

公告本

發明專利說明書104年4月28日 修正
補充頁

中文說明書替換頁(104年4月)28日

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097100227

※ 申請日期：97年1月3日

※IPC 分類：C11D 7/26, 7/50
H01L 21/30

一、發明名稱：(中文/英文)

藉使用溶劑及系統之基材乾燥方法

SUBSTRATE DRYING PROCESSES THROUGH THE USE OF
SOLVENTS AND SYSTEMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司

EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 J 布萊克

BLAKE, MICHAEL J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市南威爾克斯大道200號

200 SOUTH WILCOX DRIVE, KINGSPORT, TENNESSEE 37660,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 麥可 韋恩 奎林
QUILLEN, MICHAEL WAYNE
2. 羅迪 帕瑪 荷布魯克
HOLBROOK, LOADY PALMER JR.
3. 約翰 克里昂 摩爾
MOORE, JOHN CLEAON

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年01月04日；11/649,600

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種用於自用於製造IC(積體電路)、液晶顯示器及平板顯示器之半導體晶圓中移除包括(但不限於)離子殘餘物、微粒殘餘物及水分之常見污染物或殘餘物的方法。該方法包括使用某些酯或與特定輔溶劑組合之某些酯。該清潔方法可用於多種清潔方法或方法步驟中且提供經濟及效能優勢。

六、英文發明摘要：

A method for removing common contaminants or residues which include but are not limited to ionic residues, particulate residues and moisture from semiconductor wafers used in the manufacture of IC (integrated circuits), liquid crystal displays and flat panel displays. The process includes the use of certain esters or certain esters combined with particular co-solvents. The cleaning method may be utilized in a variety of cleaning processes or process steps and offers economic and performance advantages.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於選擇溶劑及/或溶劑摻合物用於半導體晶圓清潔及乾燥之用途。

【先前技術】

隨著半導體裝置不斷按比例縮小，晶圓清潔技術已變得多樣化且日益重要。尤其在用於製造具有精細結構之半導體裝置之製程中，附著於清潔晶圓上之污染物及顆粒、靜電、水痕及線性顆粒對後續製程有重大影響。

在半導體裝置之製造中，多達數百之眾多處理步驟必須在矽晶圓上執行。此等步驟通常包括(1)沈積導電及絕緣層於矽晶圓基材上，(2)化學或拋光製程，及(3)塗覆光阻劑，(4)諸如氧化鈦或氧化矽之遮罩，(5)微影或光微影技術，(6)蝕刻、移除及剝離。如所列彼等之製造程序會遺留不希望之殘餘物於晶圓表面上。若遺留於晶圓上，則不希望之殘餘材料及顆粒會尤其引起諸如晶圓表面上之刮痕及金屬化特徵之間的不當相互作用的缺陷。在一些狀況下，該等缺陷可導致晶圓上之裝置變得不可操作。為避免摒棄具有不可操作裝置之晶圓的不當成本，必需在會遺留不希望之殘餘物之處理步驟後徹底而有效地清潔晶圓。因為矽晶圓之處理要求處理環境極其清潔以使存在污染顆粒或薄膜的可能性減至最少，故常常在每一處理步驟之後清潔晶圓之表面。已將晶圓濕式清潔後，必須有效地乾燥晶圓以防止水或清潔液殘留物遺留殘餘物於晶圓上。若有清潔液

之小液滴形成於晶圓表面上，則先前溶解於清潔液中之殘餘物或污染物將在蒸發後殘留於晶圓表面上形成斑點。為防止蒸發發生，必須儘可能快速地移除清潔液以防止隨後與基底矽相互作用形成氧化物且留下稱作"水漬"之微觀腐蝕區域的小液滴形成於晶圓表面上。

為求實現清潔及乾燥製程而不遺留污染物，可使用若干乾燥技術。目前所利用之技術包括旋轉乾燥、IPA(異丙醇)乾燥及 *Marangoni* 乾燥。已發現藉由將晶圓浸沒或浸泡於去離子水(DI水)中、接著使用IPA乾燥晶圓進行晶圓清潔可有效地將顆粒與表面靜電電荷自晶圓移除。參看美國專利第6,926,590 B1號。所有乾燥技術均在晶圓表面上利用某些形式之移動液體/氣體介面，此(若適當維持)使晶圓表面得以乾燥而不形成小液滴。遺憾地，若流動液體/氣體介面破壞(如同用所有乾燥方法所時常發生)，則小液滴形成且發生蒸發，導致污染物遺留於晶圓表面上。參看美國專利第6,616,772 B2號。

另外，此等製程難以乾燥疏水性表面。疏水性晶圓表面可能難以乾燥，因為該等表面排斥水及水基(水性)清潔溶液。因此，隨著乾燥製程繼續且將晶圓拉離清潔液，晶圓上所殘留之清潔液(若為水基的)將受到疏水性表面排斥。結果，水性清潔液將以最小量面積與疏水性晶圓表面接觸。另外，水性清潔溶液由於表面張力(亦即，由於分子氫鍵結)而傾向於自身黏附。因此，由於疏水性相互作用及表面張力，水性清潔液之小液滴以不受控制之方式形成

於疏水性晶圓表面上。小液滴之此形成會導致先前所論述之有害蒸發及污染。

典型晶圓清潔製程由DI水噴射、接著旋轉乾燥及氮氣吹風乾燥步驟組成。更最近，溶劑乾燥技術利用異丙醇(IPA)的使用。IPA蒸氣乾燥製程通常受三個主要元素控制，亦即IPA之純度及含水量；IPA蒸氣之流動速率及流動速度；及IPA蒸氣之清潔度。過去幾年中，經改良之溶劑乾燥技術為Marangoni乾燥。在Marangoni乾燥器中，乾燥原理係基於IPA與DI水之不同表面張力。不同表面張力引起晶圓表面之水分子減少。Marangoni乾燥製程係藉由自DI水槽中緩慢抽出晶圓來進行。同時，將N₂運載氣體所運載之IPA蒸氣引入水腔室中，在水腔室中IPA在水表面處相互作用且擴散至水中以使得IPA在水位上方之暴露晶圓表面上飽和。因為所暴露晶圓之表面上之IPA濃度大於DI水之濃度，故與水槽中水之表面張力相比，IPA之表面張力減小。此促使所暴露晶圓之表面上之水分子退回水槽中且因此達成乾燥目的。參看美國專利第US 6,401,361 B1號。Marangoni乾燥製程亦防止靜電形成於晶圓上，且因此防止小的帶電顆粒黏附於晶圓上。結果，在晶圓上所製造之IC裝置之產率以及裝置之效能得以提高。

如以上一些實例(稱作表面修整)中所述，許多人認可此等實務在與基材紋理及形態相關之半導體製造中達成一定技術等級。此等實務可自沈積或移除製程延伸至清潔。該等製程係在為精確傳遞且沖洗超純化學物質而設計之複雜

工具/設備內部進行。雖然該等工具對於控制而言為理想的，但其在新型開發之靈活性方面受限制。為幫助篩選供隨後在工具上測試之候選物，需要可接受之實驗室模型。此需要亦由ITRS於 *Modeling and Simulation* 中陳述，其中需要更多用於演算法及模擬程式之預測模型以允許處理更多問題以包括新型材料及設備。參看國際半導體技術藍圖 (International Technology Roadmap for Semiconductors)。

因此，需要允許快速且有效地清潔及乾燥半導體晶圓但同時減少會導致污染物沈積於晶圓表面上之水或清潔液小液滴之形成的產物及方法。亦需要開發及表徵該等產物之新型方式以便加速其在整個評估期間之移動。本發明藉由使用以實驗室模型進行之篩選測試而集中於非傳統半導體溶劑用於移除殘餘離子、水分及顆粒污染之新型用途。

【發明內容】

本發明之第一實施例係關於一種使用包含以下各者之溶劑溶劑清潔半導體晶圓的方法：一或多種選自結構I、II或III之酯：

$R-CO_2R_1(I)$ ， $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3(II)$ ， $R_4OCO_2R_5(III)$ ，其中R、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 係獨立地選自 C_1-C_8 烷基；視情況一或多種選自水或結構IV、V、VI及VII之化合物之輔溶劑：

$R_6OH(IV)$ 、 $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH(V)$ 、 $R_8OC_2H_4OH(VI)$ 及 $R_9COR_{10}(VII)$ ，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1-C_8 烷基。

本發明之另一實施例係關於一種溶劑清潔半導體晶圓的方法，該方法使用如以上所述之結構I之特定酯，其中R及R₁係獨立地選自C₁-C₂烷基；視情況一或多種選自水或如先前所定義之結構IV、V、VI及VII之化合物之輔溶劑。

本發明之另一實施例係關於一種溶劑清潔半導體晶圓的方法，該方法使用酯或酯：輔溶劑之溶劑摻合物，其中酯部分包含0-100重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包含0-100重量%且輔溶劑係選自結構IV、V、VI及VII，其中存在一些酯部分。在一些其他實施例中，酯部分包含約10、20、30、40、50、60、70、80或90重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包含約10、20、30、40、50、60、70、80或90重量%。又，酯部分可包含約75重量%或更多，而輔溶劑部分包含約25重量%或更少。

本發明之又一實施例係關於一種溶劑清潔半導體晶圓的方法，該方法使用酯或酯：輔溶劑之溶劑摻合物，其中酯部分包含75-100重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包含0-25重量%且輔溶劑係選自結構IV、V、VI及VII。

本發明之再一實施例係關於一種使用溶劑及一或多種其他化合物溶劑清潔半導體晶圓的方法，該等溶劑包含：一或多種選自結構I、II或III之酯：

R-CO₂R₁(I)，R₂-CO₂C₂H₄OC₂H₄-OR₃(II)，R₄OCO₂R₅(III)，其中R、R₁、R₂、R₃、R₄及R₅係獨立地選自C₁-C₈烷基；視情況一或多種選自水或結構IV、V、VI及VII之化合物之輔溶劑：

$R_6OH(IV)$ 、 $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH(V)$ 、 $R_8OC_2H_4OH(VI)$ 及 $R_9COR_{10}(VII)$ ，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1-C_8 烷基；且一或多種其他化合物選自：(1)具有結構 $R_{11}SO_3H$ 之磺酸化合物，其中 R_{11} 係選自 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 環烷基及芳基，(2)結構 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 NX 之第四銨鹽，其中 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 獨立地表示視情況經芳基取代之 C_1-C_6 烷基且 X 為選自氯離子、溴離子、碘離子、氫氧根、硫酸氫根及硫酸根之陰離子，(3)非離子界面活性劑化合物。

另一實施例係關於一種在為清潔及乾燥半導體晶圓而設計之典型浸沒工具(濕式清洗台(wet bench))或其他裝置中使用根據以上所述之實施例之溶劑摻合物來清潔半導體晶圓的方法。

【實施方式】

本發明係關於選擇溶劑及/或溶劑摻合物用於半導體晶圓清潔及乾燥以更有效地自晶圓表面移除污染物同時藉由簡化製造程序及改良生產率來提供經濟及效能優勢的用途。已使用諸如異丙醇(IPA)之溶劑作為乾燥及消除水斑之效力模型化的手段來探究污染的防止[J. Marra及J. Huethorst, Langmuir, 第7卷, 第2748-2763頁(1991)]。已觀測到晶圓清潔及乾燥可藉IPA蒸氣吸附由介面處之表面張力梯度來加強。溶劑乾燥程序亦防止靜電形成於晶圓上，且因此防止小帶電顆粒黏附於晶圓上。本發明經由使用以實驗室模型進行之篩選測試而集中於非傳統半導體溶

劑及其用於移除殘餘離子、水分及顆粒污染之物理特性之新穎用途。

本發明提出諸如乙酸甲酯之酯及與諸如IPA之輔溶劑之摻合物及欲用作IPA的用途之替代物之添加劑用於清潔、沖洗及乾燥應用的用途。乙酸甲酯展現不同於IPA之物理特性，此可歸因於此等所量測益處。雖然實驗室模型係基於浸沒條件，但所鑑別出之益處應在一批或單一晶圓噴塗條件下產生類似趨勢，通常在半導體製造中所用之晶圓清潔工具中實施。實驗室中所測試之基本元素預期模擬溶劑特性且還原成純溶劑之低接觸角及表面張力且將此等益處轉移至半導體製造中所用之工具中。

本發明亦呈現模型化半導體清潔應用之簡單實驗室方法。此資料及為將浸沒條件下之該等清潔應用模型化而開發之方法顯示酯之獨特物理特性及在自半導體基材中移除水分及離子以及清潔顆粒方面之清潔益處。

如下將以下本說明書中所用之術語更完整地定義：

術語 C_1-C_2 烷基係用以描述含有一或兩個碳原子之烴基。

術語 C_1-C_6 烷基係用以描述含有一至六個碳原子，直鏈或分支鏈，視情況經芳基取代之烴基。

術語 C_1-C_8 烷基係用以描述含有一至八個碳原子，直鏈或分支鏈，視情況經 C_1-C_8 烷氧基、 C_1-C_8 烷酯基氧基或羥基取代之烴基。

術語 C_1-C_{20} 烷基係用以描述含有一至二十個碳原子，直

鏈或分支鏈，視情況經 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷酯基氧基或羥基取代之烴基。

術語 C_3 - C_8 環烷基係用以描述含有三至八個碳原子之環脂族烴基。

術語芳基係用以描述視情況經一或多個 C_1 - C_{20} 烷基取代之苯基或萘基。

術語 C_1 - C_8 烷氧基係用以描述 R_{16} -O-基團，其中 R_{16} 表示如先前所定義之 C_1 - C_8 烷基。

術語 C_1 - C_8 烷酯基氧基係用以描述基團 R_{16} - CO_2 -，其中 R_{16} 表示如先前所定義之 C_1 - C_8 烷基。

術語 C_1 - C_{20} 烷氧基及 C_1 - C_{20} 烷酯基氧基分別表示結構 R_{17} -O-及 R_{17} - CO_2 -，其中 R_{17} 為如先前所定義之 C_1 - C_{20} 烷基。

術語非離子界面活性劑係用以描述任何改變表面張力之化合物，尤其包括經氟取代之中性乙氧基化有機化合物。

本發明之一實施例係關於一種清潔半導體晶圓之方法。該方法包括使晶圓與至少一種具有以下各者之溶劑接觸：一或多種選自由結構 (I) $R-CO_2R_1$ 、(II) $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$ 及 (III) $R_4OCO_2R_5$ 組成之群的酯，其中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 係獨立地選自 C_1 - C_8 烷基；及視情況一或多種選自水及由結構 (IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及 (VII) R_9COR_{10} 組成之群的輔溶劑，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1 - C_8 烷基。

上述方法中，溶劑可包括 (I) $R-CO_2R_1$ ，其中 R 及 R_1 係獨立地選自 C_1 - C_2 烷基；及視情況之一或多種該等輔溶劑。

一實例中， R 與 R_1 均為甲基。

另一實施例包括使晶圓與酯或酯與輔溶劑之溶劑摻合物接觸，其中酯部分包含約0-100重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包括約0-100重量%，且輔溶劑係選自水及由結構(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及(VII) R_9COR_{10} 組成之群，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1 - C_8 烷基，其中存在一些酯部分。在酯/輔溶劑摻合物中，酯部分為乙酸甲酯且可為約10、20、30、40、50、60、70、80或90重量%且輔溶劑部分可包括約10、20、30、40、50、60、70、80或90重量%。又，酯部分為約75重量%或更多，而輔溶劑部分為約25重量%或更少。

又另一實施例包括使晶圓與酯或酯與輔溶劑之溶劑摻合物接觸，其中酯部分包括約75-100重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包括約0-25重量%且輔溶劑係選自水及由結構(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及(VII) R_9COR_{10} 組成之群，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1 - C_8 烷基。

另一實施例包括使晶圓與至少一種溶劑及一或多種其他化合物接觸，該溶劑包括：一或多種選自由結構(I) $R-CO_2R_1$ 、(II) $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$ 及(III) $R_4OCO_2R_5$ 組成之群的酯，其中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 係獨立地選自 C_1 - C_8 烷基；及視情況之一或多種選自水及由結構(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及(VII) R_9COR_{10} 組成之群的輔溶劑，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係

獨立地選自 C_1 - C_8 烷基；且一或多種其他化合物選自以下各者組成之群：(1) 具有結構 $R_{11}SO_3H$ 之磺酸化合物，其中 R_{11} 係選自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_8 環烷基及芳基，(2) 結構 R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , NX 之第四銨鹽，其中 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 獨立地表示視情況經芳基取代之 C_1 - C_6 烷基且 X 為選自氯離子、溴離子、碘離子、氫氧根、硫酸氫根及硫酸根之陰離子，及(3) 非離子界面活性劑化合物。在此實施例中，其他化合物係以 0.001 至 1.0 重量%之量存在。

適用於本發明之溶劑之非詳盡列示包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、異丁酸甲酯、正丁酸酯、異丁酸異丁酯、乙酸 2-乙基己酯、乙二醇丁醚乙酸酯、二乙二醇醚乙酸酯、二乙二醇乙酸丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、乙二醇 2 乙基己基醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇丁醚及丙二醇甲醚。

適用於當前所述方法中之輔溶劑之非詳盡列示包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丁酯、乙酸正丁酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、異丁酸甲酯、正丁酸酯、異丁酸異丁酯、乙酸 2-乙基己酯、乙二醇丁醚乙酸酯、二乙二醇醚乙酸酯、二乙二醇乙酸丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇丙醚、乙二醇丁醚、乙二醇 2 乙基己基醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇丁醚、丙二醇甲醚、水、丙酮、甲基正

丙基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮、甲基異戊基酮、二異丁基酮、甲醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、第二丁醇、正丁醇、環己醇、2-乙基己醇及乙醇。

當前所述方法可用於已知半導體清潔系統中，諸如浸沒工具(濕式清洗台)系統及其他用於清潔及乾燥半導體晶圓之裝置。

實例

材料

矽測試晶圓係購自 Montco Silicon Technologies, Inc., Spring City, PA，且按原樣使用。在整個實驗期間，藉由使用具有清潔劑溶液之表面墊清洗器使晶圓再循環。用於水分測試之多孔基材為惰性微孔或奈米孔(nano-porous)陶瓷基材，其由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 及至 1000°C 仍穩定的相關材料構成。兩種基材係選擇具有 300-800 nm (0.3-0.8 μm) 及 5-10 μm 之微孔尺寸分布，P/N PS500 及 PS5u, HP Technical Ceramics, Sheffield, United Kingdom (www.tech-ceramics.co.uk)。

離子材料為 ACS 試劑級氯化鉀 (KCl , $\text{FW}=74.55 \text{ g/M}$)，於大約 $0.0256 \text{ M}=1\% \text{ K}$ (10 g/L 之 K)= $10,000 \text{ ppm K}$ 之儲備溶液中製備。離子方法係在一定稀釋範圍內測試以驗證在量測之時點對於 100 ml 之總洗滌體積或 100 mm 晶圓之表面上之 2.5 ng/cm^2 K 離子而言回收降至 2 ppb。晶圓塗覆係藉由以下所述之獨特旋塗方法進行。所用顆粒係來自兩種來源之以矽石為主者，亦即：1) SPHEROTM 矽石顆粒，0.4-0.6 μm

及 3.0-3.9 μm 粒徑，P/N SIP-05-10 & SIP-30-10，Spherotech, Inc., Libertyville, IL；及2)矽石顆粒，5 μm ，目錄號9005, Duke Scientific, Inc., Fremont, CA。各自之儲備溶液為該等顆粒於視所用旋塗程式而定介於1:1與1:3之間之乙酸甲酯/異丙醇之溶劑基質中的分散液。

所用溶劑包括異丙醇(IPA)、丙酮、甲基正戊基酮(MAK, CAS#110-43-0)、乙二醇單丙醚(EP, CAS#2807-30-9)、乙酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(DEA, CAS#112-15-2)及2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇(DB, CAS#112-34-5)，購自 Eastman Chemical Company。使用三(3)種添加劑，包括1)有機磺酸，如十二烷基苯磺酸(DDBSA, CAS#68484-22-5)，Aldrich Chemical Company, 2)非離子碳氟化合物類型之界面活性劑，P/N ZonylTM FSO-100, DuPont, (www.dupont.com/zonyl)，及3)有機氟化合物，如氟化四丁基銨(TBAF, CAS#429-41-4)，購自 Sachem, Inc. (www.sacheminc.com)。所註明之添加劑此處係在1,000 ppm下使用。

設備

如K之離子係藉由 *Plasma Quad 3* (PQ3) ICP-MS分析。顆粒分散液係使用標準攪拌棒混合達成或用超音波@ 40 kHz傳感器加強。矽100 mm晶圓係藉由旋塗使用 *Brewer Science* CB-100塗佈系統以KCl或微粒儲備溶液塗佈。水分係使用標準 *Metrohm* 自動滴定器以水%為單位來量測，該自動滴定器進行由專用電極所監控之Karl Fischer(KF)碘定

量反應。使用為寬泛溫度範圍而設計之特製除氣腔室用氮氣運載氣體將水分自樣本中驅出。ppm水分之單位係以樣本之初始重量記錄。顆粒量測係用由 *Particle Measuring Systems*(www.pmeasuring.com)所製造之雷射散射設備在洗滌液中就地進行。顆粒/毫升之單位係以採用降至0.05 μm 之顆粒分布之尺寸排除為準，以分布及累積格式記錄。

方法

使用低rpm(每分鐘轉數)程式將標準離子及顆粒試樣個別地塗佈至晶圓上以增強揮發性且在無邊際損失(edge loss)之情況下維持晶圓上之傳遞總量。使用設置為2000 μl =2.000 ml之自動吸管，將量以膠泥狀傳送且使CB100程式在<300 rpm下運行60秒鐘接著快速升至500 rpm且在1000 rpm下完成。一旦塗層乾燥，便將晶圓浸入包含於按用戶需要設計之晶圓洗滌容器(WWV)中之100 ml測試流體(溶劑)中，接著輕微攪動60秒鐘。在整個實驗中對各個晶圓執行此攪動，描述為簡單X-Y運動。將晶圓移出，瀝去自由流動液體，且立即送入另一具有含去離子水(DI)之100 ml最終洗滌液之WWV中，使用如先前測試流體中所給出之相同攪動浸沒60秒鐘，且移出以擱置用於晶圓再循環。將最終洗滌液收集，稀釋至特定體積(對於離子而言為100 ml，對於顆粒而言為500 ml)。在48小時內進行顆粒分析以使由於靜置或細菌形成所引起之誤差減至最小。

用多孔基材進行水分測試。雖然孔隙率可為相似的，但每一基材具有不同尺寸。基於在自烘箱中立即移出時之早

期量測得知每一基材之重量。藉由在室溫下浸入DI水中歷時>2小時使基材變得飽和。將其送至一填充有待測試之純測試流體之20 ml瓶中歷時30秒鐘，立即移出且接著短暫(<5秒鐘)浸入含有新鮮測試流體之第二個20 ml瓶中，用毛巾乾燥，且送至具有KF配置之除氣腔室。當系統平衡於準備狀態下時輸入試樣之已知重量且接著運行程式。將腔室以大約10℃/min之給定速率加熱同時N₂沖洗且將除氣材料運載離開，其鼓泡進入KF液體中，在除氣程式結束時，對自由水進行反滴定且報導為ppm水分。如所指示，低ppm水分值表明對於測試流體之高移除效率。

結果

為展示本發明之特徵及優勢，資料/實例係在下文提供於表1至表7中。每一結果將在結果論述部分中得到詳細解釋。

表1-藉由溶劑移除離子(根據鉀離子量測，ppb)

溶劑	殘餘離子
丙酮(100%)	165
DB(100%)	326
DEA(100%)	297
EP(100%)	267
IPA(100%)	251
MA(100%)	178
MAK(100%)	182

表 2-藉由溶劑移除水分(以 ppm 為單位量測)

溶劑	殘餘水分
丙酮(100%)	58
DB(100%)	22
DEA(100%)	5
EP(100%)	519
IPA(100%)	67
MA(100%)	52
MAK(100%)	995

表 3-藉由溶劑摻合物移除離子(根據鉀離子量測，ppb)

溶劑摻合物	殘餘離子
MA/IPA, 25/75 重量%	231
MA/IPA, 50/50 重量%	173
MA/IPA, 75/25 重量%	181

表 4-藉由溶劑摻合物移除水分(以 ppm 為單位量測)

溶劑摻合物	殘餘水分
MA/IPA, 25/75 重量%	218
MA/IPA, 50/50 重量%	133
MA/IPA, 75/25 重量%	45

表 5-藉由純溶劑與添加劑移除離子(根據鉀離子量測，ppb)

溶劑，添加劑	殘餘離子
MA(100%)-酸	116
MA(100%)-界面活性劑	101
MA(100%)-第四銨鹽	178
IPA(100%)-酸	155
IPA(100%)-界面活性劑	176
IPA(100%)-第四銨鹽	198

表 6-藉由純溶劑與添加劑移除水分(以 ppm 為單位量測)

溶劑，添加劑	殘餘水分
MA(100%)-酸	70
MA(100%)-界面活性劑	67
MA(100%)-第四銨鹽	87
IPA(100%)-酸	25
IPA(100%)-界面活性劑	78
IPA(100%)-第四銨鹽	113

表 7-藉由純溶劑及溶劑摻合物移除顆粒(以累積計數/毫升為單位量測，大於或等於 0.4 μm)

溶劑，溶劑添加劑	殘餘顆粒
MA(100%)	4117
IPA(100%)	7074
MA/IPA, 75/25 重量%	2628
MA/IPA, 75/25 重量%，酸	1177
MA/IPA, 75/25 重量%，界面活性劑	2196

結果論述

純溶劑移除離子之結果係列於表 1 中。離子移除係如先前所述藉由測試洗滌殘餘物中之鉀(ppb)來測定。在相同條件下與異丙醇相比，丙酮、乙酸甲酯及甲基戊基酮表明經改良之離子移除。

純溶劑移除水分之結果係列於表 2 中。水分移除係藉由在多孔基材上測試洗滌殘餘物中之殘餘水分(ppm)來測定。就水分而言，在相同條件下與 IPA 相比，丙酮及乙酸甲酯表明移除能力之輕度改良。與 IPA 相比，DEA 及 DB 之

使用看似得到改良之結果。

組合來自表1及表2之數據，乙酸甲酯藉由分別接近30%及20%之所量測益處表明在移除離子及水分方面相較於IPA得到改良。此可應用於表面清潔應用中，諸如Marangoni式清潔中所用之彼等應用。乙酸甲酯展現不同於IPA之物理特性，此可歸因於所量測出之益處。作為表面敏感性實務，預期具有低接觸角之試劑效用最佳。文獻表明IPA及乙酸甲酯之接觸角值相似；然而，乙酸甲酯展現顯著高於IPA之密度。咸信密度增加本身表示當液體流經半導體晶圓表面時其展現動量增加。在晶圓清潔工具中在高效噴射清潔操作期間使用乙酸甲酯會轉化為基於密度之動量增加且提供改良之結果。

表3展示乙酸甲酯/異丙醇摻合物之離子移除(以ppb為單位量測)。離子移除係再次如先前所述藉由測試洗滌殘餘物中之鉀來測定。評估三種組合物：MA/IPA, 25/75重量%；MA/IPA, 50/50重量%；及MA/IPA, 75/25重量%。數據表明離子移除在50%及75%乙酸甲酯組合物含量下得到改良。

乙酸甲酯/異丙醇摻合物移除水分之結果係列於表4中。水分移除係藉由在多孔基材上測試洗滌殘餘物中之殘餘水分(ppm)來測定。再次評估三種組合物：MA/IPA, 25/75重量%；MA/IPA, 50/50重量%；及MA/IPA, 75/25重量%。數據表明水分移除隨著組合物中乙酸甲酯含量增加而得到改良。MA/IPA之75/25摻合物揭示相較於純異丙醇及乙酸甲酯之改良。

評論來自表3之數據，展示離子移除對乙酸甲酯濃度之趨勢。隨著乙酸甲酯自25%增至75%，清潔益處自優於IPA之<10%增至接近30%。其與吾人關於具有增加動量之材料(例如，乙酸甲酯)以對表面清潔提供較大效應之先前陳述一致。評論來自表4之數據，經由動量之能量轉移對於自多孔基材捕獲水分而言未必有益。已知水分捕獲係受溶解度支配。此現象看似被乙酸甲酯與IPA之混合物打破。已發現，富含IPA之溶液對抗其捕獲水分之能力，而富含乙酸甲酯之溶劑改良此能力。

表5揭示具有添加劑之純溶劑之離子移除(以ppb為單位量測)。離子移除係再次如先前所述藉由測試洗滌殘餘物中之鉀來測定。將乙酸甲酯及異丙醇與酸、界面活性劑及第四銨鹽一起個別地加以評估。所包括之添加劑係在100及1000 ppm含量下。與界面活性劑及酸一起之乙酸甲酯相較於純異丙醇展示大於50%之改良。此改良與吾人關於乙酸甲酯藉由基於密度之動量增加的能量轉移優於IPA之先前陳述一致。

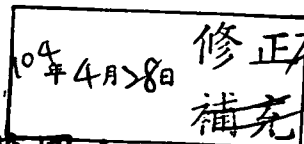
表6揭示具有添加劑之純溶劑之水分移除。水分移除係再次藉由在多孔基材上測試洗滌殘餘物中之殘餘水分(ppm)來測定。將乙酸甲酯及異丙醇與酸、界面活性劑及第四銨鹽一起個別地加以評估。所包括之添加劑係在100及1000 ppm含量下。與對於水分捕獲係由溶解度支配之先前陳述一致，吾人發現痕量添加劑並不會有益於純溶劑。

已知移除顆粒之實驗與離子移除實務相似，亦為表面敏

感性的。亦即，如同離子顆粒之情況，相似表面黏著原理可對諸如二氧化矽之親水性顆粒起作用。因此，基於先前結果，已知作為基線且展示本發明之益處彼等產物得到測試。如先前所表明，與IPA相比時，乙酸甲酯展現不同物理特性。舉例而言，乙酸甲酯相較於IPA之較高密度及其極性/非極性特性使得穿透顆粒且與顆粒之間的凡得瓦爾引力(van der Waals attraction)相互作用，且使材料得以自基材釋放且與整體化學品混合。此等相互作用看似經100%乙酸甲酯、MA/IPA 75/25摻合物及具有酸及界面活性劑之75/25 MA/IPA摻合物證實。表7展示此等化學品之顆粒數據結果，根據累積模式中之顆粒分布量測。樣本結果顯示與IPA相比之最小40%及大於80%之顆粒移除益處。與離子污染相似，威信顆粒移除亦受吾人關於藉由基於密度之動量增加增加能量轉移之先前陳述中所述的現象支配。

在此處所述之乙酸甲酯或乙酸甲酯摻合物及添加劑應用於Marangoni型清潔的狀況下，化學品水溶性降低(大約20%)及共沸物中之有限水濃度(亦即5%)會促使乳液出現於液體-晶圓表面處。預期此乳液將模擬整體溶劑特性且還原成純溶劑之低接觸角及表面張力。因此，可假設本文中所註明之低濃度乙酸甲酯或摻合物可在DI洗滌流體之表面濃縮且促使表面相互作用增強以移除離子、水分及顆粒，因此提供更加清潔之晶圓表面。

已尤其參考本發明之較佳實施例詳細描述本發明，但應理解變體及修改可在本發明之精神及範疇內實現。



十、申請專利範圍：

1. 一種用於乾燥半導體晶圓之方法，該方法包含：

在乾燥步驟中使該晶圓與至少一種溶劑接觸，該溶劑包含：

一或多種選自由結構 (I) $R-CO_2R_1$ 、(II) $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$ 及 (III) $R_4OCO_2R_5$ 組成之群的酯，其中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 係獨立地選自 C_1-C_8 -烷基；及

視情況之一或多種選自由結構 (IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及 (VII) R_9COR_{10} 組成之群的輔溶劑，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1-C_8 -烷基。

2. 如請求項 1 之方法，其中該溶劑包含 (I) $R-CO_2R_1$ ，其中 R 及 R_1 係獨立地選自 C_1-C_2 烷基；及

一或多種該等輔溶劑。

3. 如請求項 2 之方法，其中 R 與 R_1 均為甲基。

4. 一種用於乾燥半導體晶圓之方法，該方法包含：

在乾燥步驟中使該晶圓與酯或酯與輔溶劑之溶劑摻合物接觸，其中酯部分包含高於 0 至 100 重量%之乙酸甲酯且輔溶劑部分包含高於 0 至 100 重量%，且該輔溶劑係選自由結構 (IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及 (VII) R_9COR_{10} 組成之群，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1-C_8 -烷基。

5. 一種用於乾燥半導體晶圓之方法，該方法包含：

在乾燥步驟中使該晶圓與酯與輔溶劑之溶劑摻合物接

觸，其中該酯部分包含約75-100重量%之乙酸甲酯且該輔溶劑部分包含約0-25重量%，且該輔溶劑係選自由結構(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及(VII) R_9COR_{10} 組成之群，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1 - C_8 -烷基。

6. 一種用於乾燥半導體晶圓之方法，該方法包含：

在乾燥步驟中使該晶圓與至少一種溶劑及一或多種其他化合物接觸，該溶劑包含：

一或多種選自由結構(I) $R-CO_2R_1$ 、(II) $R_2-CO_2C_2H_4OC_2H_4-OR_3$ 及(III) $R_4OCO_2R_5$ 組成之群的酯，其中 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 係獨立地選自 C_1 - C_8 -烷基；及

視情況之一或多種選自由結構(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 及(VII) R_9COR_{10} 組成之群的輔溶劑，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1 - C_8 -烷基；且

一或多種其他化合物係選自由以下各者組成之群：

(1)具有結構 $R_{11}SO_3H$ 之磺酸化合物，其中 R_{11} 係選自 C_1 - C_{20} -烷基、 C_3 - C_8 -環烷基及芳基；

(2)結構 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 NX 之第四銨鹽，其中 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 獨立地表示視情況經芳基取代之 C_1 - C_6 -烷基且 X 為選自氯離子、溴離子、碘離子、氫氧根、硫酸氫根及硫酸根之陰離子，及

(3)非離子界面活性劑化合物。

7. 如請求項6之方法，其中該額外化合物係以0.001至1.0重量%之量存在。

8. 如請求項1之方法，其中該溶劑包含(I) $R-CO_2R_1$ ，其中R及 R_1 係獨立地選自 C_1-C_2 烷基；及一或多種包含(IV) R_6OH 、(V) $R_7OC_2H_4OC_2H_4OH$ 、(VI) $R_8OC_2H_4OH$ 或(VII) R_9COR_{10} 的輔溶劑，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 係獨立地選自 C_1-C_8 -烷基。