



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0106499
(43) 공개일자 2009년10월09일

(51) Int. Cl.

H01L 21/302 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7013844

(22) 출원일자 2007년12월20일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월02일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/026088

(87) 국제공개번호 WO 2008/085390

국제공개일자 2008년07월17일

(30) 우선권주장

11/649,600 2007년01월04일 미국(US)

(71) 출원인

이스트만 케미칼 컴파니

미합중국 테네시 37660 킹스포트 사우스 월콕스
드라이브 200

(72) 발명자

컬렌 마이클 웨인

미국 테네시주 37664 킹스포트 히든 아크레스 로
드 424

홀브룩 로아디 팔머 주니어

미국 테네시주 37664 킹스포트 웨스트 밸리 드라
이브 693

무어 존 클레아온

미국 캘리포니아주 93012 카마릴로 필드크레스트
드라이브 5316

(74) 대리인

김창세

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 용매 및 시스템의 사용을 통한 기재 세정 방법

(57) 요 약

본 발명은 IC(통합 회로), 액정 디스플레이 및 평면 패널 디스플레이의 제조에서 사용되는 반도체 웨이퍼로부터 이온 잔류물, 미립자 잔류물 및 수분을 포함하나 이들로 한정되지 않는 일반적인 오염물질 및 잔류물을 제거하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 특정 에스터를 사용하거나 특정 보조용매와 조합된 특정 에스터를 사용함을 포함한다. 이 세정 방법은 다양한 세정 공정 또는 공정 단계에서 이용될 수 있고 경제적 이점 및 성능상의 이점을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터를 포함하고, 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매를 포함하거나 포함하지 않는 하나 이상의 용매를 반도체 웨이퍼와 접촉시키는 단계를 포함하는, 반도체 웨이퍼의 세정 방법:

화학식 I



화학식 II



화학식 III



화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



화학식 VII



상기 식들에서,

$R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

용매가 하기 화학식 I의 에스터를 포함하고, 제1항에 기재된 보조용매 중 하나 이상의 보조용매를 포함하거나 포함하지 않는, 방법:

화학식 I



상기 식에서,

R 및 R_1 은 C_1-C_2 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

R 및 R_1 이 둘다 메틸인, 방법.

청구항 4

반도체 웨이퍼를 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함하는, 반도체 웨이퍼의 세정 방법으로서, 이때 에스터 부분이 약 0 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분이 약 0 내지 100 중량%를 차지하며, 보조용매가 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 일부 에스터 부분이 존재하는, 방법:

화학식 IV

R_6OH

화학식 V

$R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

화학식 VI

$R_8OC_2H_4OH$

화학식 VII

R_9COR_{10}

상기 식들에서,

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 5

반도체 웨이퍼를 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함하는, 반도체 웨이퍼의 세정 방법으로서, 이때 에스터 부분이 약 75 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분이 약 0 내지 25 중량%를 차지하며, 보조용매가 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는, 방법:

화학식 IV

R_6OH

화학식 V

$R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

화학식 VI

$R_8OC_2H_4OH$

화학식 VII

R_9COR_{10}

상기 식들에서,

R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 6

하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터를 포함하고, 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매를 포함하거나 포함하지 않고, (1) 화학식 $R_{11}SO_3H$ 의 세론산 화합물로서, 이때 R_{11} 이 C_1-C_{20} -알킬 기, C_3-C_8 -사이클로알킬 기 및 아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되는, 세론산 화합물, (2) 아릴 기로 치환되거나 비치환된 C_1-C_6 알킬 기를 독립적으로

나타내는 R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 를 갖는 화학식 NX의 4급 암모늄 염으로서, 이때 X가 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 수산화물, 황산수소 및 황산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온인, 4급 암모늄 염, 및 (3) 비이온성 계면활성제 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 하나 이상의 용매를 반도체 웨이퍼와 접촉시키는 단계를 포함하는, 반도체 웨이퍼의 세정 방법:

화학식 I

$R-CO_2R_1$

화학식 II

$R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$

화학식 III

$R_4OCO_2R_5$

화학식 IV

R_6OH

화학식 V

$R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

화학식 VI

$R_8OC_2H_4OH$

화학식 VII

R_9COR_{10}

상기 식들에서,

R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 7

제6항에 있어서,

추가 화합물이 0.001 내지 1.0 중량%의 양으로 존재하는, 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 반도체 웨이퍼 세정 및 건조를 위한, 소정의 용매 및/또는 용매 블렌드(blend)의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 반도체 장치는 꾸준히 그 스케일이 감소되기 때문에, 웨이퍼 세정 기법이 다양화되어 왔고 점차적으로 중요해졌다. 특히 미세한 구조를 갖는 반도체 장치를 제작하는 방법에 있어서 세정된 웨이퍼에 부착된 오염물질 및 입자, 정전기, 물 표시 및 선형 입자는 후속 공정에 많은 영향을 미친다.

<3> 반도체 장치의 제작에 있어서, 수백개 만큼 많은 다수의 공정 단계가 규소(silicon) 웨이퍼 상에서 수행되어야 한다. 이 단계들은 전형적으로 (1) 규소 웨이퍼 기재(substrate) 상에의 전도성 및 절연성 층의 적층, (2) 화학적 공정 또는 연마 공정, (3) 포토레지스트(photoresist)의 도포, (4) 티타늄, 산화물 또는 산화규소와 같은 마스크의 도포, (5) 석판 또는 광석판 기법, 및 (6) 에칭(etching) 제거 및 스트립핑(striping)을 포함한다. 상기 제작 공정들은 웨이퍼 표면 상에 원치 않는 잔류물을 남긴다. 원치 않는 잔류물 및 입자가 웨이퍼 상에

남아 있는 경우, 이들은 특히 웨이퍼 표면 상의 스크래치와 같은 결함 및 금속화 특징부 사이의 부적절한 상호 작용을 초래할 수 있다. 일부 경우, 상기 결함은 웨이퍼 상의 장치가 작동할 수 없게 만들 수 있다. 작동할 수 없는 장치를 갖는 웨이퍼를 폐기하는 데 소요되는 불필요한 비용을 없애기 위해, 원치 않는 잔류물을 남기는 공정 단계 후 웨이퍼를 철저히 효율적으로 세정할 필요가 있다. 규소 웨이퍼의 가공은 오염 입자 또는 막의 존재를 최소화하기 위해 가공 환경에서 극도의 청결함을 요구하기 때문에, 웨이퍼의 표면은 각 공정 단계 후 자주 세정된다. 웨이퍼가 습식 세정된 후, 웨이퍼는 물 또는 세정액 잔류물이 웨이퍼 상의 잔류물을 남기지 않도록 효과적으로 건조되어야 한다. 세정액의 소적이 웨이퍼 표면 상에 형성되는 경우, 세정액에 이미 용해되어 있는 잔류물 또는 오염물질은 형성된 소적의 증발 후 웨이퍼 표면 상에 남아 있을 것이다. 증발이 발생하는 것을 방지하기 위해, 세정액을 가능한 신속히 제거함으로써, 추후에 기재 규소와 상호작용하고 산화물을 형성하며 "물 얼룩"으로 지칭되는 미세한 애칭된 영역을 남기는 소적이 웨이퍼 표면 상에 형성되지 않도록 해야 한다.

<4>

오염물질을 남기지 않으면서 세정 및 건조 공정을 달성하기 위한 시도에서, 여러 건조 기법들이 이용될 수 있다. 현재 이용되는 기법들은 스펀 건조, IPA(아이소프로필 알코올) 건조 및 마랑고니(Marangoni) 건조를 포함한다. 웨이퍼를 탈이온수(DI 물)에 침지시키거나 담근 후 IPA를 사용하여 웨이퍼를 건조함으로써 웨이퍼를 세정하는 것이 웨이퍼로부터 입자 및 표면 정전기 전하 둘다를 제거하는 데 있어서 효과적임이 밝혀졌다. 미국 특히 제6,926,590 B1호를 참조한다. 건조 기법들 모두가, 적절하게 유지된다면 소적을 형성시키지 않으면서 웨이퍼 표면이 건조되게 하는, 웨이퍼 표면 상의 이동 액체/기체 계면의 일부 형성을 이용한다. 불행하게도, 이동 액체/기체 계면이 파괴되는 경우(건조 기법 모두에서 종종 발생함), 소적이 형성되고 증발이 일어나 오염물질이 웨이퍼 표면 상에 남겨지게 된다. 미국 특히 제6,616,772 B2호를 참조한다.

<5>

또한, 상기 방법들은 소수성을 나타내는 표면을 건조하는 데 있어서 곤란성을 갖는다. 소수성 웨이퍼 표면은 이 표면이 물 및 물-기재(수성) 세정 용액을 반발시키기 때문에 건조하기 어려울 수 있다. 따라서, 건조 공정이 진행됨에 따라, 웨이퍼가 세정액으로부터 떨어지고, 웨이퍼 상의 잔존 세정액(세정액이 수성인 경우)은 소수성 표면에 의해 반발될 것이다. 그 결과, 수성 세정액은 소수성 웨이퍼 표면과 접촉하는 데 최소량의 면적을 필요로 할 것이다. 또한, 수성 세정액은 표면 장력(수소 분자 결합)으로 인해 그 자신끼리 부착되는 경향을 나타낸다. 따라서, 소수성 상호작용 및 표면 장력 때문에, 수성 세정액의 소적은 소수성 웨이퍼 표면 상에 조절되지 않는 방식으로 형성된다. 이러한 소적 형성은 전술된 유해한 증발 및 오염을 초래한다.

<6>

전형적인 웨이퍼 세정 방법은 DI 물 분무 단계에 이어 스펀 건조 및 질소 기체 취입 건조 단계로 구성된다. 보다 최근에는, 용매 건조 기법이 IPA의 사용을 활용한다. IPA 증기 건조 방법은 통상적으로 3가지 주요 요소, 즉 IPA의 순도 및 수분 함량; IPA 증기의 유량 및 유속; 및 IPA 증기의 청결도에 의해 조절된다. 지난 수년간 개선된 용매 건조 기법은 마랑고니 건조이다. 마랑고니 건조기에서, 건조 원칙은 IPA 및 DI 물의 상이한 표면 장력을 기초로 한다. 상이한 표면 장력은 웨이퍼 표면에서 물 분자의 감소를 초래한다. 마랑고니 건조 방법은 웨이퍼를 DI 물 탱크로부터 서서히 꺼냄으로써 수행된다. 동시에, 질소 운반 기체에 의해 운반된 IPA 증기는 물 챔버 내로 향하고, 상기 물 챔버에서 IPA는 물 표면과 상호작용하여 물 내로 분산됨으로써 수면보다 높게 노출된 웨이퍼 표면 상에서 포화된다. 노출된 웨이퍼의 표면 상의 IPA 농도는 DI 물의 농도보다 높기 때문에, IPA의 표면 장력은 물 탱크 내의 물의 표면 장력에 비해 감소된다. 이것은 노출된 웨이퍼의 표면 상의 물 분자가 물 탱크 내로 들어가게 하여 건조 목적을 달성하게 한다. 미국 특히 제6,401,361 B1호를 참조한다. 또한, 마랑고니 건조 방법은 웨이퍼 상의 정전기 형성을 방해하여 작은 하전된 입자가 웨이퍼에 부착되는 것을 방해한다. 그 결과, 웨이퍼 상에서 제작된 IC(통합 회로) 장치의 수율 및 상기 장치의 성능이 향상된다.

<7>

표면 마감처리로 지칭되는 상기 예의 일부에서 기재된 바와 같이, 당업자는 기재 구성 및 형태에 관한 반도체 제작에 있어서 일정 수준의 기술을 달성하기 위해 상기 방법들을 인식하고 있다. 이 방법들은 적층 또는 제거 공정부터 세정 공정까지 포함할 수 있다. 이러한 공정들은 고도로 순수한 화학물질들을 정확히 전달하고 세정하도록 고안된 정교한 수단/장치 내에서 수행된다. 이러한 수단이 조절을 위해 이상적인 수단일지라도, 상기 수단은 새로운 개발을 위한 그의 유연성 면에서 제한될 수 있다. 수단 상에서의 후기 시험을 위한 후보의 스크리닝을 돋기 위해, 수용 가능한 실험 모델이 요구된다. 이 요구는 모델링 및 시뮬레이션에서 반도체에 대한 국제 기술 로드맵(International Technology Roadmap for Semiconductors; ITRS)에 기재되어 있는데, 이때 많은 문제점들이 다루어지게 하는 알고리즘 및 시뮬레이션 프로그램에 대한 보다 정확한 모델이 새로운 물질 및 장치를 포함하기 위해 요구된다. ITRS를 참조한다.

<8>

따라서, 반도체 웨이퍼의 신속하고 효율적인 세정 및 건조와 동시에 오염물질이 웨이퍼 표면 상에 적층될 수 있게 하는 물 및 세정액 소적의 형성을 감소시키는 물질 및 방법이 필요하다. 이러한 물질을 개발하고 특징규명하는 신규 방법도 평가 전체에 걸쳐 상기 물질의 이동을 가속화시키기 위해 필요하다. 본 발명은 실험 모델을

사용하여 수행된 스크리닝 시험의 이용을 통해 잔류 이온, 수분 및 입자 오염물질을 제거하기 위한 비-전통적 반도체 용매의 신규 용도에 초점을 둔다.

발명의 상세한 설명

<9> 발명의 개요

<10> 본 발명의 제1 실시양태는 하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터; 및 선택적으로 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조 용매를 포함하는 용매를 사용하여 반도체 웨이퍼를 용매 세정하는 방법에 관한 것이다:

화학식 I

<11> $R-CO_2R_1$

화학식 II

<12> $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$

화학식 III

<13> $R_4OCO_2R_5$

화학식 IV

<14> R_6OH

화학식 V

<15> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

화학식 VI

<16> $R_8OC_2H_4OH$

화학식 VII

<17> R_9COR_{10}

<18> 상기 식들에서,

<19> R, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은 C₁-C₈-알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

<20> 본 발명의 또 다른 실시양태는 R 및 R₁이 C₁-C₂-알킬 기로부터 독립적으로 선택된 상기 화학식 I의 특정 에스터, 및 선택적으로 물, 상기 화학식 IV의 화합물, 상기 화학식 V의 화합물, 상기 화학식 VI의 화합물 및 상기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매를 사용하여 반도체 웨이퍼를 용매 세정하는 방법에 관한 것이다.

<21> 본 발명의 또 다른 실시양태는 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드를 사용하여 반도체 웨이퍼를 용매 세정하는 방법에 관한 것으로서, 이때 상기 에스터 부분은 0 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분은 0 내지 100 중량%를 차지하고, 보조용매는 화학식 IV의 화합물, 화학식 V의 화합물, 화학식 VI의 화합물 및 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 일부 에스터 부분이 존재한다. 다른 추가 실시 양태에서, 에스터 부분은 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분은 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 중량%를 차지한다. 또한, 에스터 부분은 약 75 중량% 이상을 차지할 수 있지만, 보조용매 부분은 약 25 중량% 이하를 차지한다.

<22> 본 발명의 또 다른 실시양태는 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드를 사용하여 반도체 웨이퍼를 용매

세정하는 방법에 관한 것으로서, 이때 에스터 부분은 75 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분은 0 내지 25 중량%를 차지하며, 보조용매는 화학식 IV의 화합물, 화학식 V의 화합물, 화학식 VI의 화합물 및 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

<23> 본 발명의 추가 실시양태는 하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터; 선택적으로, 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매; 및 (1) 화학식 $R_{11}SO_3H$ 의 세로나 화합물로서, 이때 R_{11} 이 C_1-C_{20} -알킬 기, C_3-C_8 -사이클로알킬 기 및 아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되는, 세로나 화합물, (2) 아릴 기로 치환되거나 비치환된 C_1-C_6 알킬 기를 독립적으로 나타내는 R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 를 갖는 화학식 NX의 4급 암모늄 염으로서, 이때 X가 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 수산화물, 황산수소 및 황산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온인, 4급 암모늄 염, 및 (3) 비이온성 계면활성제 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 용매를 사용하여 반도체 웨이퍼를 세정하는 방법에 관한 것이다:

<24> 화학식 I

<25> $R-CO_2R_1$

<26> 화학식 II

<27> $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$

<28> 화학식 III

<29> $R_4OCO_2R_5$

<30> 화학식 IV

<31> R_6OH

<32> 화학식 V

<33> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

<34> 화학식 VI

<35> $R_8OC_2H_4OH$

<36> 화학식 VII

<37> R_9COR_{10}

<38> 상기 식들에서,

<39> R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.

<40> 또 다른 실시양태는 침지 수단(습윤 벤치) 또는 반도체 웨이퍼의 세정 및 건조를 위해 고안된 다른 장치에서 반도체 웨이퍼를 세정하기 위한 상기 실시양태에 따른 용매 블렌드의 사용 방법에 관한 것이다.

<41> 발명의 상세한 설명

<42> 본 발명은 제작 공정을 단순화시키고 생산성을 개선시킴으로써 경제적 및 성능 이점을 제공하면서 웨이퍼 표면으로부터 오염물질을 보다 효율적으로 제거하기 위한 반도체 웨이퍼 세정 및 건조를 위한, 소정의 용매 및/또는 용매 블렌드의 용도에 관한 것이다. 오염 방지는 물 소적의 건조 및 제거의 효능을 모델링하기 위한 수단으로서 IPA와 같은 용매의 사용을 통해 조사되어 왔다[J. Marra and J. Huethorst, Langmuir, Vol. 7, p. 2748-2763 (1991)]. 웨이퍼 세정 및 건조는 IPA 증기 흡수를 통한 계면에서의 표면-장력 구배에 의해 상승되는 것으로 관찰되었다. 용매 건조 방법은 웨이퍼 상의 정전기의 형성도 방지함으로써 웨이퍼에 작은 하전된 입자가 부착되는 것을 방지한다. 본 발명은 실험 모델을 사용하여 수행한 스크리닝 시험의 이용을 통해 잔류 이온, 수분 및 입자 오염물질을 제거하기 위한 비-전통적 반도체 용매 및 이의 물성의 신규 용도에 초점을 둔다.

- <43> 본 발명은 에스터, 예컨대, 메틸 아세테이트와 보조용매, 예컨대, IPA의 블렌드, 및 세정, 린싱 및 건조 분야에서 IPA 대신에 사용될 첨가제의 용도에 관한 것이다. 메틸 아세테이트는 이 측정된 이점들에 기여할 수 있는 IPA의 물성과 상이한 물성을 나타낸다. 실험 모델이 침지 조건을 기초로 한다 하더라도, 확인된 이점들은 반도체 제작에서 사용되는 웨이퍼 세정 수단에서 통상적으로 실시되는 배치 또는 단일 웨이퍼 분무 조건에서 유사한 경향을 나타내어야 한다. 실험실에서 시험된 원칙들은 용매 성질을 모방하고 순수한 용매의 낮은 접촉각 및 표면 장력으로 복귀시키고 반도체 제작에서 사용된 수단에 상기 이점을 제공할 것으로 예측된다.
- <44> 또한, 본 발명은 반도체 세정 분야를 단순히 실험실 규모로 모델링하는 방법도 제공한다. 침지 조건에서 이러한 세정 분야를 모델링하기 위해 개발된 데이터 및 방법은 에스터의 독특한 물성, 및 수분 및 이온 제거에 있어서의 세정 이점뿐만 아니라 반도체 기재로부터의 입자 세정을 보여준다.
- <45> 본 명세서에서 사용된 하기 용어는 다음과 같이 보다 완전하게 정의된다:
- <46> 용어 "C₁-C₂-알킬"은 1 또는 2개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <47> 용어 "C₁-C₆-알킬"은 아릴로 치환되거나 비치환된, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <48> 용어 "C₁-C₈-알킬"은 C₁-C₈-알콕시, C₁-C₈-알카노일옥시 또는 하이드록실로 치환되거나 비치환된, 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <49> 용어 "C₁-C₂₀-알킬"은 C₁-C₂₀-알콕시, C₁-C₂₀-알카노일옥시 또는 하이드록실로 치환되거나 비치환된, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <50> 용어 "C₃-C₈-사이클로알킬"은 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 치환족 탄화수소 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <51> 용어 "아릴"은 하나 이상의 C₁-C₂₀-알킬로 치환되거나 비치환된 폐닐 또는 나프틸 기를 지칭하는 데 사용된다.
- <52> 용어 "C₁-C₈-알콕시"는 R₁₆-O- 기(이때, R₁₆은 상기 정의된 C₁-C₈-알킬을 나타냄)를 지칭하는 데 사용된다.
- <53> 용어 "C₁-C₈-알카노일옥시"는 R₁₆-CO₂- 기(이때, R₁₆은 상기 정의된 C₁-C₈-알킬을 나타냄)를 지칭하는 데 사용된다.
- <54> 용어 "C₁-C₂₀-알콕시" 및 "C₁-C₂₀-알카노일옥시"는 각각 R₁₇-O- 기 및 R₁₇-CO₂- 기(이때 R₁₇은 상기 정의된 C₁-C₂₀-알킬임)를 나타낸다.
- <55> 용어 "비이온성 계면활성제"는 특히, 불소로 치환된 천연 에톡실화된 유기 화합물을 포함하는 임의의 표면 장력 변경 화합물을 지칭하는 데 사용된다.
- <56> 본 발명의 실시양태는 반도체 웨이퍼를 세정하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터; 및 선택적으로, 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매를 포함하는 하나 이상의 용매를 반도체 웨이퍼와 접촉시키는 단계를 포함한다:
- <57> 화학식 I
- <58> R-CO₂R₁
- <59> 화학식 II
- <60> R₂-CO₂C₂H₄OC₂H₄-OR₃
- <61> 화학식 III
- <62> R₄OCO₂R₅
- <63> 화학식 IV

- <64> R_6OH
- <65> 화학식 V
- <66> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$
- <67> 화학식 VI
- <68> $R_8OC_2H_4OH$
- <69> 화학식 VII
- <70> R_9COR_{10}
- <71> 상기 식들에서,
- <72> $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.
- <73> 상기 방법에서, 용매는 R 및 R_1 이 C_1-C_2 -알킬 기로부터 독립적으로 선택되는 화학식 $R-CO_2R_1$ (화학식 I)의 에스터, 및 상기 보조용매들 중 하나 이상의 보조용매를 포함할 수 있다. 일례에서, R 및 R_1 은 둘다 메틸이다.
- <74> 또 다른 실시양태는 반도체 웨이퍼를 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 에스터 부분은 약 0 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분은 약 0 내지 100 중량%를 차지하며, 보조용매는 물, 하기 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 일부 에스터 부분이 존재한다:
- <75> 화학식 IV
- <76> R_6OH
- <77> 화학식 V
- <78> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$
- <79> 화학식 VI
- <80> $R_8OC_2H_4OH$
- <81> 화학식 VII
- <82> R_9COR_{10}
- <83> 상기 식들에서,
- <84> R_6, R_7, R_8, R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다. 에스터와 보조용매의 용매 블렌드에서, 에스터 부분은 메틸 아세테이트이고 약 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 중량%를 차지할 수 있고, 보조용매 부분은 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 또는 90 중량%를 차지할 수 있다. 또한, 에스터 부분은 약 75 중량% 이상이고, 보조용매 부분은 약 25 중량% 이하이다.
- <85> 또 다른 실시양태는 반도체 웨이퍼를 에스터 또는 에스터와 보조용매의 용매 블렌드와 접촉시키는 단계를 포함하는데, 이때 에스터 부분은 75 내지 100 중량%의 메틸 아세테이트를 포함하고, 보조용매 부분은 0 내지 25 중량%를 차지하며, 보조용매는 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된다:
- <86> 화학식 IV
- <87> R_6OH
- <88> 화학식 V
- <89> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$

- <90> 화학식 VI
- <91> $R_8OC_2H_4OH$
- <92> 화학식 VII
- <93> R_9COR_{10}
- <94> 상기 식들에서,
- <95> R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다.
- <96> 또 다른 실시양태는 하기 화학식 I의 에스터, 하기 화학식 II의 에스터 및 하기 화학식 III의 에스터로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 에스터; 선택적으로, 물, 하기 화학식 IV의 화합물, 하기 화학식 V의 화합물, 하기 화학식 VI의 화합물 및 하기 화학식 VII의 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 보조용매; 및 (1) 화학식 $R_{11}SO_3H$ 의 셀론산 화합물로서, 이때 R_{11} 이 C_1-C_{20} -알킬 기, C_3-C_8 -사이클로알킬 기 및 아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되는, 셀론산 화합물, (2) 아릴 기로 치환되거나 비치환된 C_1-C_6 알킬 기를 독립적으로 나타내는 R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 를 갖는 화학식 NX의 4급 암모늄 염으로서, 이때 X가 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 수산화물, 황산수소 및 황산염으로 구성된 군으로부터 선택된 음이온인, 4급 암모늄 염, 및 (3) 비이온성 계면활성제 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가 화합물을 포함하는 하나 이상의 용매를 반도체 웨이퍼와 접촉시키는 단계를 포함한다:
- <97> 화학식 I
- <98> $R-CO_2R_1$
- <99> 화학식 II
- <100> $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$
- <101> 화학식 III
- <102> $R_4OCO_2R_5$
- <103> 화학식 IV
- <104> R_6OH
- <105> 화학식 V
- <106> $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$
- <107> 화학식 VI
- <108> $R_8OC_2H_4OH$
- <109> 화학식 VII
- <110> R_9COR_{10}
- <111> 상기 식들에서,
- <112> R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 및 R_{10} 은 C_1-C_8 -알킬 기로부터 독립적으로 선택된다. 이 실시양태에서, 상기 추가 화합물은 0.001 내지 1.0 중량%의 양으로 존재한다.
- <113> 본 발명에서 유용한 용매의 비-제한적 목록은 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 아이소프로필 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 프로피오네이트, n-부틸 프로피오네이트, 메틸 아이소부티레이트, n-부티레이트, 아이소부틸 아이소부티레이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 에테르 아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸

에테르, 에틸렌 글리콜 2 에틸헥실 에테르, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함한다.

<114> 본 발명의 방법에서 유용한 보조용매의 비-제한적 목록은 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸 프로파이드, 아이소프로필 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 아이소부틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 프로파이드, n-부틸 프로파이드, 메틸 아이소부티레이트, n-부티레이트, 아이소부틸 아이소부티레이트, 2-에틸헥실 아세테이트, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 에테르 아세테이트, 다이에틸렌 글리콜 부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 2 에틸헥실 에테르, 다이에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르, 물, 아세톤, 메틸 n-프로필 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 아이소아밀 케톤, 다이아이소부틸 케톤, 메탄올, 아이소프로판올, n-프로판올, 아이소부탄올, sec-부탄올, n-부탄올, 사이클로헥산올, 2-에틸헥산올 및 에탄올을 포함한다.

<115> 본 발명의 방법은 반도체 웨이퍼를 세정하고 건조하는 데 사용되는 침지 수단(습윤 배쓰) 시스템 및 다른 장치와 같은 공지된 반도체 세정 시스템에서 사용될 수 있다.

실시예

재료

<116> 규소 시험 웨이퍼를 미국 펜실바니아주 스프링 시티에 소재하는 몬트코 실리콘 테크놀로지스 인코포레이티드(Montco Silicon Technologies, Inc.)로부터 구입하여 받은 상태로 사용하였다. 실험 전체에 걸쳐, 세제 용액을 함유하는 표면 패드 세정제를 사용하여 웨이퍼를 재활용하였다. 수분 시험을 위한 다공성 기재는 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO , 및 1000°C 에서 안정한 관련 물질로 구성된 불활성 미세- 또는 나노-다공성 세라믹 기재이었다. 공극 크기 분포가 300 내지 800 nm(0.3 내지 0.8 μm) 및 5 내지 10 μm 인 2개의 기재, 즉 P/N PS500 & PS5u(에이치 테크니컬 세라믹스(HP Technical Ceramics)(www.tech-ceramics.co.uk); 영국 쉐필드 소재)를 선택하였다.

<117> 이온성 물질은 K의 농도가 약 $0.0256 \text{ M} = 1\% \text{ K}(10 \text{ g/}\ell \text{ 의 K}) = 10,000 \text{ ppm}$ 인 원액 중에서 제조된 ACS 시약 등급 염화칼륨(KCl, FW = 74.55 g/M)이었다. 이온 방법은 총 세정 부피 100 mL 에 대한 측정점에서 2 ppb이 될 때까지, 또는 100 mm 웨이퍼의 표면 상의 K 이온이 2.5 ng/cm^2 가 될 때까지 회수가 감소함을 입증하기 위해 일정 범위의 희석비에 걸쳐 시험하였다. 웨이퍼 도포는 하기 독특한 스픬-코팅 방법에 의해 달성되었다. 사용된 입자는 2가지 공급원으로부터 유래된 실리카-기재 입자, 즉 1) SPHEROTM 실리카 입자(0.4 내지 0.6 μm 및 3.0 내지 3.9 μm 의 크기)인 P/N SIP-05-10 & SIP-30-10(스페로테크 인코포레이티드(Spherotech, Inc.); 미국 일리노이스주 리버티빌 소재) 및 2) 실리카 입자(5 μm) 카탈로그 번호 9005(듀크 사이언티픽 인코포레이티드(Duke Scientific, Inc.); 미국 캘리포니아주 프레몬트 소재)이었다. 각각의 원액은 사용된 스픬-코팅 프로그램에 따라 1:1 내지 1:3의 메틸 아세테이트/아이소프로필 알코올의 용매 매트릭스 중의 상기 입자의 분산액이다.

<118> 사용된 용매는 이스트만 케미칼 캄파니로부터 구입가능한 아이소프로필 알코올(IPA), 아세톤, 메틸 n-아밀 케톤(MAK, CAS# 110-43-0), 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(EP, CAS# 2807-30-9), 2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아세테이트(DEA, CAS# 112-15-2) 및 2-(2-부톡시에톡시) 에탄올(DB, CAS# 112-34-5)을 포함한다. 1) 유기 셀룰산으로서 도데실벤젠셀룰산(DDBSA, CAS# 68484-22-5)(알드리치 케미칼 캄파니), 2) 비이온성 불화탄소 변형체의 계면활성제, 즉 P/N ZonylTM FS0-100(듀폰)(www.dupont.com/zonyl), 및 3) 유기-불소 화합물로서 테트라부틸암모늄 플로오라이드(TBAF, CAS# 429-41-4)(사켐 인코포레이티드(Sachem, Inc.)(www.sacheminc.com)를 포함하는 3가지 첨가제를 사용하였다. 여기서 언급된 첨가제는 1,000 ppm의 양으로 사용되었다.

장치

<119> 이온 K를 플라스마 쿠아드(Plasma Quad) 3(PQ3) ICP-MS로 분석하였다. 표준 교반-막대 혼합을 이용하여 입자 분산을 달성하거나 초음파 @ 40 kHz 변환기를 이용하여 입자 분산을 증강시켰다. 규소 100 mm 웨이퍼를, 브레워 사이언스(Brewer Science) CB-100 코팅 시스템을 사용한 스픬-코팅으로 KCl 또는 미립자 원액으로 코팅하였다. 수분은 특수 전극으로 모니터링되는 칼 피셔(KF) 요오드 반응을 수행하는 표준 메트롬(Metrohm) 자동적정기를 이용하여 % 수분으로서 측정하였다. 질소 운반 기체를 함유하는, 넓은 온도 범위에 대해 고안된 주문제작

배기 셀을 사용하여 수분이 샘플로부터 나오게 하였다. ppm 수분 유니트는 샘플의 초기 중량을 기준으로 보고되었다. 입자 측정은 입자 측정 시스템(www.pmeasuring.com)에 의해 제작된 레이저 산란 장치를 사용하여 세정액에 대해 동일 반응계에서 수행되었다. ml 당 입자 유니트는 0.05 μm 까지 감소된 입자 분포의 크기 배제를 기초로 하여 분산적 및 누적적 포맷으로 보고되었다.

<122> 방법

<123> 휘발성을 향상시키고 가장자리 손실 없이 웨이퍼 상에 총 전달된 양을 유지하고기 위해 낮은 rpm(분 당 회전) 프로그램을 사용하여 표준 이온 및 입자 표본을 웨이퍼 상에 개별적으로 코팅하였다. 2000 μl = 2.000 ml로 설정된 자동-파이펫을 이용하여 양을 용기 내로 전달하고 CB100 프로그램을 300 rpm에서 60초 동안 수행한 후 500 rpm으로 상승시키고 1000 rpm에서 종결하였다. 코팅물이 건조되면, 고안된 주문제작 웨이퍼 세정 용기(WWV) 내에 함유된 시험액(용매) 100 ml 내로 침지시킨 후 60초 동안 약하게 교반하였다. 단순 X-Y 운동으로서 지칭되는 이 교반은 전체 실험에서 모든 웨이퍼에 대해 수행되었다. 웨이퍼를 제거하고, 자유-유동액을 배수한 직후, DI 물 100 ml를 사용한 최종 세정을 이용하여 또 다른 WWV 내로 보내고, 상기 시험액에서 실시된 것과 동일한 교반을 이용하여 60초 동안 침지시키고, 웨이퍼 재활용으로 쟁겨두기 위해 회수하였다. 최종 세정액을 모아 특정 부피(이온의 경우 100 ml, 입자의 경우 500 ml)로 회석하였다. 침착 또는 박테리아 형성으로 인한 오차를 최소화하기 위해 입자 분석을 48시간 이내에 수행하였다.

<124> 수분 시험을 다공성 기재를 사용하여 수행하였다. 다공도가 유사할 수 있을 지라도, 각 기재는 상이한 크기를 갖는다. 각 기재의 중량은 오븐으로부터 즉시 제거되었을 때의 초기 측정을 기초로 하여 알 수 있었다. 기재를 실온에서 DI 물 내에 2시간보다 긴 시간 동안 침지시켜 포화되게 하였다. 기재를 30초 동안 시험될 순수한 시험액으로 충전된 20 ml 바이알로 보내고 즉시 제거한 후 새로운 시험액이 함유된 20 ml 부피의 제2 바이알 내에 단시간(5 초 미만) 동안 담구고, 타월로 건조하고, KF 셋-업의 배기 챔버로 보냈다. 시스템이 준비 상태에서 평형화된 후 프로그램이 작동되도록 하면서 표본의 공지된 중량을 도입하였다. 챔버가 약 10°C/분의 속도로 가열되는 동안, N2는 페징하고 질소가 KF 액 내로 베블링되는 곳에서 배기 룰질을 운반하고 배기 프로그램의 말기에서 자유 물에 대해 다시 적정하고 ppm 수분으로서 보고하였다. 전술된 바와 같이, ppm 수분에 대한 낮은 값은 시험액에 대한 높은 제거 효율을 암시한다.

<125> 결과

<126> 본 발명의 특징 및 이점을 입증하기 위해, 데이터/실시예를 하기 표 1 내지 7에 기재하였다. 각 결과는 결과 논의 단락에서 상세히 설명될 것이다.

표 1

용매에 의한 이온 제거(칼륨 이온으로서 측정됨, ppb)

용매	잔류 이온
아세톤 (100%)	165
DB (100%)	326
DEA (100%)	297
EP (100%)	267
IPA (100%)	251
MA (100%)	178
MAK (100%)	182

표 2

용매에 의한 수분 제거(ppm으로서 측정됨)

용매	잔류 수분
아세톤 (100%)	58
DB (100%)	22
DEA (100%)	5
EP (100%)	519
IPA (100%)	67
MA (100%)	52
MAK (100%)	995

<128>

표 3

용매 블렌드에 의한 이온 제거(칼륨 이온으로서 측정됨, ppb)

용매 블렌드	잔류 이온
MA/IPA, 25/75 종량%	231
MA/IPA, 50/50 종량%	173
MA/IPA, 75/25 종량%	181

<129>

표 4

용매 블렌드에 의한 수분 제거(ppm으로서 측정됨)

용매 블렌드	잔류 수분
MA/IPA, 25/75 종량%	218
MA/IPA, 50/50 종량%	133
MA/IPA, 75/25 종량%	45

<130>

표 5

첨가제를 갖는 순수한 용매에 의한 이온 제거(칼륨 이온으로서 측정됨, ppb)

용매, 첨가제	잔류 이온
MA (100%) - 산	116
MA (100%) - 계면활성제	101
MA (100%) - 4급 암모늄 염	178
IPA (100%) - 산	155
IPA (100%) - 계면활성제	176
IPA (100%) - 4급 암모늄 염	198

<131>

표 6

첨가제를 갖는 순수한 용매에 의한 수분 제거(ppm으로서 측정됨)

용매, 첨가제	잔류 수분
MA (100%) – 산	70
MA (100%) – 계면활성제	67
MA (100%) – 4급 암모늄 염	87
IPA (100%) – 산	25
IPA (100%) – 계면활성제	78
IPA (100%) – 4급 암모늄 염	113

<132>

표 7

순수한 용매 및 용매 블렌드에 의한 입자 제거(누적 카운트/ml로서 측정됨, 0.4μm 이상임)

용매, 용매 첨가제	잔류 입자
MA (100%)	4117
IPA (100%)	7074
MA/IPA, 75/25 중량%	2628
MA/IPA, 75/25 중량%, 산	1177
MA/IPA, 75/25 중량%, 계면활성제	2196

<133>

결과 논의

<135>

순수한 용매의 이온 제거에 대한 결과는 표 1에 기재되어 있다. 이온 제거는 전술한 바와 같이 칼륨에 대해 세정 잔류물을 시험함으로써 측정하였다. 아세톤, 메틸 아세테이트 및 메틸 아밀 케톤은 동일한 조건 하에 아이소프로필 알코올에 비해 개선된 이온 제거를 보여준다.

<136>

순수한 용매의 수분 제거에 대한 결과는 표 2에 기재되어 있다. 수분 제거는 잔류 수분(ppm)에 대해 다공성 기재 상의 세정 잔류물을 시험함으로써 측정하였다. 수분 면에서, 아세톤 및 메틸 아세테이트는 동일한 조건 하에 IPA와 비교할 때 제거 성능에 대한 약간의 개선을 보여준다. DEA 및 DB의 사용은 IPA에 비해 개선된 결과를 제공하는 듯하다.

<137>

표 1과 표 2의 데이터를 조합하건대, 메틸 아세테이트는 이온 및 수분 제거에 있어서 IPA보다 약 30% 및 20%의 측정된 세정 이점을 보여주는데, 이는 메틸 아세테이트가 IPA에 비해 우수함을 암시한다. 이것은 마찬가지로 세정에서 사용된 것과 같은 표면 세정 제품에 적용될 수 있다. 메틸 아세테이트는 측정된 이점에 기여할 수 있는, IPA의 물성과 상이한 물성을 나타낸다. 표면 감수성 면에서 볼 때, 접촉각이 낮은 물질은 가장 우수한 성능을 가질 것으로 예측된다. 문현은 IPA 및 메틸 아세테이트에 대한 유사한 접촉각을 암시하지만, 메틸 아세테이트는 IPA에 비해 유의하게 높은 밀도를 나타낸다. 밀도의 증가는 액체가 반도체 웨이퍼 표면을 가로질러 흐를 때 액체의 상승된 운동량을 나타내는 것으로서 생각된다. 웨이퍼 세정 수단에서 고도 활성의 분무 세정 작업 과정 동안의 메틸 아세테이트의 사용은 밀도-기초 운동량을 증가시키고 개선된 결과를 제공할 것이다.

<138>

표 3은 ppb로서 측정된 메틸 아세테이트/아이소프로필 알코올 블렌드의 이온 제거를 보여준다. 마찬가지로, 이온 제거는 전술한 바와 같이 칼륨에 대해 세정 잔류물을 시험함으로써 측정되었다. 3가지 조성물들, 즉 MA/IPA(25/75 중량%), MA/IPA(50/50 중량%) 및 MA/IPA(75/25 중량%)가 평가되었다. 데이터는 조성물 중의 50% 및 75% 메틸 아세테이트 농도에서 개선된 이온 제거를 보여준다.

<139>

메틸 아세테이트/아이소프로필 알코올 블렌드의 수분 제거에 대한 결과는 표 4에 기재되어 있다. 수분 제거는 잔류 수준(ppm)에 대해 다공성 기재 상의 세정 잔류물을 시험함으로써 측정되었다. 마찬가지로, 3가지 조성물

들, 즉 MA/IPA(25/75 중량%), MA/IPA(50/50 중량%) 및 MA/IPA(75/25 중량%)가 평가되었다. 데이터는 조성물 중의 증가한 메틸 아세테이트의 농도로서 개선된 수분 제거를 보여준다. MA/IPA(75/25 중량%) 블렌드는 순수한 아이소프로필 알코올 및 메틸 아세테이트에 비해 우수함을 보여준다.

<140> 표 3의 데이터를 고찰하건대, 이온 제거 대 메틸 아세테이트 농도의 경향이 보여진다. 메틸 아세테이트가 25%에서 75%로 증가됨에 따라, 세정 이점은 IPA에 비해 10% 미만에서 약 30%까지 증가한다. 이것은 표면 세정에 있어서 더 큰 효과를 제공하는, 증가한 운동량을 갖는 물질(예를 들어, 메틸 아세테이트)에 대한 본 발명자들의 선행 보고와 일치한다. 표 4의 데이터를 고찰하건대, 운동량을 통한 에너지 전달은 다공성 기재로부터의 수분 포획에 유리하지 않을 수 있다. 수분 포획은 가용성에 의해 결정되는 것으로 공지되어 있다. 이 현상은 메틸 아세테이트와 IPA의 혼합물의 경우에 있어서 파괴되는 것으로 보인다. IPA가 풍부한 용액은 수분을 포획하는 그의 능력 면에서 길항작용을 갖는 것으로 밝혀져 있지만, 메틸 아세테이트가 풍부한 용액은 개선되었다.

<141> 표 5는 ppb로서 측정된, 첨가제를 함유하는 순수한 용매의 이온 제거를 보여준다. 마찬가지로, 이온 제거는 전술한 바와 같이 칼륨에 대해 세정 잔류물을 시험함으로써 측정되었다. 메틸 아세테이트 및 아이소프로필 알코올은 산, 계면활성제 및 4급 암모늄 염을 사용하여 개별적으로 평가하였다. 첨가제는 100 및 1000 ppm 농도로 포함되었다. 계면활성제 및 산을 함유하는 메틸 아세테이트는 순수한 아이소프로필 알코올에 비해 50%보다 더 높은 개선도를 보여주었다. 이 개선도는 IPA에 비해 메틸 아세테이트에서 밀도-기초 운동량에 의해 에너지 전달이 증가됨에 대한 본 발명자들의 선행 보고와 일치한다.

<142> 표 6은 첨가제를 함유하는 순수한 용매의 수분 제거를 보여준다. 마찬가지로, 수분 제거는 잔류 수분(ppm)에 대해 다공성 기재 상의 세정 잔류물을 시험함으로써 측정되었다. 메틸 아세테이트 및 아이소프로필 알코올은 산, 계면활성제 및 4급 암모늄 염을 사용하여 개별적으로 평가하였다. 첨가제는 100 및 1000 ppm 농도로 포함되었다. 본 발명자들은 순수한 용매에 대한 미량 첨가제의 이점을 전혀 발견하지 못하였는데, 이러한 결과는 가용성에 의해 결정되는 수분 포획에 대한 본 발명자들의 선행 보고와 일치한다.

<143> 입자 제거에 있어서 실험은 이온 제거 실험과 유사한 표면 감수성을 나타내는 것으로 공지되어 있다. 즉, 유사한 표면 접착 원칙이 이온 입자와 마찬가지로 이산화규소와 같은 친수성 입자에 적용될 수 있다. 따라서, 상기 결과를 기초로 하여, 기준이 되는 것으로 공지되어 있고 본 발명자들의 이점을 보여주는 제품들을 평가하였다. 전술한 바와 같이, 메틸 아세테이트는 IPA와 상이한 물성을 나타낸다. 예를 들어, IPA와 비교할 때 메틸 아세테이트의 보다 높은 밀도 및 그의 극성/비극성 성질은 입자 사이의 반 데르 발스 인력에 영향을 미치고 상호작용하여 물질들이 기재로부터 방출되어 용적이 큰 화학물질과 혼합될 수 있게 한다. 이 상호작용은 100% 메틸 아세테이트, MA/IPA(75/25 중량%) 블렌드, 및 산 및 계면활성제를 함유하는 MA/IPA(75/25 중량%) 블렌드에서 입증되는 것으로 보인다. 표 7은 누적 모드에서의 입자 분포로서 측정된, 이 화학물질들에 대한 입자 데이터 결과를 보여준다. 샘플 결과는 입자 제거에 있어서 IPA에 비해 최소 40% 내지 80% 초과의 이점을 보여준다. 이온 오염과 유사하게, 입자 제거는 밀도-기초 운동량 증가에 의한 증가한 에너지 전달을 수반하는, 본 발명자들의 선행 보고서에 기재된 현상에 의해 결정되는 것으로 생각된다.

<144> 메틸 아세테이트 또는 메틸 아세테이트-블렌드 및 본 명세서에 기재된 첨가제가 마랑고니식 세정에 적용되는 경우, 화학물질의 감소된 수용성(약 20%) 및 공비 혼합물 중의 제한된 물 농도(즉, 5%)는 유사-에멀젼이 액체-웨이퍼 표면에서 발생하게 할 수 있다. 이 에멀젼은 용적이 큰 용매의 성질을 모방하고 순수한 용매의 낮은 접촉각 및 표면 장력으로 복귀할 것으로 예측된다. 따라서, 본 명세서에서 언급된 낮은 농도의 메틸 아세테이트 또는 블렌드가 DI 세정액의 표면에서 농축되어 증가한 표면 상호작용이 이온, 수분 및 입자를 제거하게 함으로써 훨씬 더 깨끗한 웨이퍼 표면을 제공하게 할 수 있다고 추론된다.

<145> 본 발명은 본 발명의 바람직한 실시양태를 구체적으로 언급하면서 상세하게 기재되었지만, 본 발명의 사상 및 범위 내에서 변경 및 변형이 가능할 수 있음을 이해할 것이다.