



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I757441 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：107107215

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*H01L21/304 (2006.01)**B08B3/08 (2006.01)**B08B3/00 (2006.01)**C11D7/04 (2006.01)**C11D7/32 (2006.01)**C11D7/26 (2006.01)**C11D7/24 (2006.01)**C11D7/08 (2006.01)**C11D7/10 (2006.01)**C08L27/12 (2006.01)*

(30)優先權：2017/03/31 日本

2017-071074

(71)申請人：日商關東化學股份有限公司(日本) KANTO KAGAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：谷口優美子 TANIGUCHI, YUMIKO (JP)；高中亞鈴治 TAKANAKA, AREJI (JP)；
大和田拓央 OHWADA, TAKUO (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201024403A

JP 2004-59419A

US 2011/0021400A1

US 2013/0225464A1

US 2014/0128307A1

審查人員：莊敏宏

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：18 共 48 頁

(54)名稱

洗淨液組成物

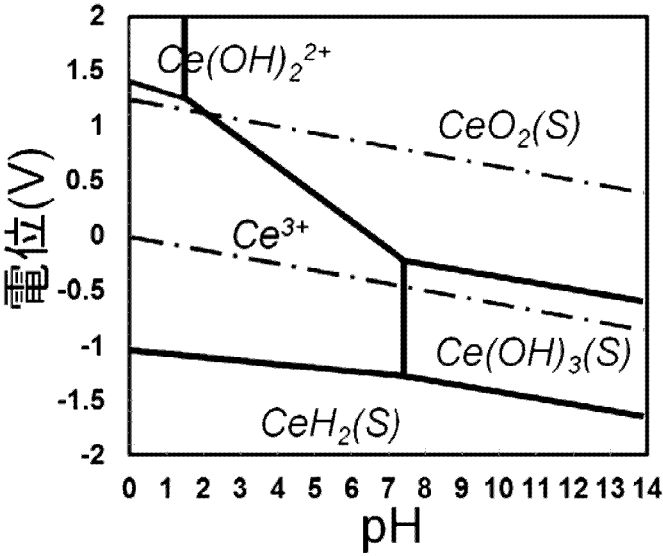
(57)摘要

本發明提供一種洗淨液組成物，其當洗淨半導體基板或玻璃基板表面時，不會對用以形成基板表面的層的 SiO₂、Si₃N₄ 及 Si 等造成損害，可在能應用於附帶 CMP 裝置的刷子擦洗洗淨腔室的處理條件下使用，對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性很高。本發明之洗淨液組成物，是用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1 種或 2 種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1 種或 2 種以上的還原劑；及，1 種或 2 種以上的陰離子性界面活性劑；並且，氫離子濃度指數也就是 pH 值為小於 7。

This invention provides a cleaning liquid composition that has no damage to SiO₂, Si₃N₄, and Si formed in a surface layer of a substrate while cleaning the semiconductor substrate or glass substrate. The cleaning liquid composition can be used in a brush scrub cleaning chamber having CMP device under processing condition, and can efficiently remove compounds derived from abrasive grains from slurry. The cleaning liquid composition is used to clean the surface of a semiconductor substrate or glass substrate, which comprises one or two or more of inorganic acid or salts thereof, water, one or two or more of reducing agent, and one or two or more of anionic surfactants; wherein the inorganic acid comprises fluorine atom in the structure. The cleaning liquid composition has a hydrogen ion concentration (pH) of less than 7.

指定代表圖：

第1圖





I757441

【發明摘要】

【中文發明名稱】洗淨液組成物

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種洗淨液組成物，其當洗淨半導體基板或玻璃基板表面時，不會對用以形成基板表面的層的 SiO_2 、 Si_3N_4 及 Si 等造成損害，可在能應用於附帶CMP裝置的刷子擦洗洗淨腔室的處理條件下使用，對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性很高。

本發明之洗淨液組成物，是用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1種或2種以上的還原劑；及，1種或2種以上的陰離子性界面活性劑；並且，氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

【英文】

This invention provides a cleaning liquid composition that has no damage to SiO_2 , Si_3N_4 , and Si formed in a surface layer of a substrate while cleaning the semiconductor substrate or glass substrate. The cleaning liquid composition can be used in a brush scrub cleaning chamber having CMP device under processing condition, and can efficiently remove compounds derived from abrasive grains from slurry. The cleaning liquid composition is used to clean the surface of a semiconductor substrate or glass substrate, which comprises one or two or more of inorganic acid or salts thereof, water, one or two or more of reducing agent, and one

or two or more of anionic surfactants; wherein the inorganic acid comprises fluorine atom in the structure. The cleaning liquid composition has a hydrogen ion concentration (pH) of less than 7.

【指定代表圖】第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】洗淨液組成物

【英文發明名稱】CLEANING LIQUID COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種洗淨液組成物和該洗淨液組成物用之原液組成物、以及使用前述洗淨組成物的電子元件之製造方法。

【先前技術】

【0002】 由於伴隨著積體電路（IC；integrated circuit）的高積體化，微量的雜質的混入會對元件的性能和成品率造成很大的影響，故正要求嚴格的污染控制。亦即，正要求嚴格地控制基板的污染，因此已在半導體基板製造的各步驟使用各種洗淨液。

【0003】 近年來，伴隨著元件的精細化和多層配線結構化的進展，在各步驟中，追求基板表面更緻密的平坦化，在半導體基板製造步驟中導入作為新穎技術的化學機械研磨（CMP；chemical-mechanical polishing）技術，其是一邊供給研磨粒子與化學藥品的混合物漿料一邊將晶圓壓接在被稱為拋光輪（buff）的研磨布上並使其旋轉，藉此來併用化學性作用與物理性作用，而對絕緣膜或金屬材料進行研磨、平坦化。

近年來，隨著層數的增加而追求高速研磨。尤其是因精細化導致記憶容量的提升變得困難，而正在開發一種三維 NAND 快閃記憶體，其是在將記憶單元 (memory cell) 立體地積層而成，該快閃記憶體由於要研磨更多層的絕緣膜，故對於提升生產量或降低成本上，高速研磨是必須的。

並且，在基板上形成元件分離區域的步驟中，預先在基板表面設置溝，以填埋此溝的方式藉由 CVD (chemical vapor deposition；化學氣相沉積) 等而形成絕緣膜。之後，因為藉由 CMP 而使絕緣膜表面平坦化，形成了元件分離區域。為了對應於元件分離區域的狹窄化，而採用了淺溝渠隔離 (STI；shallow trench isolation) 時，要求要以高速研磨來除去形成在基板上的絕緣膜的不需要部分。

在這些製程，正在發展導入一種將二氧化鈾、氫氧化鈾等鈾化合物作為磨粒之漿料。此漿料，除了能夠高速研磨絕緣膜之外，與習知的二氧化矽系漿料比較，更能夠減少當研磨時在表面產生被稱為刮痕 (scratch) 的瑕疵，與作為停止膜使用的氮化矽膜之間的研磨選擇性高也是優點。

【0004】 CMP 後的基板表面，會因為下述而被污染：代表漿料所包含的粒子的氧化鋁、二氧化矽或二氧化鈾粒子；或被研磨表面的構成物質或漿料所包含的源自化學藥品的金屬雜質。這些污染物，因為會引起圖案缺陷或密合

性不佳、電氣特性不佳等，在進入下一個步驟之前必須要完全地除去。作為用以除去這些污染物之一般性CMP後洗淨，是實行刷子洗淨，其併用了洗淨液的化學作用與聚乙烯醇製的海綿刷等所致的物理性作用。

【0005】 CMP後洗淨液，依照要除去的污染物而提出了各式各樣的洗淨液。這些各個洗淨液，可依照目的來單獨或組合使用。

在專利文獻1，提出了氫氟酸-銨鹽系洗淨液來作為使用於表面附著有二氧化矽的基板之酸性洗淨液。然而，為了獲得充分的洗淨性，由於有提高氫氟酸的濃度和拉長處理時間的需要，故不僅是除去污染物，也會有對用以形成基板表面的層的 SiO_2 、 Si_3N_4 及 Si 等產生蝕刻而增加對基板的損害之虞。又，由於氫氟酸有著高毒性，故也會有在操作時需要十分注意等安全上的問題。

【0006】 在專利文獻2，提出了硫酸等強酸-水系洗淨液來作為用以洗淨包含二氧化矽的漿料之供給裝置的酸性洗淨液。然而，在使用含有硫酸的洗淨液的情況，一般而言會成為在高溫條件下（ $120 \sim 150^\circ\text{C}$ ）的洗淨，由於會腐蝕洗淨裝置構件，故會有無法應用附帶在CMP裝置上的刷子擦洗洗淨之虞。因此，會產生必須另外使用批次式洗淨裝置或單片式洗淨裝置等設備上的問題。

【0007】 在專利文獻3，提出了氨-過氧化氫水-水系洗淨液來作為鹼性洗淨液。然而，為了藉由該洗淨液來獲得充分的洗淨性，不僅有著拉長處理時間的需要，還會因為

氮氣的產生而伴隨強烈的臭氣，故亦會產生操作環境上的問題。

【0008】 在專利文獻4，提出了一種包含酸、還原劑及氟離子的3種成分之洗淨藥液，其是用以在使用包含二氧化鈣之研磨劑來研磨之後洗淨玻璃素材的表面。該藥液中的氟離子的濃度，因為認為會有對玻璃素材造成潛在損傷之虞，而實質上被限制在非常低的範圍，並且，並沒有揭示與教示包含使用界面活性劑之態樣。因此，可預想由該藥液帶來的洗淨功效是有限的。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0009】

專利文獻1：日本特開2012-164713號公報

專利文獻2：日本特開2012-134357號公報

專利文獻3：日本特開2004-292792號公報

專利文獻4：日本特開2004-59419號公報

【發明內容】

【0010】 [發明所欲解決的問題]

因此，本發明的目的，是提供一種洗淨液組成物，其當洗淨半導體基板或玻璃基板表面時，不會對用以形成基板表面的層的二氧化矽（ SiO_2 ）（例如，TEOS等）、氮化矽（ Si_3N_4 ）及矽（ Si ）等造成損害，可在能應用於附帶CMP裝置的刷子擦洗洗淨腔室（brush scrub

cleaning chamber) 的處理條件（處理溫度：室溫附近，處理時間：數分鐘以內，不腐蝕裝置構件）下使用，對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性很高，該化合物特別是二氧化銻或氫氧化銻等銻化合物。

〔解決問題之技術手段〕

【0011】 為了解決上述問題而進行深入研究中，本案發明人發現下述事實而更加進一步研究的結果終於完成本發明：一種洗淨液組成物不會對基板造成損害，可在能應用於附帶CMP裝置的刷子擦洗洗淨腔室的處理條件下使用，對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性很高，該化合物尤其是二氧化銻、氫氧化銻等銻化合物，該洗淨液組成物，是用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1種或2種以上的還原劑；及，1種或2種以上的陰離子性界面活性劑；並且，氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

【0012】 亦即，本發明是關於以下所述。

<1> 一種洗淨液組成物，其用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1種或2種以上的還原劑；及，1種或2種以上的陰離子性界面活性劑；並且，氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

< 2 > 如 < 1 > 所述之洗淨液組成物，其中，在結構內包含氟原子之無機酸為氫氟酸、六氟矽酸或四氟硼酸、或是此等的組合。

< 3 > 如 < 1 > 所述之洗淨液組成物，其中，包含氟原子之無機酸的鹽為銨鹽、胺鹽或四級銨鹽、或是此等的組合。

< 4 > 如 < 1 > ~ < 3 > 中任一項所述之洗淨液組成物，其中，還原劑是選自由具有2個以上的羥基之五員環或六員環化合物所組成之群組。

< 5 > 如 < 4 > 所述之洗淨液組成物，其中，具有2個以上的羥基之五員環或六員環化合物為抗壞血酸、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚或甲基鄰苯二酚。

< 6 > 如 < 1 > ~ < 5 > 中任一項所述之洗淨液組成物，其中，陰離子性界面活性劑為蔡磺酸與甲醛之縮合物或其鹽。

< 7 > 如 < 1 > ~ < 6 > 中任一項所述之洗淨液組成物，其是當使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨（CMP）時，用以洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

< 8 > 一種原液組成物，其是 < 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之洗淨液組成物用的原液組成物，其是用於藉由稀釋10倍~1000倍來獲得前述洗淨液組成物。

< 9 > 一種電子元件的製造方法，其包含下述步驟：先使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨，然後使用< 1 > ~ < 7 > 中任一項所述之洗淨液組成物來洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

【0013】 又，本發明相關的用以參考之態樣是關於以下所述。

〔 1 〕 一種洗淨液組成物，其用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽，但該無機酸排除氫氟酸；及，水；並且，氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

〔 2 〕 如〔 1 〕所述之洗淨液組成物，其中，在結構內包含氟原子之無機酸為六氟矽酸或四氟硼酸、或是此等的組合。

〔 3 〕 如〔 1 〕或〔 2 〕所述之洗淨液組成物，其中，含有1種或2種以上的界面活性劑。

〔 4 〕 如〔 3 〕所述之洗淨液組成物，其中，界面活性劑為蔡磺酸與甲醛之縮合物或其鹽。

〔 5 〕 如〔 1 〕 ~ 〔 4 〕中任一項所述之洗淨液組成物，其中，氫離子濃度指數也就是pH值為小於3。

〔 6 〕 如〔 1 〕 ~ 〔 5 〕中任一項所述之洗淨液組成物，其中，含有1種或2種以上的過氧化物。

〔 7 〕 如〔 6 〕所述之洗淨液組成物，其中，過氧化物為過氧化氫。

【0014】

〔8〕 如〔1〕～〔7〕中任一項所述之洗淨液組成物，其是當使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨時，用以洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

〔9〕 一種原液組成物，其是〔1〕～〔8〕中任一項所述之洗淨液組成物用的原液組成物，其是用於藉由稀釋10倍～1000倍來獲得前述洗淨液組成物。

〔10〕 一種電子元件的製造方法，其包含下述步驟：先使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨，然後使用〔1〕～〔8〕中任一項所述之洗淨液組成物來洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

[發明之功效]

【0015】 本發明的洗淨液組成物，在半導體元件等電子元件的製造步驟中，當洗淨半導體基板或玻璃基板表面時，不會對用以形成基板表面的層的 SiO_2 、 Si_3N_4 及 Si 等造成損害，可在能應用於附帶CMP裝置的刷子擦洗洗淨腔室的處理條件（處理溫度：室溫附近，處理時間：數分鐘以內，不腐蝕裝置構件）下使用，能夠提高對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性。

【圖式簡單說明】**【0016】**

第1圖為銻（ Ce ）-水系的 pH -電位圖。

第2圖為表示二氧化銻（ CeO_2 ）和二氧化矽（ SiO_2 ）各自的 Z 電位的 pH 相關性之圖。

第3圖為表示還原電位測定用溶液含有的還原劑的種類與還原電位之間的關係之圖。

第4圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、及還原劑的種類或其有無與洗淨性之間的關係之圖。

第5圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、還原劑的種類或其有無、及陰離子性界面活性劑的有無與對 TEOS 晶圓的蝕刻率之間的關係之圖。

第6圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、還原劑的種類或其有無、及陰離子性界面活性劑的有無與磨粒的溶解性之間的關係之圖。

第7圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、還原劑的種類或其有無、及陰離子性界面活性劑的有無與對 CeO_2 、 SiO_2 及 Si_3N_4 的各粒子的 Z 電位之間的關係之圖。

第8圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、還原劑的種類或其有無、及陰離子性界面活性劑的有無與對 TEOS 和 Si_3N_4 的各晶圓的洗淨性之間的關係之圖。

第9圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類、還原劑的種類、及陰離子性界面活性劑的有無與對 TEOS 晶圓的洗淨性之間的關係之圖。

第 10 圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類和過氧化氫（ H_2O_2 ）的有無與二氧化鈾的溶解量之間的關係之圖。

第 11 圖為表示洗淨液組成物的 pH 值和過氧化氫（ H_2O_2 ）的有無與二氧化鈾的溶解量之間的關係之圖。

第 12 圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類和界面活性劑的有無與二氧化鈾的 Z 電位之間的關係之圖。

第 13 圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類和界面活性劑的有無與二氧化矽的 Z 電位之間的關係之圖。

第 14 圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類和界面活性劑的有無與氮化矽的 Z 電位之間的關係之圖。

第 15 圖為表示洗淨液組成物含有的酸的種類和界面活性劑的有無與矽的 Z 電位之間的關係之圖。

第 16 圖為表示洗淨液組成物的 pH 值和界面活性劑的有無與二氧化鈾的 Z 電位之間的關係之圖。

第 17 圖為表示在（a）浸漬到洗淨液組成物之前、（b）浸漬到含有界面活性劑的洗淨液組成物之後及（c）浸漬到含有界面活性劑與過氧化氫（ H_2O_2 ）兩者的洗淨液組成物之後的二氧化矽晶圓表面的原子力顯微鏡（AFM）三維影像之圖。

第 18 圖為表示在（a）浸漬到洗淨液組成物之前、（b）浸漬到含有界面活性劑的洗淨液組成物之後及（c）浸漬到含有界面活性劑與過氧化氫（ H_2O_2 ）兩者的洗淨液組成物之後的氮化矽晶圓表面的 AFM 三維影像之圖。

【實施方式】

【0017】 以下，針對本發明，根據本發明的合適的實施態樣來詳細地說明。

首先，針對本發明的洗淨液組成物來說明。

本發明的洗淨液組成物，是用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1種或2種以上的還原劑；及，1種或2種以上的陰離子性界面活性劑；並且，氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

【0018】 本發明的洗淨液組成物中所使用的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽，其主要具有的作用為：使殘留在基板表面上的漿料中的源自磨粒之化合物從基板表面脫離，並使其溶解在洗淨液組成物中。

不含有前述在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽之洗淨液組成物，由於缺乏使漿料中的源自磨粒之化合物溶解的能力，故有基板表面的洗淨能力不夠充分之虞。又，含有氫氟酸的洗淨液組成物，不僅基板表面的洗淨能力不夠充分，還有會發生氫氟酸的高毒性所致之安全上的問題之虞。

【0019】 對於能夠使用於本發明的洗淨液組成物的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽，沒有特別限制，較佳為使用氫氟酸、六氟矽酸或四氟硼酸或是其鹽。鹽較佳為

使用銨鹽、胺鹽或者四級銨鹽等。該等酸或鹽，可以單獨使用，也可以組合使用。

對於本發明的洗淨液組成物中的前述在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽的含量，沒有特別限制，較佳為 5 ~ 100 mM，進而較佳為 20 ~ 50 mM。

【0020】 對於能夠使用於本發明的洗淨液組成物的還原劑，沒有特別限制，例如可舉出：具有 2 個以上的羥基的五員環或六員環化合物、葡萄糖或果糖等還原醣類。該等之中，較佳為使用具有 2 個以上的羥基的五員環或六員環化合物。該等還原劑，可以單獨使用，也可以組合使用。

構成具有 2 個以上的羥基的化合物的五員環或六員環，可以是飽和或不飽和的五員環或六員環，又，也可以是芳香族五員環或六員環。並且，前述五員環或六員環，可以僅藉由碳原子來構成，或者是藉由碳原子與雜原子（氮原子、氧原子、硫原子等）來構成。例如，在本發明中較佳地使用一種還原劑，其具有 2 個以上的羥基的六員環化合物，尤其是具有 2 個以上的羥基的芳香族六員環化合物。

【0021】 能夠使用在本發明的洗淨液組成物中的還原劑，進而較佳為具有 2 個以上的羥基的五員環或六員環化合物，特佳為抗壞血酸、沒食子酸、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚或甲基鄰苯二酚，非常佳為鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、1,2,3-苯三酚或 4-甲基鄰苯二酚。

【0022】 能夠使用在本發明的洗淨液組成物中的還原劑，能夠依據作為洗淨的對象的半導體基板或玻璃基板表面的狀態和洗淨的態樣等來適當選擇。例如，能藉由測定還原劑的還原電位來掌握還原力的強弱，並依照期望的洗淨的態樣來適當選擇還原劑。

對於還原劑的含量並沒有特別限制，較佳為 $0.01 \sim 500 \text{ mM}$ ，進而較佳為 $0.1 \sim 50 \text{ mM}$ 。

【0023】 對於能夠使用在本發明的洗淨液組成物中的陰離子性界面活性劑並沒有特別限制，較佳為使用萘磺酸與甲醛之縮合物或其鹽。

對於本發明的洗淨液組成物中的陰離子性界面活性劑的含量並沒有特別限制，較佳為 $5 \sim 1000 \text{ ppm}$ ，進而較佳為 $50 \sim 100 \text{ ppm}$ 。

【0024】 本發明的洗淨液組成物的 pH 值小於7，較佳為小於3。在該 pH 值區域中，漿料中的源自磨粒之化合物對本發明的洗淨液組成物有著顯示高溶解性的傾向，方便使該化合物溶解於洗淨液組成物來除去。

例如，對於在使用了一種將二氧化銻、氫氧化銻等銻（ Ce ）化合物作為磨粒之漿料的情況中要除去該化合物，必須要考慮到銻-水系的 pH -電位圖（第1圖）。在銻-水系中，在高 pH 值區域（鹼性區域），銻化合物容易成為固體，在低 pH 值區域（酸性區域）容易離子化。因此，能夠理解為了使銻化合物溶解來除去，溶液較佳是在低 pH 值區域。

對於本發明的洗淨液組成物的 pH 值並沒有特別下限，較佳為 1.0 以上，進而較佳為 1.5 以上。

【0025】 為了調整本發明的洗淨液組成物的 pH 值，可以使用前述的在結構內包含氟原子之無機酸以外的酸或鹼。

【0026】 作為本發明的洗淨液組成物的一種態樣，例示含有氫氟酸的態樣來作為在結構內包含氟原子之無機酸。作為別的態樣，例示不含有氫氟酸的態樣來作為在結構內包含氟原子之無機酸。

又，本發明的洗淨液組成物，較佳為不含有過氧化氫，尤其是過氧化氫水。

【0027】 本發明的洗淨液組成物顯示出對漿料中的源自磨粒之化合物的優異的除去性之理由還不確定，認為是以下的理由。

認為若使用一種將鈾化合物作為磨粒之漿料來進行基板表面（半導體基板、玻璃基板等的表面）的化學機械研磨（CMP），在基板表面不只是鈾化合物，還會殘留鈾化合物與基板形成 $Ce-O-Si$ 鍵結而成的反應物（以下，亦稱為「鈾-基板反應物」）。尤其，由於鈾-基板反應物是在與基板之間形成化學鍵，故要除去是極為困難。

【0028】 若將本發明的洗淨液組成物供給到化學機械研磨後的基板表面，該洗淨液組成物含有的還原劑會使得存在於鈾-基板反應物表面的鈾的價數從 Ce^{4+} 變化成 Ce^{3+} 。藉此，鈾-基板反應物形成的 $Ce-O-Si$ 鍵結會斷

裂或被削弱。此時，因為洗淨液組成物含有的在結構內包含氟原子之無機酸會進行反應，銻-基板反應物形成的 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Si}$ 鍵結會被完全切斷。又，認為是前述無機酸由於發揮了作為錯化劑的功能，故與 $\text{Ce}-\text{O}-\text{Si}$ 鍵結已被切斷的銻-基板反應物形成錯合物，而促進對洗淨液組成物的溶解和從基板表面脫離。

關於作為磨粒使用的銻化合物也是同樣地，認為是銻化合物中的銻被還原劑還原成 Ce^{3+} 而提升了對洗淨液組成物的溶解性，其結果提升了洗淨性。

【0029】 並且，本發明的洗淨液組成物含有的界面活性劑會覆蓋漿料中的源自磨粒之化合物表面，形成被界面活性劑包圍的粒子。藉此，認為是由於該粒子與基板表面的 Z 電位互相成為同符號的關係，該粒子與基板表面之間產生斥力，故該粒子變得容易離開基板表面，而提升了洗淨液組成物的洗淨性。

【0030】 例如，對於使用一種將二氧化銻作為磨粒之漿料來研磨基板且該基板的表面的層為二氧化矽時，磨粒的除去需要考慮到二氧化銻 (CeO_2) 與二氧化矽 (SiO_2) 的 Z 電位 (第 2 圖)。在此系統中，由於 pH 值在約 1.5 以上且約小於 6 的區域，用以形成磨粒的二氧化銻化合物的 Z 電位為 + (正)，由二氧化矽形成的基板表面的 Z 電位為 - (負)，故兩者的 Z 電位是成為異符號的關係，用以形成磨粒的二氧化銻化合物與基板表面之間產生引力。認為在這樣的情況中，使用認為會使二氧化銻化合物的 Z 電

位的符號反轉的界面活性劑，能有效從基板表面除去二氧化銻化合物。並且，認為即使是在用以形成磨粒的二氧化銻化合物的Z電位的符號與由二氧化矽形成的基板表面的Z電位的符號為同符號的關係之pH值區域中，由於認為界面活性劑對於基板表面及二氧化銻化合物兩者有著使Z電位的絕對值增加的作用，故能有效從基板表面除去二氧化銻化合物。

【0031】 對於藉由本發明的洗淨液組成物被除去的磨粒，亦即用於研磨半導體基板或玻璃基板的磨粒，沒有特別限制，較佳為二氧化矽(SiO_2 ；亦稱為氧化矽(*silica*))等矽化合物以及二氧化銻(CeO_2 ；亦稱為氧化銻(*ceria*))和氫氧化銻($\text{Ce}(\text{OH})_4$)等銻化合物。此等之中，不易產生對基板的研磨傷，可期待研磨後的基板的高平坦性，從研磨速度高、研磨多餘的二氧化矽但不研磨氮化矽的高選擇性而言，進而較佳為氫氧化銻及二氧化銻等銻化合物，更佳為二氧化銻。

【0032】 對於用以形成要藉由本發明的洗淨液組成物而洗淨的半導體基板表面的層並沒有特別限制，例如能夠舉出：二氧化矽、氮化矽及矽和此等的組合。又，要藉由本發明的洗淨液組成物而洗淨的玻璃基板亦同樣地沒有特別限制。

【0033】 本發明的較佳態樣之一，是使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨(CMP)時，用以洗淨殘留在表面上的銻

化合物的洗淨液組成物。前述半導體基板，例如是用以製造半導體元件的半導體基板，前述玻璃基板，例如是用以製造硬碟或平板顯示器的玻璃基板。

本態樣之中的洗淨液組成物含有的成分及其較佳態樣，與本發明的洗淨液組成物含有的成分及其較佳態樣相同。

【0034】 又，本發明亦關於一種原液組成物，其是本發明的洗淨液組成物用的原液組成物，其是用於藉由稀釋10倍～1000倍來獲得前述洗淨液組成物。

本發明的原液組成物，是藉由稀釋而獲得本發明的洗淨液組成物，能夠藉由將該原液組成物稀釋例如10倍以上、較佳為10～1000倍、進而較佳為50～200倍，來獲得本發明的洗淨液組成物，但稀釋的程度是依照構成的組成來適當決定，並不限定於此。

【0035】 並且，本發明亦關於一種電子元件的製造方法，其包含下述步驟：先使用一種將銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨（CMP），然後使用本發明的洗淨液組成物來洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

【0036】 藉由本發明的電子元件的製造方法，由於能夠將使用在化學機械研磨的漿料中的源自磨粒之化合物的殘留抑制在極低的水準，故變得能夠以高成品率來製造高性能的元件。

[實施例]

【0037】 關於本發明的洗淨液組成物，雖然是藉由於以下所記載的實施例及比較例以及參考例及參考比較例，來更詳細地說明本發明，但本發明並非限定於此等。

在各表所顯示的洗淨液組成物的實施例及比較例以及參考例及參考比較例中，含量（mM），是表示在各實施例及比較例以及參考例及參考比較例中的洗淨液組成物中的含量（濃度）。除非有另外記載，否則洗淨液組成物是藉由將表所顯示的成分溶解於水（超純水（DIW））之後，為了調整pH值添加甲磺酸（關東化學）而獲得。又，除非有另外記載，否則各表所記載的「陰離子性界面活性劑」及「界面活性劑」，是萘磺酸與甲醛之縮合物（三洋化成）。

【0038】 [實施例1～11、比較例1～9]

<評估A：還原劑的還原力（還原電位的測定）>

（氧化鈾基板的製作）

在直徑200mm的矽基板上，藉由蒸鍍法形成厚度50nm的氧化鈾（ CeO_2 ）膜，獲得氧化鈾基板。

（還原電位測定用溶液的製作）

對氯化氫水溶液（10mM；pH=2）添加還原劑，分別調配成還原電位測定用溶液。另外，沒有添加還原劑的氯化氫水溶液，是作為參照的還原電位測定用溶液。

（還原電位的測定）

將上述氧化鈾基板浸漬於還原電位測定用溶液，針對各自的溶液使用恆電位-恆電流儀

(Potentiostat-Galvanostat) (Solartron Analytical公司製造，型號：SI1287) 來測定還原電位。測定得到的還原電位越低，是評估為還原劑的還原力越強。

在表1及第3圖表示還原電位測定用溶液的組成及結果。

【0039】 [表1]

還原電位 測定用溶液	還原劑	濃度 (mM)	pH	還原電位 [V vs. AgAgCl]
(參照)	無	-	2	0.50
1	草酸	5	2	0.50
2	間苯二酚	5	2	0.46
3	鄰苯二酚	5	2	0.38
4	甲基鄰苯二酚	5	2	0.31
5	1,2,3-苯三酚	5	2	0.26
6	抗壞血酸	5	2	0.21

【0040】 由測定結果，評估出在測定中使用的還原劑之中，抗壞血酸的還原力最強，草酸的還原力最弱。

【0041】

<評估B：洗淨液組成物的洗淨性（Ce表面濃度）>
（CMP研磨液的調配）

將平均粒徑為0.1 μm的二氧化鈾漿料（漿料P，日立化成製造）稀釋10倍，獲得CMP研磨液。

（研磨對象晶圓的製作）

在直徑200 mm的矽基板上，藉由電漿CVD法獲得厚度1000 nm的TEOS（Si（OC₂H₅）₄）晶圓。

【0042】

（晶圓的研磨）

使用上述CMP研磨液，藉由研磨裝置（MAT公司製造的CMP研磨裝置，型號：ARW-681MSII）研磨上述研磨對象晶圓30秒。研磨結束後，一邊使晶圓旋轉一邊使用超純水（DIW）100 mL沖洗10秒。使用具有表2的組成的洗淨液組成物，並藉由一邊使經沖洗的晶圓旋轉一邊轉動聚乙烯醇製的刷子（SOFU ENGINEERING公司製造），進行了規定時間洗淨晶圓。藉由一邊使經洗淨的晶圓旋轉一邊使用超純水（DIW）300 mL沖洗30秒，並進一步一邊旋轉一邊在25℃乾燥30秒，獲得測定用的晶圓。

【0043】

（晶圓表面的Ce濃度的測定）

藉由TXRF（全反射螢光X射線分析裝置）（Rigaku公司製造，型號：3800e）測定上述測定用的晶圓表面的Ce濃度，評估洗淨液組成物的洗淨性。Ce濃度是以晶圓表面每1 cm²的Ce原子數量來評估。將對應於各洗淨液組成物及洗淨時間的結果顯示於表2及第4圖。

其獲得的結果，教示出還原劑的還原電位越低，亦即還原劑的還原力越強，則洗淨性越高。

【 0 0 4 4 】 [表 2]

	酸	濃度 (mM)	還原劑	濃度 (mM)	界面 活性劑 (ppm)	pH	洗淨時間 (sec)	Ce表面濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
比較例1	六氟矽酸	30	無	—	100	2	40	21
實施例1	六氟矽酸	30	間苯二酚	5	100	2	40	16.2
實施例2	六氟矽酸	30	鄰苯二酚	5	100	2	40	4.3
實施例3	氟化鉍	20	甲基鄰苯二酚	5	100	2	40	1.3
實施例4	氟化鉍	20	1,2,3-苯三酚	5	100	2	40	1
實施例5	氟化鉍	20	抗壞血酸	5	100	2	40	0

【 0 0 4 5 】

< 評估 C：洗淨液組成物的損害性（蝕刻率） >

（晶圓（浸漬前）的製作）

在直徑 2 0 0 m m 的矽基板上，藉由電漿 C V D 法形成厚度 1 0 0 0 n m 的二氧化矽膜，獲得 T E O S（S i（O C₂ H₅）₄）晶圓（浸漬前）。

（晶圓在洗淨液組成物中的浸漬）

將上述 T E O S 晶圓（浸漬前），浸漬於具有表 3 的組成的洗淨液組成物 1 0 0 m L 中，在室溫靜置 5 分鐘。之後取出晶圓，藉由使用超純水（D I W）5 0 0 0 m L 沖洗 1 分鐘，獲得 T E O S 晶圓（浸漬後）。

【 0 0 4 6 】 [表 3]

	酸	濃度 (mM)	還原劑	濃度 (mM)	界面 活性劑 (ppm)	pH
比較例2	六氟矽酸	30	無	—	100	2
比較例3	氟化鉍	75	無	—	100	2
實施例6	六氟矽酸	30	抗壞血酸	5	100	2
實施例7	氟化鉍	20	1,2,3-苯三酚	5	100	2
比較例4	氫氟酸	500	無	—	無	3

【 0 0 4 7 】

（洗淨液組成物的蝕刻率的測定）

藉由利用反射分光膜厚計（大塚電子製造，型號：FE-3000）測定上述TEOS晶圓（浸漬前）的膜厚，並利用反射分光膜厚計（大塚電子製造，型號：FE-3000）測定上述TEOS晶圓（浸漬後）的膜厚，從浸漬前後的膜厚差，計算出洗淨液組成物對TEOS的蝕刻率（E.R.）。

在表4及第5圖顯示結果。

【0048】

<評估D：磨粒（ CeO_2 粒子）對洗淨液組成物的溶解性>

將二氧化鈾（平均粒徑 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，關東化學製造） 0.1 g 浸漬在具有表3的組成的洗淨液組成物 50 g 中，在室溫靜置30分鐘。將固體過濾後，藉由ICP-AES（感應耦合電漿發射光譜儀；inductively coupled plasma emission spectrometer）（Agilent Technologies公司製造，型號：Agilent720）來分析濾液中的鈾濃度。

在表4及第6圖顯示結果。

【0049】

<評估E：在洗淨液組成物中的 CeO_2 、 SiO_2 及 Si_3N_4 的各粒子的Z電位的測定>

將平均粒徑 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 的二氧化鈾球狀粉末 0.05 g 與超純水 20 mL 混合，使用超音波裝置攪拌10分鐘使其均勻地分散之後，採集此溶液 0.05 mL 加到具有表3的組成的洗淨液組成物 20 mL 中。將這些溶液進一步攪拌使其均勻，

使用 Z 電位測定裝置（大塚電子公司製造，型號：ELS-Z2）測定二氧化鈾的 Z 電位。

針對二氧化矽和氮化矽的各粒子，也利用與二氧化鈾同樣的方法來測定 Z 電位（mV）。

在表 4 及第 7 圖顯示結果。

【0050】

< 評估 F：洗淨液組成物的洗淨性（Ce 表面濃度） >

（研磨對象晶圓的製作）

在直徑 200 mm 的矽基板上，藉由電漿 CVD 法形成厚度 1000 nm 的 TEOS 膜或厚度 100 nm 的 Si₃N₄ 膜，獲得研磨對象晶圓。

（晶圓的研磨及晶圓表面的 Ce 濃度的測定）

關於實施例 6 和 7 以及比較例 2 和 3，是使用具有表 3 的組成的洗淨液組成物，進行了在上述評估 B 所述之晶圓的研磨及晶圓表面的 Ce 濃度的測定。另外，洗淨步驟中的洗淨時間為 40 秒。

關於比較例 4，作為晶圓的洗淨步驟，除了使用具有表 3 的組成的洗淨液組成物在洗淨時間 10 秒的洗淨之後，使用含有 0.3 M 的 NH₄OH 及 1.4 M 的 H₂O₂ 的水溶液（SC-1）進行了 30 秒的洗淨之外，其餘與實施例 6 和 7 以及比較例 2 和 3 同樣地進行了晶圓的研磨及晶圓表面的 Ce 濃度的測定。

在表 4 及第 8 圖顯示結果。

【 0 0 5 1 】 [表 4]

	蝕刻率、 TEOS晶圓 (Å/40sec)	Ce濃度 (ppm/40sec)	Z電位 (mV)			Ce表面濃度 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	
			CeO ₂ 粒子	SiO ₂ 粒子	Si ₃ N ₄ 粒子	TEOS 晶圓	Si ₃ N ₄ 晶圓
比較例2	0.7	0.3	-87.4	-21.2	-72.5	25.4	5.6
比較例3	14.5	2.5	-144.9	-114.1	-174.3	6.9	2.6
實施例6	1.1	0.1	-110	-18.8	-90.4	2.3	2.0
實施例7	3.2	0.1	-135.9	-62.35	-181.7	0.84	1.1
比較例4	46.3	6.4	-31.3	-22.6	-28.4	2.4	11.1

【 0 0 5 2 】 如同於表 4 及第 5 ~ 8 圖所示，與比較例 3 及 4 的洗淨液組成物相比，實施例 6 及 7 的洗淨液組成物儘管磨粒（CeO₂ 粒子）的溶解性及對 TEOS 晶圓的蝕刻率低但洗淨性卻更良好。這件事教示了，在本發明的洗淨液組成物中，不單單只是磨粒的溶解性及對基板的些許蝕刻效果有助於洗淨性，削弱晶圓與磨粒之間形成的 Ce - O - Si 鍵結的還原劑的作用，以及與此發揮加乘效果的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽和陰離子性界面活性劑的作用，使得洗淨性格外地提升。

又，比較例 2 的洗淨液組成物，磨粒的溶解性及對 TEOS 晶圓的蝕刻率低，且洗淨性也較差。

【 0 0 5 3 】 並且，對實施例 8 ~ 11 及比較例 5 ~ 9 的洗淨液組成物，藉由與上述評估 F 同樣的手法進行了對 TEOS 晶圓的洗淨性評估。

將洗淨液組成物的組成與結果顯示於表 5 及第 9 圖。

【 0 0 5 4 】 [表 5]

	酸		還原劑		界面 活性劑 (ppm)	pH	Ce表面濃度 (10 ¹⁰ atom/cm ²)
		濃度 (mM)		濃度 (mM)			TEOS晶圓
實施例8	六氟矽酸	30	抗壞血酸	5	100	2	2.3
實施例9	氟化鉍	20	1,2,3-苯三酚	5	100	2	0.84
實施例10	氫氟酸	20	抗壞血酸	5	100	2	0.9
實施例11	氫氟酸	20	1,2,3-苯三酚	5	100	2	0.9
比較例5	氟化鉍	20	1,2,3-苯三酚	5	無	2	8.6
比較例6	鹽酸	10	抗壞血酸	5	100	2	67.2
比較例7	硫酸	10	抗壞血酸	5	100	2	174
比較例8	鹽酸	10	抗壞血酸	5	無	2	98.7
比較例9	硫酸	10	抗壞血酸	5	無	2	140

【 0 0 5 5 】 如同於表 5 及第 9 圖所示，相對於本案發明的洗淨液組成物顯示良好的洗淨性，不含有陰離子性界面活性劑的比較例 5 的洗淨液組成物，以及不含有在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽及 / 或陰離子性界面活性劑的比較例 6 ~ 9 的洗淨液組成物，其洗淨性較差。

【 0 0 5 6 】 由以上的結果明顯可知，本發明的洗淨液組成物，藉由在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽及陰離子性界面活性劑與還原劑的組合，基於削弱晶圓與磨粒之間形成的 C e - O - S i 鍵結的新穎洗淨手法，帶來了洗淨性的更加提升。

【 0 0 5 7 】 [參考例 1 ~ 6 、參考比較例 1 ~ 5]

< 評估 1 ：磨粒（ C e O ₂ 粒子）對洗淨液組成物的溶解性（酸相關性） >

將二氧化鈾（平均粒徑 1 0 μ m ，關東化學製造）0.5 g 浸漬於洗淨液組成物 5 0 g 中，在室溫靜置 3 0 分鐘。將固體過濾後，藉由 I C P - M S （感應耦合電漿質譜儀；

i n d u c t i v e l y c o u p l e d p l a s m a m a s s

spectrometer) (Agilent Technologies 公司製造，型號：7500cs) 來分析濾液中的銻濃度。在表 6 和第 10 圖顯示洗淨液組成物的組成及結果。

【 0 0 5 8 】 [表 6]

酸	濃度 (mM)	Ce濃度(ppb)	
		無H ₂ O ₂	有H ₂ O ₂ (50mM)
檸檬酸	50	84.67	350.2
丙二酸	50	164.9	1158
戊二酸	50	28.53	240.8
HNO ₃	50	120.4	4147
H ₂ SO ₃	50	234.9	4741
MeSO ₃ H	50	83.73	3007
H ₂ SiF ₆	30	22240	23720

【 0 0 5 9 】

< 評估 2：磨粒 (CeO₂ 粒子) 對洗淨液組成物的溶解性 (pH 相關性) >

除了使用具有表 6、7 的組成的洗淨液組成物以外，使用與評估 1 同樣的方法來計算出二氧化銻的溶解量。在表 7 及第 11 圖顯示結果。

【 0 0 6 0 】 [表 7]

	pH	Ce濃度(ppb)
檸檬酸 (15mM) + 無H ₂ O ₂	2.6	99.4
	5.2	128.1
	7.1	97.8
	8.1	95.2
	9.1	95.9
	12.0	109.7
檸檬酸 (15mM) + 有H ₂ O ₂ (15mM)	2.5	434.9
	5.2	241.0
	6.9	98.1
	8.2	14.5
	9.1	1.0
	11.6	142.0

【 0 0 6 1 】

< 評估 3：在洗淨液組成物中的 CeO_2 、 SiO_2 、 Si_3N_4 及 Si 的各粒子的 Z 電位的測定（酸相關性） >

將平均粒徑 $0.6\ \mu m$ 的二氧化鈾球狀粉末 $0.05\ g$ 與超純水 $20\ mL$ 混合，使用超音波裝置攪拌 10 分鐘使其均勻地分散之後，採集此溶液 $0.05\ mL$ 加到具有表 8 的組成的洗淨液組成物 $20\ mL$ 中。將這些溶液進一步攪拌使其均勻，使用 Z 電位測定裝置（大塚電子公司製造，型號：ELS-Z2）測定二氧化鈾的 Z 電位。

針對二氧化矽、氮化矽及矽的各粒子，也利用與二氧化鈾同樣的方法來測定 Z 電位（mV）。

在表 8 及第 12 ~ 15 圖顯示結果。

【 0 0 6 2 】 [表 8]

酸	濃度 (mM)	CeO ₂ 粒子 有界面活性劑 (100mM)		SiO ₂ 粒子 有界面活性劑 (100mM)		Si ₃ N ₄ 粒子 有界面活性劑 (100mM)		Si 粒子 有界面活性劑 (100mM)	
檸檬酸	50	-17.7	-35.0	-9.2	-9.7	-5.2	-51.4	-0.5	-2.5
戊二酸	50	22.2	-50.0	-10.3	-11.9	33.4	-47.3	-0.2	-6.7
HNO ₃	5	32.1	-53.9	-3.8	2.4	27.7	-48.4	3.5	11.6
MeSO ₃ H	5	22.4	-57.8	-6.9	-8.1	37.3	-52.6	0.3	-1.7
H ₂ SiF ₆	30	-45.6	-98.0	-8.4	-15.9	-58.0	-92.9	-19.2	-25.8

【 0 0 6 3 】

< 評估 4：在洗淨液組成物中的 CeO₂ 粒子的 Z 電位的測定
(pH 相關性) >

將平均粒徑 0.6 μm 的二氧化鈾球狀粉末 0.05 g 與超純水 20 mL 混合，使用超音波裝置攪拌 10 分鐘使其均勻地分散之後，採集此溶液 0.05 mL 加到具有表 9 的組成的洗淨液組成物 20 mL 中。將這些溶液進一步攪拌使其均勻，使用 Z 電位測定裝置（大塚電子公司製造，型號：ELS-Z2）測定二氧化鈾的 Z 電位。

在表 9 及第 16 圖顯示結果。

【 0 0 6 4 】 [表 9]

	pH	Z電位(mV)
檸檬酸(15mM) +界面活性劑(100ppm)	7.2	-62.4
	5.26	-58.6
	2.5	-23.3
	12.1	-54.9
	9.1	-57.5
	8.1	-62.2
檸檬酸(15mM)	7	-61.4
	5.2	-59.6
	2.6	-41.3

【 0 0 6 5 】

< 評估 5：洗淨液組成物的洗淨性（Ce 表面濃度、缺陷數）
>
(CMP 研磨液的調配)

將平均粒徑為 $0.1\ \mu\text{m}$ 的二氧化鈾漿料（漿料 P，日立化成製造）稀釋 10 倍，獲得 CMP 研磨液。

（研磨對象晶圓的製作）

在直徑 $200\ \text{mm}$ 的矽基板上，藉由電漿 CVD 法形成厚度 $1000\ \text{nm}$ 的二氧化矽膜，獲得研磨對象晶圓。

【0066】

（晶圓的研磨）

使用上述 CMP 研磨液，藉由研磨裝置（MAT 公司製造的 CMP 研磨裝置，型號：ARW-681MSII）研磨上述研磨對象晶圓 30 秒。研磨結束後，一邊使晶圓旋轉一邊使用超純水（DIW） $100\ \text{mL}$ 沖洗 10 秒。使用具有表 10 的組成的洗淨液組成物，並藉由一邊使經沖洗的晶圓旋轉一邊轉動聚乙烯醇製的刷子（SOFU ENGINEERING 公司製造），進行了規定時間洗淨晶圓。藉由一邊使經洗淨的晶圓旋轉一邊使用超純水（DIW） $300\ \text{mL}$ 沖洗 30 秒，並進一步一邊旋轉一邊在 $25\ ^\circ\text{C}$ 乾燥 30 秒，獲得測定的晶圓。

【0067】

（晶圓表面的 Ce 濃度、缺陷數的測定）

分別藉由 TXRF（全反射螢光 X 射線分析裝置）（Rigaku 公司製造，型號：3800e）及表面檢查裝置（Topcon 公司製造，型號：WM-10）來測定上述測定的晶圓表面的 Ce 濃度及缺陷數，評估洗淨液組成物的洗淨性。Ce 濃度是以晶圓表面每 $1\ \text{cm}^2$ 的 Ce 原子數量來

評估，缺陷數是藉由散射光來測定並求得存在於晶圓表面的超過80nm的缺陷的數量。將對應於各洗淨液組成物及洗淨時間的結果顯示於表11。

【0068】 [表10]

	酸		界面活性劑 (ppm)	H ₂ O ₂ (mM)
		濃度(mM)		
參考比較例1	檸檬酸	50	100	50
參考比較例2	戊二酸	50	100	50
參考比較例3	甲磺酸、HNO ₃	10	100	50
參考比較例4		10	30	50
參考比較例5		10	5	50
參考例1	H ₂ SiF ₆	30	100	50
參考例2		20	100	50
參考例3		10	100	50
參考例4		5	100	50
參考例5		30	100	0
參考例6	HBF ₄	30	100	50

【 0 0 6 9 】 [表 1 1]

	洗淨時間 (sec)	Ce表面濃度 $\times 10^{10}$ atoms/cm ²	缺陷數 個/晶圓($\phi > 80\text{nm}$)
參考 比較例1	30	139	29132
	60	153	25187
	90	109	5674
	180	108	6626
參考 比較例2	30	84.2	57290
	60	80.0	55826
	90	66.3	21540
	180	58.8	28879
參考 比較例3	30	97.6	14115
	60	87.7	12608
	90	73.4	1886
	180	70.1	2326
參考 比較例4	30	104	6871
	60	84.9	3594
	90	79.5	5146
	180	76.9	2926
參考 比較例5	30	97.0	18653
	60	78.5	13804
	90	80.4	7634
	180	62.2	9990
參考例1	30	23.6	6274
	60	14.1	1092
	90	10.8	842
	180	2.22	827
參考例2	30	50.8	3692
	60	26.8	1829
	90	22.8	1219
	180	7.3	1089
參考例3	30	74.1	15408
	60	68.9	3970
	90	39.7	3730
	180	16.2	2626
參考例4	30	92.9	18376
	60	89.1	19679
	90	51.1	12522
	180	26.7	3210
參考例5	30	34.4	7618
	60	16.8	2767
	90	12.3	1507
	180	3.47	1300
參考例6	30	41.0	4818
	60	25.8	3857
	90	14.0	1437
	180	5.77	803

【 0 0 7 0 】

< 評估 6：洗淨液組成物的損害性（蝕刻率、表面粗糙度）

>

（晶圓（浸漬前）的製作）

在直徑200mm的矽基板上，藉由電漿CVD法形成厚度1000nm的二氧化矽膜，獲得SiO₂晶圓（浸漬前）。

又，藉由LP-CVD法，獲得Si₃N₄晶圓（浸漬前）。

（晶圓在洗淨液組成物中的浸漬）

將上述SiO₂晶圓（浸漬前），浸漬於具有表12的組成的洗淨液組成物100mL中，在室溫靜置60分鐘。之後取出晶圓，藉由使用超純水（DIW）5000mL沖洗1分鐘，獲得SiO₂晶圓（浸漬後）。

對Si₃N₄晶圓（浸漬前）也利用與上述同樣的方法，藉由進行浸漬在洗淨液組成物及沖洗，獲得Si₃N₄晶圓（浸漬後）。

【0071】

（洗淨液組成物的蝕刻率的測定）

藉由利用反射分光膜厚計（大塚電子製造，型號：FE-3000）測定上述SiO₂或Si₃N₄晶圓（浸漬前）的膜厚，並利用反射分光膜厚計（大塚電子製造，型號：FE-3000）測定上述SiO₂或Si₃N₄晶圓（浸漬後）的膜厚，從浸漬前後的膜厚差，來計算出洗淨液組成物對SiO₂或Si₃N₄的蝕刻率（E.R.）。將結果顯示於表12及13。

（晶圓（浸漬後）的表面粗糙度的測定）

針對上述SiO₂或Si₃N₄晶圓（浸漬後），各自使用掃描式探針顯微鏡（SIINanoTechnology，型號：SPA400）獲得晶圓表面的三維影像。並且，根據依掃描

式探針顯微鏡取得的測定資料求得晶圓表面的 Ra （平均面粗糙度），進行表面粗糙度的評估。將結果顯示於表 12 和 13 以及第 17 和 18 圖。

【 0 0 7 2 】 [表 1 2]

洗淨物組成物	蝕刻率	Ra(浸漬前)	Ra(浸漬後)
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性劑(100ppm)	0.1nm/min 以下	0.31nm	0.31nm
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性劑(100ppm)+H ₂ O ₂ (50mM)	0.1nm/min 以下		0.29nm

【 0 0 7 3 】 [表 1 3]

洗淨物組成物	蝕刻率	Ra(浸漬前)	Ra(浸漬後)
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性劑(100ppm)	0.1nm/min 以下	0.32nm	0.31nm
H ₂ SiF ₆ (30mM) +界面活性劑(100ppm)+H ₂ O ₂ (50mM)	0.1nm/min 以下		0.30nm

【 0 0 7 4 】 由以上的結果明顯可知，與習知的洗淨液組成物相比，本參考例的洗淨液組成物，磨粒的溶解性及其 pH 穩定性更優異，在基板-磨粒間產生斥力的 Z 電位顯現性及其 pH 穩定性更優異，在洗淨後的半導體基板（晶圓）上殘留的磨粒更少，對晶圓的損害亦更少。因此，本參考例的洗淨液組成物，在半導體元件等電子元件的製造步驟中，當洗淨半導體基板或玻璃基板表面時，不會對用以形成基板表面的層的 SiO_2 、 Si_3N_4 及 Si 等造成損害，可在能應用於附帶 CMP 裝置的刷子擦洗洗淨腔室的處理條件

（處理溫度：室溫附近，處理時間：數分鐘以內，不腐蝕裝置構件）下使用，能夠提高對於漿料中的源自磨粒之化合物的除去性。

【符號說明】

【 0 0 7 5 】

無

【生物材料寄存】

【 0 0 7 6 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 7 7 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種洗淨液組成物，其用以洗淨半導體基板或玻璃基板表面，其中，含有：1種或2種以上的在結構內包含氟原子之無機酸或其鹽；水；1種或2種以上的還原劑；及，1種或2種以上的陰離子性界面活性劑；

該陰離子性界面活性劑為苯磺酸與甲醛之縮合物或其鹽；並且，該洗淨液組成物的氫離子濃度指數也就是pH值為小於7。

【第2項】 如請求項1所述之洗淨液組成物，其中，在結構內包含氟原子之無機酸為氫氟酸、六氟矽酸或四氟硼酸、或是此等的組合。

【第3項】 如請求項1所述之洗淨液組成物，其中，包含氟原子之無機酸的鹽為銨鹽、胺鹽或四級銨鹽、或是此等的組合。

【第4項】 如請求項1所述之洗淨液組成物，其中，還原劑是選自由具有2個以上的羥基之五員環或六員環化合物所組成之群組。

【第5項】 如請求項4所述之洗淨液組成物，其中，具有2個以上的羥基之五員環或六員環化合物為抗壞血酸(ascorbic acid)、鄰苯二酚(catechol)、間苯二酚(resorcinol)、對苯二酚(hydroquinone)、1,2,3-苯三酚(pyrogallol)或甲基鄰苯二酚(methylcatechol)。

【第6項】 如請求項 1 所述之洗淨液組成物，其係在使用銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨時，用以洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

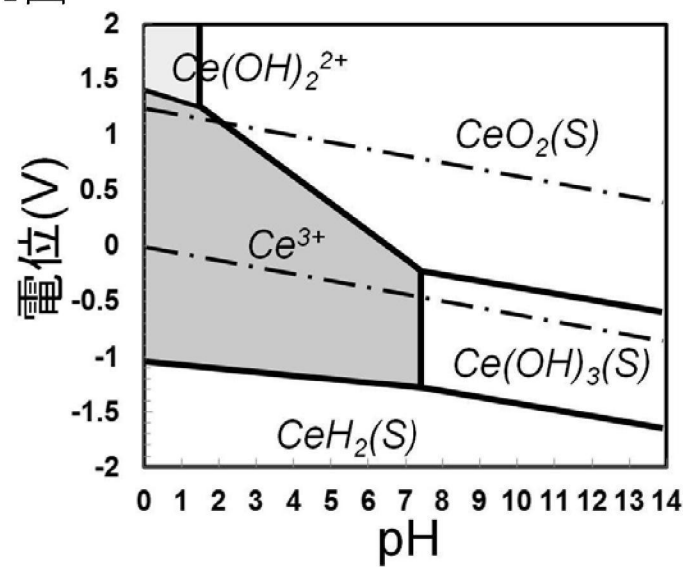
【第7項】 一種原液組成物，其是請求項 1～6 中任一項所述之洗淨液組成物用的原液組成物，其是用於藉由稀釋 10 倍～1000 倍來獲得前述洗淨液組成物。

【第8項】 一種電子元件的製造方法，其包含下述步驟：

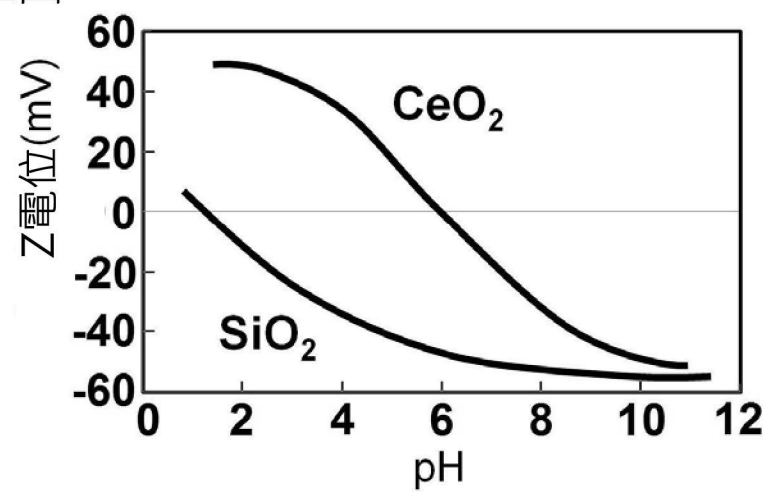
先使用銻化合物作為磨粒之漿料來進行半導體基板或玻璃基板表面的化學機械研磨，然後使用請求項 1～6 中任一項所述之洗淨液組成物來洗淨殘留在前述半導體基板或玻璃基板表面上的銻化合物。

【發明圖式】

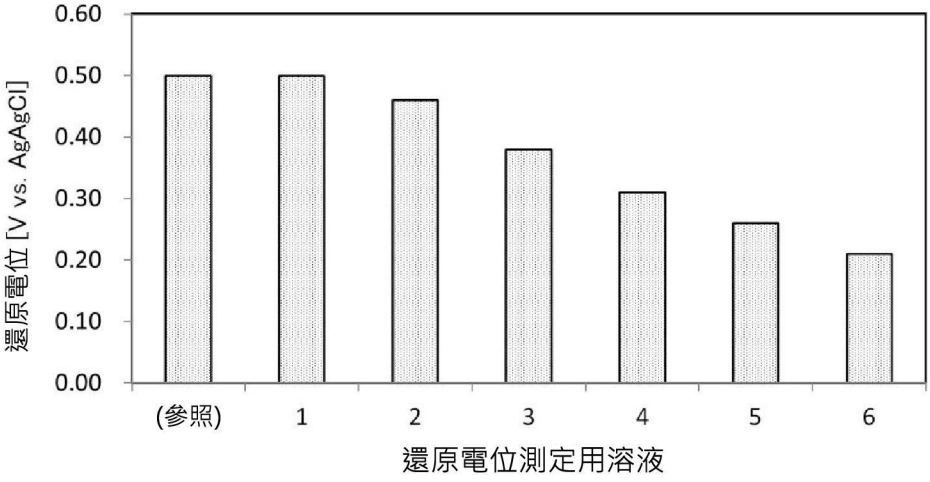
第1圖



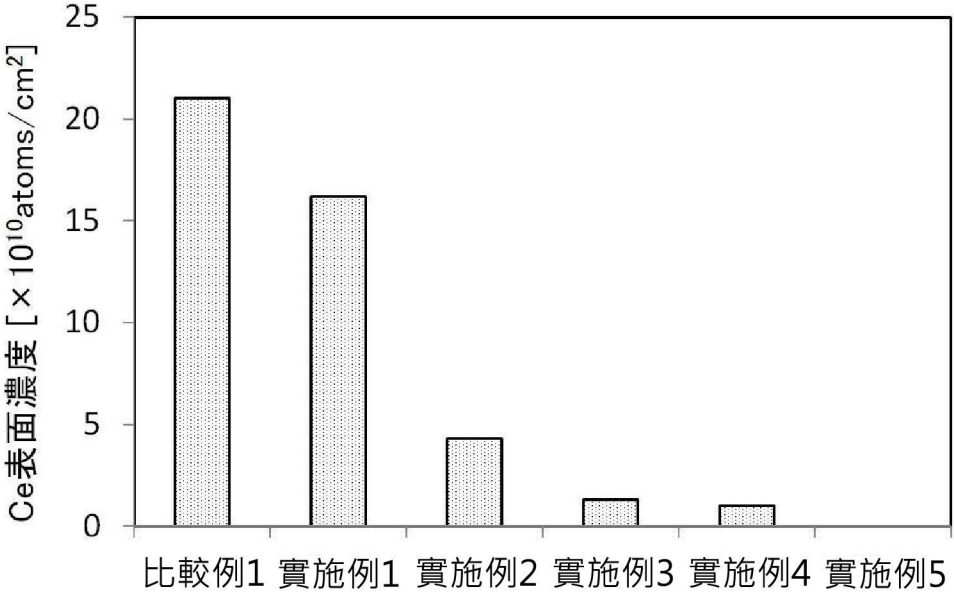
第2圖



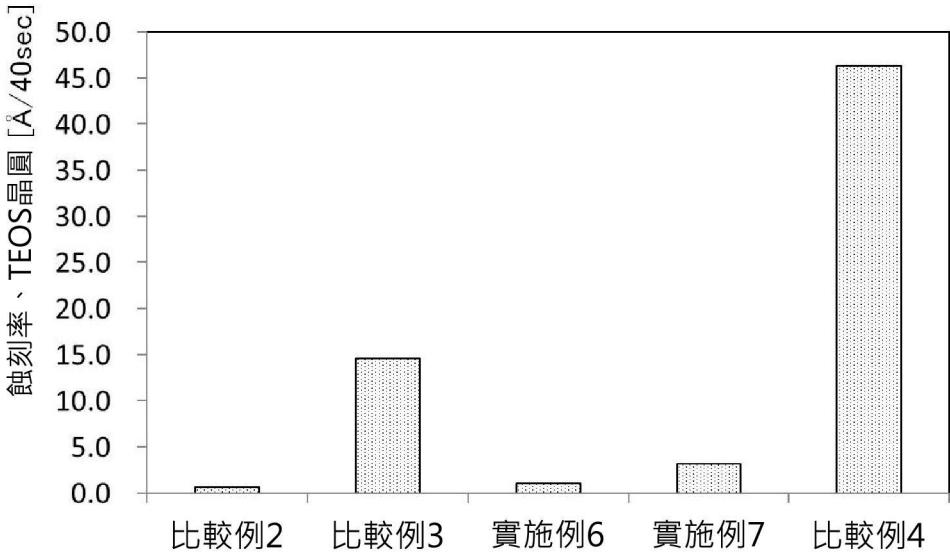
第3圖



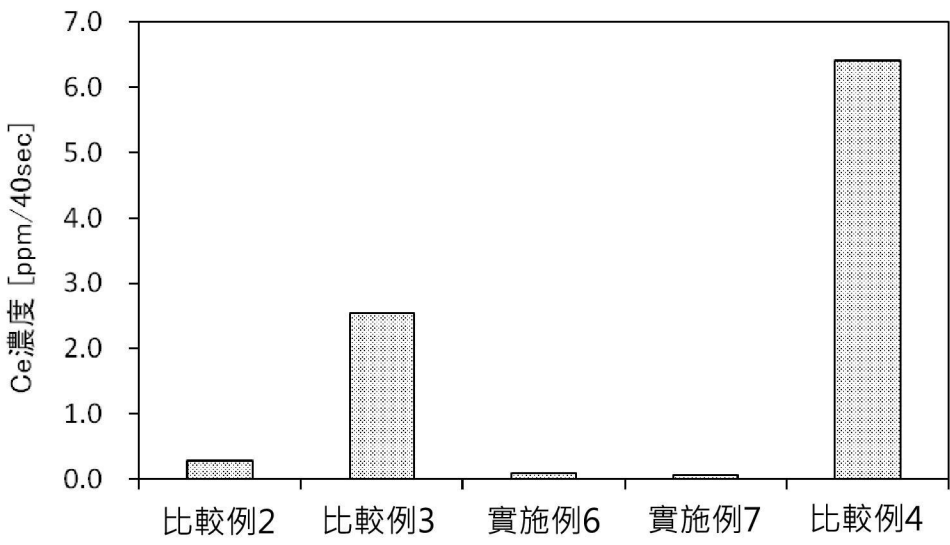
第4圖



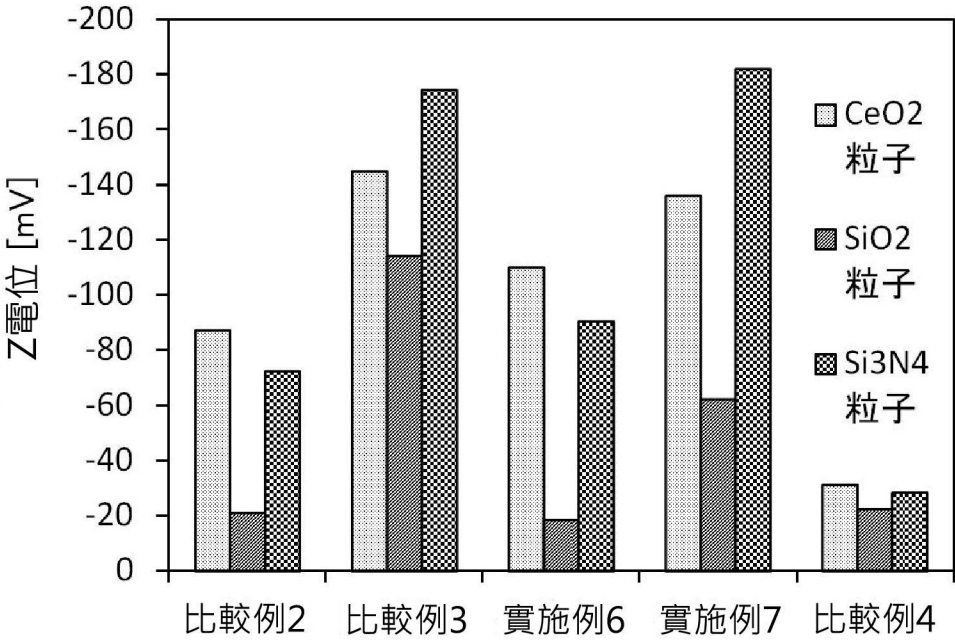
第5圖



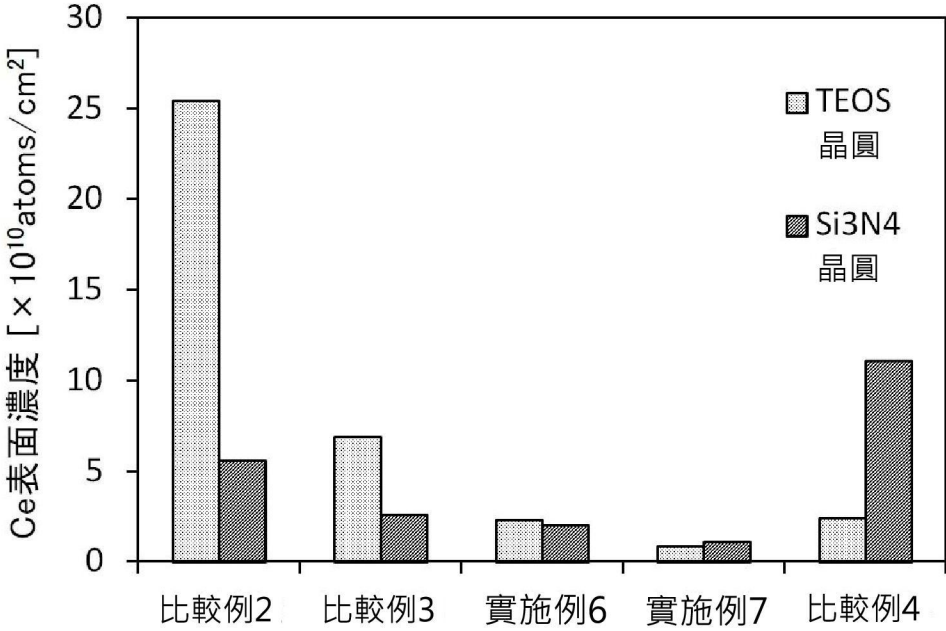
第6圖



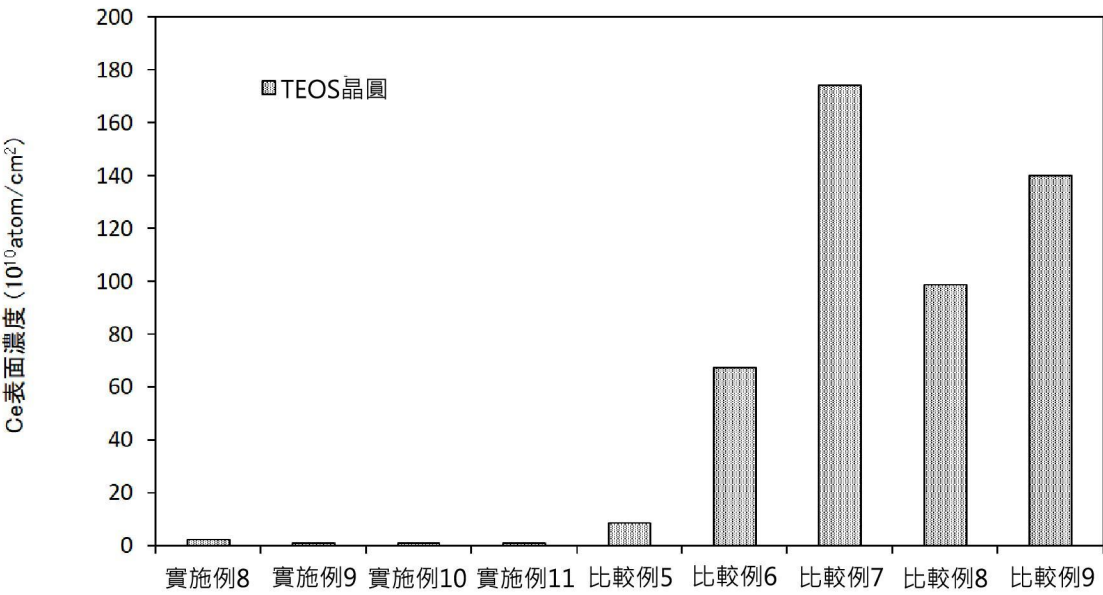
第7圖



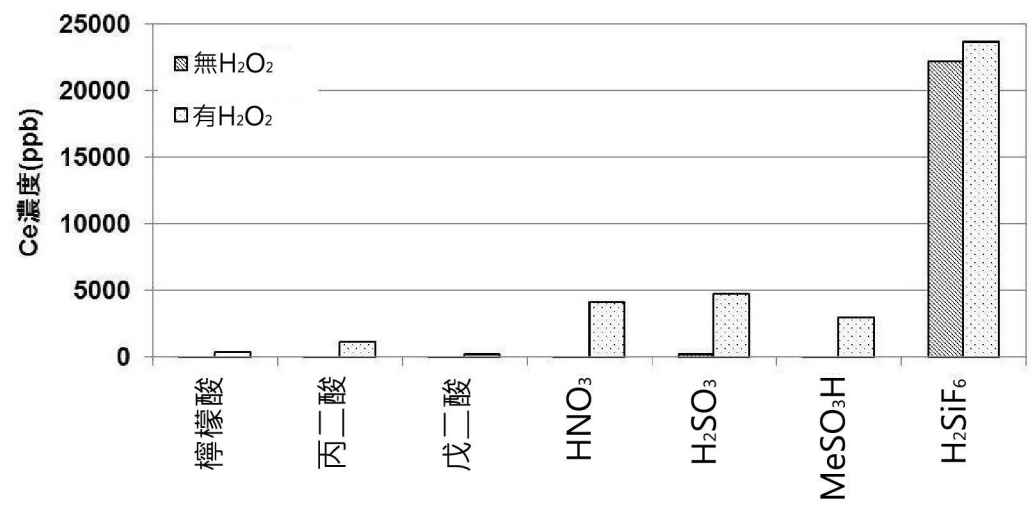
第8圖



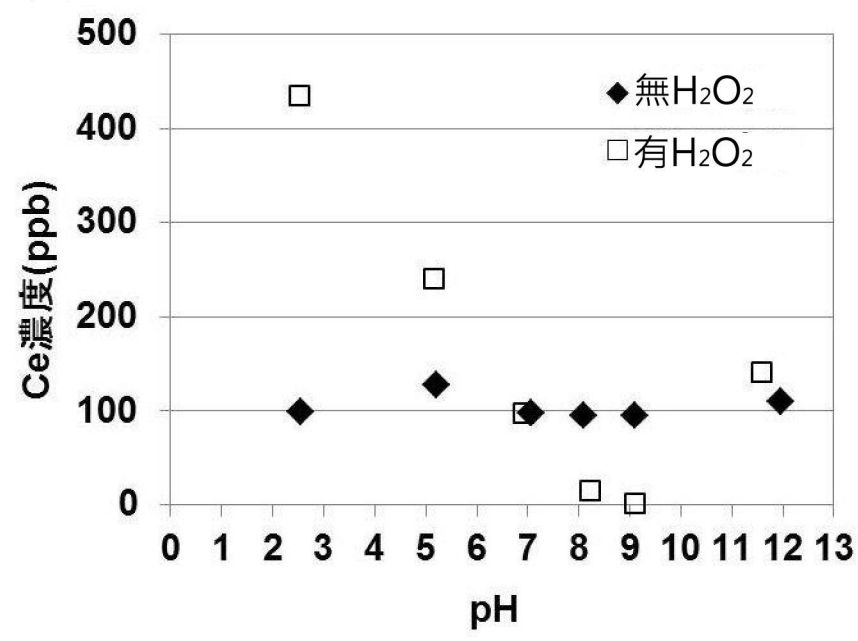
第9圖



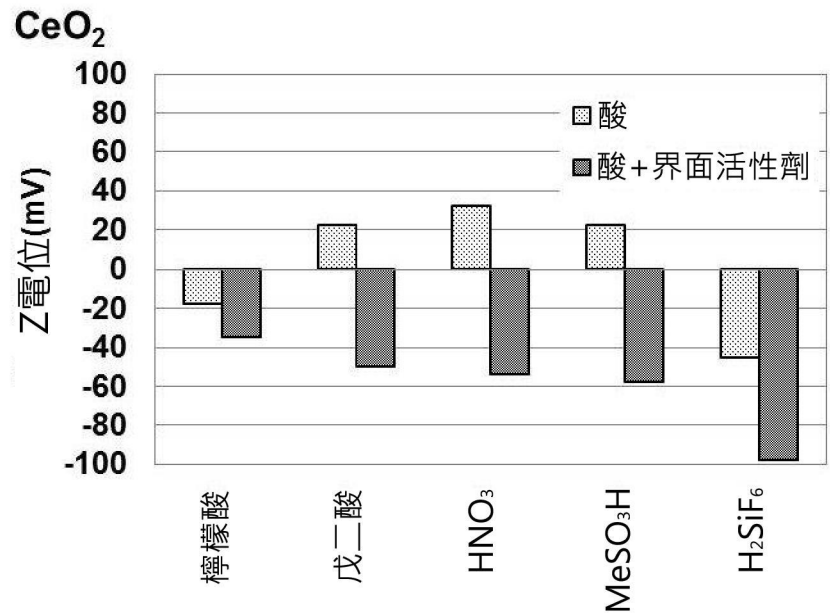
第10圖



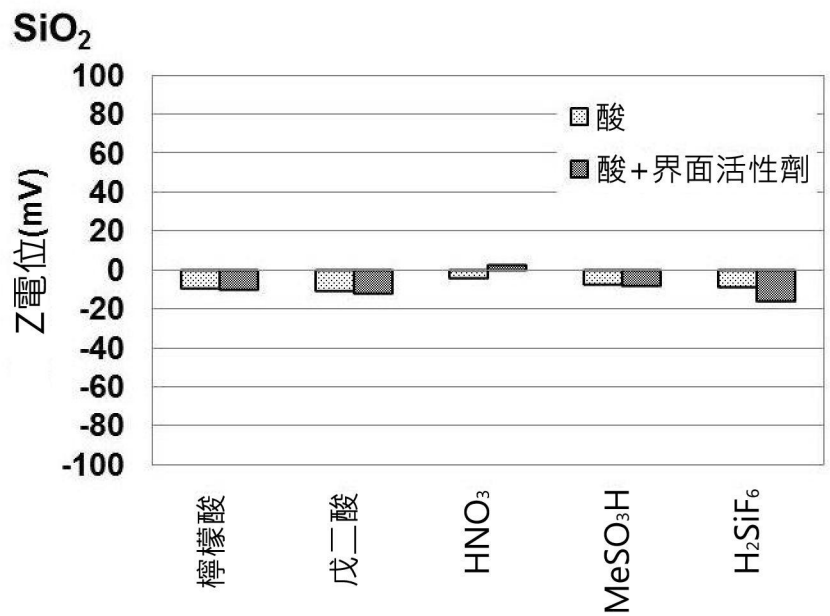
第11圖



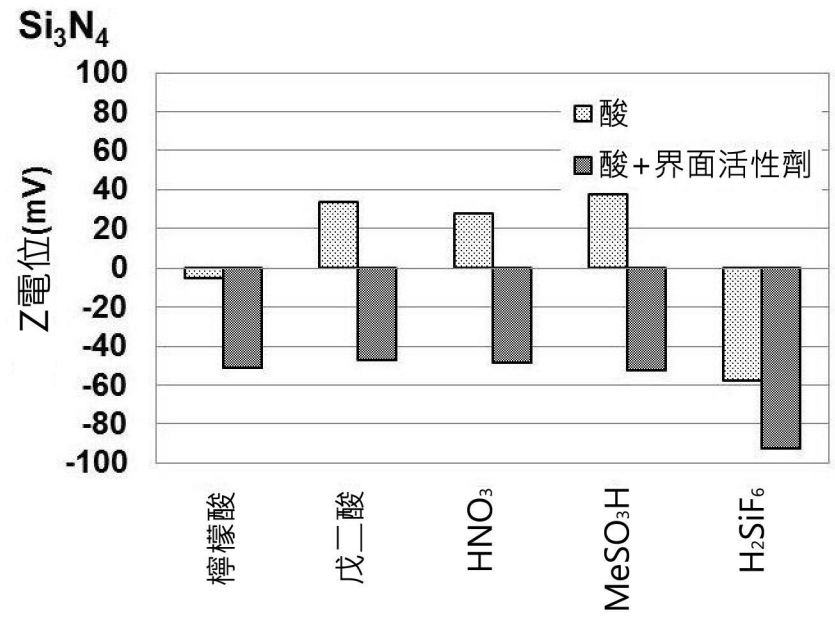
第12圖



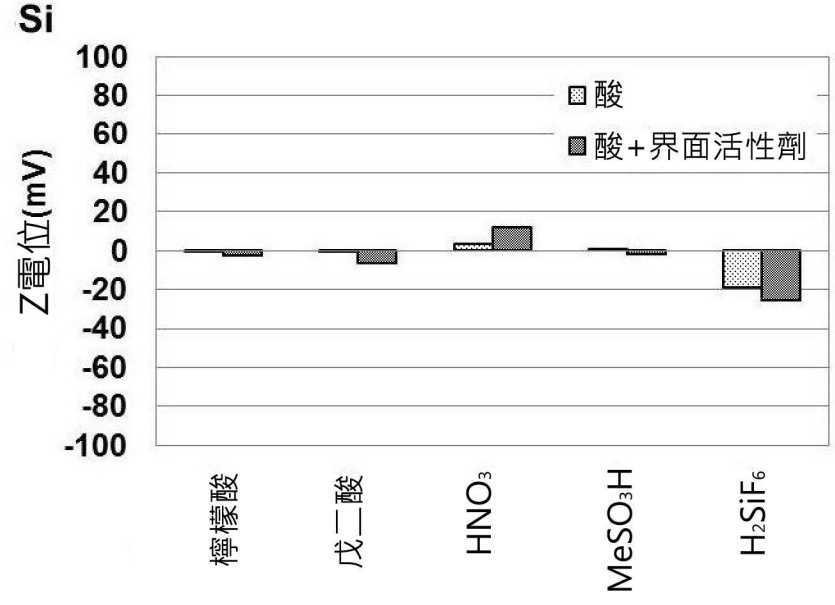
第13圖



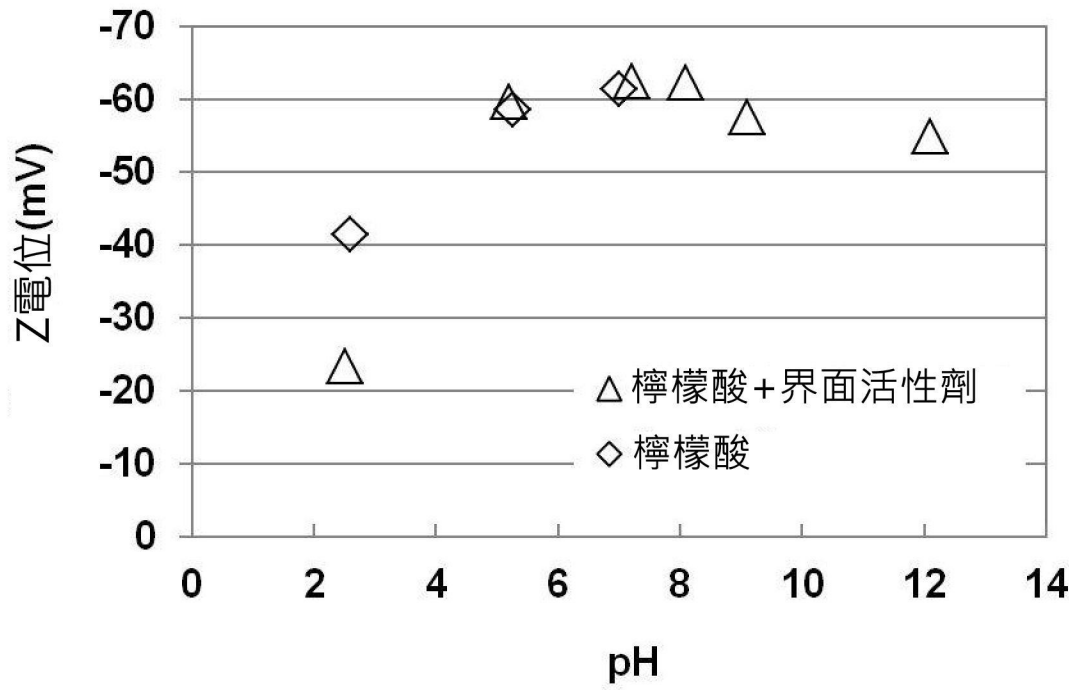
第14圖



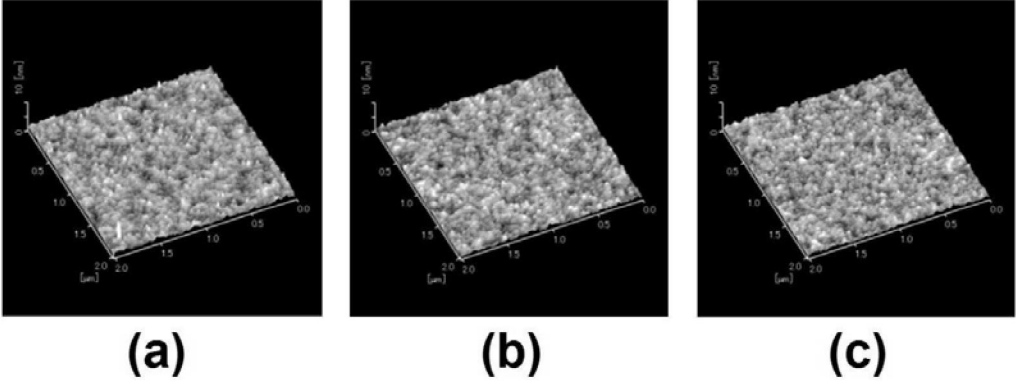
第15圖



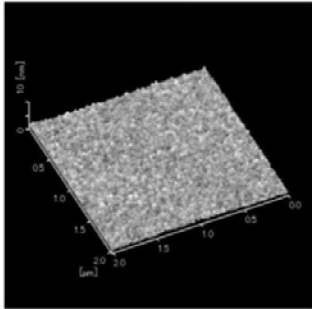
第16圖



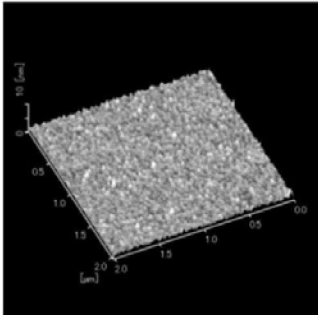
第17圖



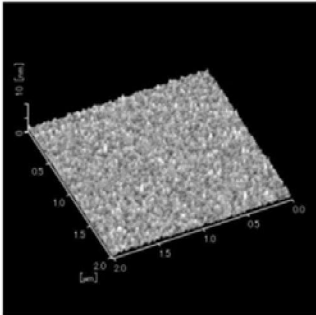
第18圖



(a)



(b)



(c)