等的化合物半導體晶圓等。

作為進行半導體晶圓表面的脫脂、粒子去除的步驟之代表例，舉例如晶圓的鏡面研磨後蠟的洗淨。半導體晶圓的鏡面研磨，因以蠟將晶圓接著固定於薄板（製具）上，研磨結束後晶圓剝離薄板後，晶圓上殘留附著大量的作為接著劑使用之蠟。上述本發明的洗淨劑組成物，特別對附

(15)

著於晶圓的蠟以及除去粒子的洗淨有效，用於洗淨步驟（1）。

本發明的洗淨劑組成物，單獨使用亦具有除去蠟的效果以及粒子除去的效果，與其他洗淨劑組合使用可具特別有效之效果。以下說明如此的本發明的洗淨方法的一態樣。

首先，使用包含式（1）的 $R^1O(EO)_x(PO)_yH$ 型非離子界面活性劑、TMAH 以及有機醇胺之本發明的洗淨劑組成物，進行蠟以及粒子去除的洗淨。於該洗淨劑需要時可添加過氧化氫。

然後，使用含氨以及過氧化氫之洗淨劑，進行除去粒子的洗淨。

洗淨步驟亦可分別進行數次，而且，例如亦可進行使用水的沖洗步驟，全部洗淨步驟結束後，使用例如異丙醇之有機溶劑，使之乾燥。進行如此之洗淨後的半導體晶圓，不僅除去蠟，粒子水準亦良好，且晶圓表面的蝕刻，與使用習知的洗淨液的情況比較，亦可減少。

而且，在上述各洗淨步驟，洗淨溫度、洗淨條件等無特別限制，可依所欲洗淨的晶圓選擇適當條件。

例如，作為具體的洗淨方法，將所欲洗淨的晶圓浸泡於洗淨劑組成物，藉由粒子去除用適當之過濾器過濾、循環，可將溶液中的粒子除去。於該情況，若使用本發明的洗淨劑組成物，可維持洗淨劑溶液中的粒子數目在非常低的程度，結果因朝晶圓表面的粒子再吸附量減少，可進行

(17)

晶圓上的蠟與粒子、或金屬不純物等污染的除去。

該洗淨步驟，係與上述本發明的洗淨方法相同，包含使用關於本發明的洗淨劑組成物之洗淨步驟（3a）以及使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟（3b）。

在如此晶圓洗淨結束的階段，進行表面檢查，得到作為產品之半導體晶圓。

依照上述製造方法，可獲得在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小之半導體晶圓。

例如可獲得附著於晶圓表面、粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子數，每 100 cm^2 晶圓表面在 130 個以下之半導體晶圓。

而且，不受晶圓大小的限制而計數的話，附著於晶圓表面、粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子數，每一片晶圓（例如 4 吋晶圓）上 100 個以下之半導體晶圓。

此外，以矽晶圓作為晶圓使用的情況，可得表面粗糙度（Ra）在 0.2 nm 以下。

而且，以砷化鎵晶圓作為晶圓使用的情況，可得表面粗糙度（Ra）在 0.4 nm 以下。

於此，Ra 係以原子力顯微鏡掃描晶圓表面所得粗糙度曲線，利用記載於 JIS B 0601-1994：表面粗糙度的定義與表示，進行計算所得。亦即，從粗糙度曲線以其平均線的方向取樣基準長度，該取樣部分的平均線的方向為 X 軸，縱倍率的方向為 Y 軸，將粗糙度曲線表示為 $y=f(x)$ ，藉由下式求得的值，以 nm 為單位表示。

(17)

晶圓上的蠟與粒子、或金屬不純物等污染的除去。

該洗淨步驟，係與上述本發明的洗淨方法相同，包含使用關於本發明的洗淨劑組成物之洗淨步驟（3a）以及使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟（3b）。

在如此晶圓洗淨結束的階段，進行表面檢查，得到作為產品之半導體晶圓。

依照上述製造方法，可獲得在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小之半導體晶圓。

例如可獲得附著於晶圓表面、粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子數，每 100 cm^2 晶圓表面在 130 個以下之半導體晶圓。

而且，不受晶圓大小的限制而計數的話，附著於晶圓表面、粒徑 $0.2 \mu\text{m}$ 以上的粒子數，每一片晶圓（例如 4 吋晶圓）上 100 個以下之半導體晶圓。

此外，以矽晶圓作為晶圓使用的情況，可得表面粗糙度（Ra）在 0.2 nm 以下。

而且，以砷化鎵晶圓作為晶圓使用的情況，可得表面粗糙度（Ra）在 0.4 nm 以下。

於此，Ra 係以原子力顯微鏡掃描晶圓表面所得粗糙度曲線，利用記載於 JIS B 0601-1994：表面粗糙度的定義與表示，進行計算所得。亦即，從粗糙度曲線以其平均線的方向取樣基準長度，該取樣部分的平均線的方向為 X 軸，縱倍率的方向為 Y 軸，將粗糙度曲線表示為 $y=f(x)$ ，藉由下式求得的值，以 nm 為單位表示。

(18)

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

(此處，I 表示基準長度)

以下，藉由實施例與比較例詳細說明本發明，但不限於該等實施例。

[蝕刻速度]

於表 1 所示的調配成分中，添加水而調製成 100 重量 % 之實施例 1、2 以及比較例 1~5 的洗淨劑組成物。對各組成物，測量其對矽晶圓的蝕刻速度 (etching rate)。

以下述的方法進行測量。將 P 型 (100) 單結晶矽晶圓，以稀氟酸處理進行天然氧化膜的去膜後，浸泡於各洗淨劑組成物中 70 小時。由浸泡前後晶圓的重量變化，算出晶圓全部表面 (表面、背面、側面) 的整體蝕刻速度。

其結果表示於表 1 中。

(19)

【表 1】

		實施例		比較例				
		1	2	1	2	3	4	5
調 配 成 分 (重量%)	TMAH	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	非離子界面活性劑 ①-1	0.1						
	非離子界面活性劑 ①-2		0.1					
	非離子界面活性劑 ②-1			0.1				
	非離子界面活性劑 ②-2				0.1			
	非離子界面活性劑 ②-3					0.1		
	非離子界面活性劑 ③-1						0.1	
	非離子界面活性劑 ④-1							0.1
	(Å/min)	3.0	2.6	3.3	4.3	4.8	6.4	3.4

TMAH：四甲基銨氫氧化物

非離子界面活性劑①-1： $C_mH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_yH$
 $(n=11、x=6、y=2)$

非離子界面活性劑①-2： $C_mH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_yH$

(20)

$$(n=11, x=8, y=7)$$

非離子界面活性劑②-1：聚氧乙烯壬基苯基醚（氧化乙烯所含莫耳數=10）

非離子界面活性劑②-2：聚氧乙烯壬基苯基醚（氧化乙烯所含莫耳數=15）

非離子界面活性劑②-3：聚氧乙烯壬基苯基醚（氧化乙烯所含莫耳數=20）

非離子界面活性劑③-1：Pluronic 型（聚丙二醇分子量=2250；氧化乙烯含有比例=40 重量%）

非離子界面活性劑④-1：聚氧乙烯烷醚（HLB=14.5）

由表 1 的結果清楚顯示，一般式（1）的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物併用之實施例 1、2 的洗淨劑組成物，對矽晶圓的蝕刻速度小，於是因洗淨造成晶圓表面的損害少。

相對地，如比較例 1~5，即使是聚氧烷烯系的非離子界面活性劑，使用一般式（1）特定結構以外的化合物的情況，與實施例 1、2 比較，對矽晶圓的蝕刻速度大，於是因洗淨造成晶圓表面的損害大。

如此，藉由併用一般式（1）的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物，可充分控制蝕刻速度。

〔蠟污染的去除性〕

將市售的蠟（商品名：Alphaliquid TR-100（INTEC

(21)

社製)) 以膜厚 1.7 μm 塗布於 6 吋 P 型 (100) 單結晶矽晶圓表面，將其在 80°C 烘烤 (baking) 5 分鐘，製成試驗用品圓。

於表 2 所示的調配成分中，添加水而調製成 100 重量 % 之實施例 3、4 以及比較例 6 的洗淨劑組成物，在 25°C 將試驗用品圓浸泡於各洗淨劑組成物中 6 分鐘。之後，將試驗用品圓以超純水沖洗 6 分鐘，進行乾燥。處理後的晶圓表面，以聚光燈照射利用肉眼由以下的標準確認蠟的去除性。

評價標準

○：蠟被完全除去

△：殘留一部分的蠟

×：蠟殘留於晶圓全部表面

其結果表示於表 2 中。

(22)

【表 2】

		實施例	實施例	比較例
調 配 成 分 (重量%)		3	4	6
	TMAH	0.1	0.1	0.1
	乙醇胺	0.1	0.1	
	異丙醇			0.6
	非離子界面活性劑 ①-1	0.1	0.1	
	非離子界面活性劑 ④-2			0.1
	陰離子界面活性劑 ①		0.1	
蠟的去除性		○	○	△

- 非離子界面活性劑 ④-2：Pluronic 型 (ACAL61) (聚丙二醇
分子量=1750，氧化乙烯含有比
例=10 重量%)
- 陰離子界面活性劑 ①：C₇F₁₅COOH

由表 2 的結果清楚顯示，一般式 (1) 的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物併用之實施例 3、4 的洗淨劑組成物，以肉眼觀察晶圓表面上的蠟完全去除，得知具優良的蠟去除性。

相對地，如比較例 6，使用一般式 (1) 特定結構以

(23)

外的化合物的情況，以肉眼觀察晶圓表面上的蠟尚有殘留，得知蠟的去除性不足。

如此，藉由併用一般式（1）的非離子界面活性劑與第4級銨氫氧化物，顯示具優良的蠟去除性之結果。

〔粒子的過濾性〕

於表3所示的調配成分中，添加水而調製成100重量%之實施例5以及比較例7的洗淨劑組成物，製作20公升於聚乙烯製容器中。

將洗淨劑組成物以2公升/分的速度，藉由0.05 μm 鐵弗龍（R）過濾器過濾循環，除去溶液中的粒子。測量溶液調配時以及經過10分中過濾循環後溶液中的粒子數目。粒子數的測量，係使用萊恩（Rion）公司製的溶液中粒子計數器KL-20。

其測量結果表示於表3中。

(24)

【表 3】

		實施例	比較例
		5	7
調配成分 (重量%)	TMAH	2.5	2.5
	非離子界面活性劑 ①-1	0.5	
	非離子界面活性劑 ②-1		0.5
粒子數 (0.2 μ m、個/毫升)	溶液調配時 (過濾循環前)	4579	2908
	過濾循環 10分鐘後	240	2683

由表 3 的結果清楚顯示，一般式 (1) 的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物併用之實施例 5 的洗淨劑組成物，與使用一般式 (1) 特定結構以外的化合物之比較例 7 比較，粒子的過濾性顯然較佳。

如此，藉由併用一般式 (1) 的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物，得知具優良的粒子的過濾性。

因此，晶圓洗淨時，經由過濾器循環，可經常地維持溶液中粒子數在低的程度，結果，可減少粒子朝晶圓表面的再吸附量。

(25)

[界面活性劑對鹼水溶液的溶解性]

表 4 所示的調配成分與水調配成 100 重量%，使其依順序將界面活性劑加入溶解 TMAH 於水的鹼水溶液，而調製成實施例 6~8 以及比較例 8 的洗淨劑組成物。調配時，添加界面活性劑於鹼水溶液時，以肉眼確認是否造成溶液的白濁狀態，評價界面活性劑的溶解性。評價以下述的標準進行。

評價標準

○：溶液完全不呈白濁狀，依舊是無色透明

×：溶液變白濁

其結果表示於表 4 中。

(26)

【表 4】

			實施例			比較例
調 配 成 分 (重量%)		$x/(x+y)$	6	7	8	8
	TMAH	-	0.1	0.1	0.1	0.1
	非離子界面活性劑 ①-3	0.37				0.1
	非離子界面活性劑 ①-2	0.53	0.1			
	非離子界面活性劑 ①-1	0.75		0.1		
	非離子界面活性劑 ①-4	0.83			0.1	
溶解性			○	○	○	×

非離子界面活性劑①-3： $C_mH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_yH$
($n=13$ 、 $x=6$ 、 $y=10$)

非離子界面活性劑①-4： $C_mH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH(CH_3)O)_yH$
($n=13$ 、 $x=10$ 、 $y=2$)

由表 4 的結果清楚顯示，如實施例 6~8 般 $x/(x+y)$ 值在 0.5 以上之一般式 (1) 的非離子界面活性劑，得知對鹼水溶液的溶解性良好。

相對地，如比較例 8 的 $x/(x+y)$ 值低於 0.5 的情況，界面活性劑對鹼水溶液的溶解性低。於此情況，為提高界

(27)

面活性劑的溶解性，需再添加水溶性有機化合物（例如異丙醇）等的其他化合物。

發明的效果

關於本發明的洗淨劑組成物，因包含特定的非離子界面活性劑與第 4 級銨氫氧化物，對於矽、砷化鎵、磷化鎵、磷化銮等的半導體晶圓、或液晶用玻璃基板、太陽能電池用玻璃基板、水晶基板等的電子相關的各種玻璃基板、以及光學玻璃用透鏡、稜鏡、光纖、水晶振盪子、半導體晶圓的研磨用板等的要求高潔淨度之玻璃或陶瓷製的精密加工零件的表面污染，具有優良地洗淨力。

在半導體晶圓的洗淨，晶圓表面的脫脂性能以及粒子去除性能均優，且可充分地控制對晶圓的蝕刻。

再者，藉由包含有機醇胺，可提高組成物的洗淨性與壽命。

而且，關於本發明的半導體晶圓的洗淨方法，因包含上述洗淨步驟（1）與洗淨步驟（2），晶圓表面的脫脂性能以及粒子去除性能均優，且可充分地控制對晶圓的蝕刻。

而且，依照本發明的半導體晶圓的製造方法，因包含上述步驟（1）～（3b），可獲得在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小之半導體晶圓。

而且，關於本發明的半導體晶圓，係在半導體晶圓表面上附著極少粒子且表面粗糙度極小。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：洗淨劑組成物，半導體晶圓之洗淨方法，製造方法及半導體晶圓

本發明係提供一種對半導體晶圓等的表面污染具優良的洗淨力，且可充分控制對晶圓的蝕刻之洗淨劑組成物、半導體晶圓之洗淨方法以及製造方法，以及提供附著於晶圓表面的粒子極少且表面粗糙度極小之半導體晶圓。

包含以下記一般式(1)



(式(1)中， R^1 表示碳數6~20的直鏈狀或分枝狀的烷基，或者碳數6~20的直鏈狀或分枝狀的烯基。EO表示氧乙炔基，PO表示氧丙炔基。x與y分別表示獨立之1~20的整數，且 $x/(x+y)$ 的值在0.5以上。)表示之非離子界面活性劑以及第4級銨氫氧化物之洗淨劑組成物，使用該組成物之半導體晶圓之洗淨方法、製造方法以及半導體晶圓。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

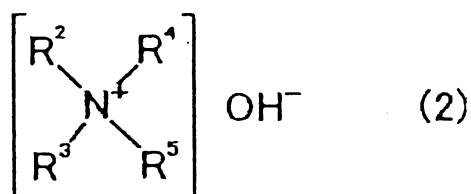
拾、申請專利範圍

1. 一種洗淨劑組成物，包含以下記一般式 (1)



(式 (1) 中， R^1 表示碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烷基，或者碳數 6~20 的直鏈狀或分枝狀的烯基；EO 表示氧乙烯基，PO 表示氧丙基；EO 與 PO 為無規加成物或嵌段加成物，x 個 EO 與 y 個 PO 的排列順序為任意；x 與 y 表示分別獨立之 1~20 的整數，且 $x/(x+y)$ 的值在 0.5 以上) 表示之非離子界面活性劑以及第 4 級銨氫氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之洗淨劑組成物，其中，該第 4 級銨氫氧化物係以下記一般式 (2)



(式 (2) 中， R^2 、 R^3 、 R^4 以及 R^5 表示分別獨立碳數為 1~6 的烷基或碳數為 1~6 的羥烷基) 表示之化合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之洗淨劑組成物，其中，該第 4 級銨氫氧化物係四甲基銨氫氧化物 (TMAH)。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項任一項之洗淨劑組成物，更包含有機醇胺。

(2)

5.如申請專利範圍第 4 項之洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺係由下記一般式 (3)



(式 (3) 中， R^6 表示碳數為 1~4 的羥烷基； R^7 以及 R^8 分別表示獨立的氫原子、碳數為 1~4 的烷基、碳數為 1~4 的羥烷基或碳數為 1~4 的胺烷基，或者 R^7 以及 R^8 表示結合組成之碳數 3~6 的烯烴基；於該烯烴基，構成其主鏈的碳原子間，插入氧原子或氮原子亦可) 表示之化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺係至少一種選自乙醇胺、二乙醇胺以及三乙醇胺組成群的化合物。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項之洗淨劑組成物，其中，該非離子界面活性劑，對洗淨劑組成物全部量含有 0.0001~10 質量%。

8.如申請專利範圍第 7 項之洗淨劑組成物，其中，該第 4 級銨氫氧化物，對洗淨劑組成物全部量含有 0.001~30 質量%。

9.如申請專利範圍第 4 項至第 8 項任一項之洗淨劑組成物，其中，該有機醇胺，對洗淨劑組成物全部量含有 0.001~50 質量%。

10.一種半導體晶圓的洗淨方法，包含下記 (1) 以及

(3)

(2) 的洗淨步驟；

洗淨步驟 (1)：使用如申請專利範圍第 1 項至第 9 項任一項之洗淨劑組成物之洗淨步驟；

洗淨步驟 (2)：使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟。

11. 如申請專利範圍第 10 項之半導體晶圓的洗淨方法，其中，該洗淨步驟 (1) 係進行半導體晶圓表面的脫脂以及粒子除去的步驟。

12. 如申請專利範圍第 10 項或第 11 項之半導體晶圓的洗淨方法，其中，該洗淨步驟 (2) 係進行半導體晶圓表面的粒子除去步驟。

13. 一種半導體晶圓的製造方法，包含下記 (1) ~ (3b) 的步驟；

步驟 (1)：摩擦晶圓表面之摩擦 (rub) 步驟；

步驟 (2)：鏡面研磨晶圓表面之磨光 (polish) 步驟

；

步驟 (3a)：使用如申請專利範圍第 1 項至第 9 項任一項之洗淨劑組成物之洗淨步驟；

步驟 (3b)：使用包含氨以及過氧化氫之組成物的洗淨步驟。

14. 一種半導體晶圓，藉由申請專利範圍第 13 項記載的製造方法所製成。

15. 一種半導體晶圓，其附著於晶圓表面、粒徑 0.2 μm 以上的粒子數，係每 100 cm^2 晶圓表面在 130 個以下

(4)

。

16.如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之半導體晶圓，係矽晶圓、砷化鎵晶圓、磷化鎵晶圓、或磷化銦晶圓。

17.如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之半導體晶圓，係為矽晶圓，表面粗糙度 (Ra) 在 0.2 nm 以下。

18.如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之半導體晶圓，係為砷化鎵晶圓，表面粗糙度 (Ra) 在 0.4 nm 以下。

- 柒、（一）、本案指定代表圖為：無
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無