



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년04월18일  
 (11) 등록번호 10-1728200  
 (24) 등록일자 2017년04월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 3/14* (2006.01) *C09G 1/02* (2006.01)  
*C09G 1/04* (2006.01) *C11D 1/72* (2006.01)  
*C11D 1/722* (2006.01) *C11D 1/825* (2006.01)  
*C11D 11/00* (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7010314
- (22) 출원일자(국제) 2011년09월23일  
 심사청구일자 2016년02월18일
- (85) 번역문제출일자 2013년04월23일
- (65) 공개번호 10-2013-0140686
- (43) 공개일자 2013년12월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/071741
- (87) 국제공개번호 WO 2012/043418  
 국제공개일자 2012년04월05일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-214812 2010년09월27일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005085858 A\*  
 JP2005175498 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
**가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드**  
 일본국 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1
- (72) 발명자  
**츠지야, 고스케**  
 일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내
- 모리나가, 히토시**  
 일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸 치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코퍼레이티드 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장수길, 위혜숙**

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 **표면 처리 조성물 및 그것을 사용한 표면 처리 방법**

**(57) 요약**

본 발명의 표면 처리 조성물은, 제1 계면 활성제, 제2 계면 활성제, 염기성 화합물 및 물을 포함한다. 표면 처리 조성물의 pH는 8 이상이다. 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량은, 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하이다. 제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계는, 0.00001 내지 0.1질량%이다.

(72) 발명자

**야스후쿠, 노보루**

일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸  
치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코  
퍼레이티드 내

**다카하시, 슈헤이**

일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸  
치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코  
퍼레이티드 내

**이마오, 도모히로**

일본 4528502 아이치켄 키요스시 니시비와지마쵸  
치료 2쵸메 1반지 1 가부시키가이샤 후지미인코  
퍼레이티드 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 계면 활성제, 제2 계면 활성제, 염기성 화합물 및 물을 포함하고, pH가 8 이상인 표면 처리 조성물이며, 상기 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량이 상기 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하이고, 또한, 상기 제1 계면 활성제의 함유량과 상기 제2 계면 활성제의 함유량의 합계가 0.00001 내지 0.1질량%이고, 상기 제1 계면 활성제의 총 탄소수와 상기 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 합계에 대한 상기 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 비율이 1 내지 90%인 것을 특징으로 하는, 표면 처리 조성물.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량이 500 내지 20,000인 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 계면 활성제 및 상기 제2 계면 활성제가 모두 비이온성 계면 활성제인 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 입자 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 입자 성분이 이산화규소인 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 습윤제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 실리콘 웨이퍼를 표면 처리하는 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 기관의 표면을 연마 또는 린스하는 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는 표면 처리 조성물.

#### 청구항 10

제1항에 기재된 표면 처리 조성물을 제조하기 위한 키트이며,

제1 계면 활성제와, 상기 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 계면 활성제와, 염기성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 키트.

#### 청구항 11

제1항에 기재된 표면 처리 조성물을 사용하여 기관의 표면을 연마, 세정, 린스 또는 에칭하는 것을 특징으로 하는 표면 처리 방법.

#### 청구항 12

제1항에 기재된 표면 처리 조성물을 사용하여 기관의 표면을 연마 또는 린스하는 것을 특징으로 하는 표면 처리

방법.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 기판이 실리콘 웨이퍼인 것을 특징으로 하는 표면 처리 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 기판의 연마, 에칭, 린스, 세정과 같은 표면 처리를 행하는 용도로 주로 사용되는 표면 처리 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 그 표면 처리 조성물을 제조하기 위한 키트, 및 그 표면 처리 조성물을 사용하여 기판을 표면 처리하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 컴퓨터에 사용되는 ULSI 등의 집적 회로의 고도집적화 및 고속화에 수반하여, 반도체 디바이스의 디자인 룰의 미세화는 해마다 나아지고 있다. 이로 인해, 반도체 기판 상의 보다 미소한 크기의 결함이 반도체 디바이스의 성능에 악영향을 준다고 하여, 현재는, 종래 문제되지 않았던 나노 오더의 결함의 관리가 요구되고 있다.

[0003] 반도체 기판 표면의 결함의 관리에는 표면 결함 검사 장치가 사용된다. 표면 결함 검사 장치에 의해 검출되는 결함에는, 연마 공정, 린스 공정 및 세정 공정에 의해 완전히 제거하지 못했던 반도체 기판 상의 이물 및 잔사가 포함된다. 일반적인 표면 결함 검사 장치는 레이저광 등의 광을 반도체 기판 표면에 조사하고, 그 반사광을 신호로서 수신하여 해석함으로써 결함의 유무 및 크기를 검출하고 있다.

[0004] 경면으로 마무리된 연마 후의 반도체 기판 표면에 강한 광을 조사하면, 반도체 기판 표면 위의 거칠기에 기인하는 난반사에 의해 흐림이 보이는 경우가 있다. 이 흐림은 헤이즈라고 하며, 헤이즈는 반도체 기판 표면의 거칠기의 척도로서 사용할 수 있다. 반도체 기판 표면에 헤이즈가 있으면, 헤이즈에 의해 발생하는 난반사 광이 노이즈가 되어 표면 결함 검사 장치에 의한 결함 검출의 방해가 되는 경우가 있다. 그로 인해, 검출하고자 하는 결함의 크기, 즉 관리하고자 하는 결함의 크기가 작아지는 데 수반하여, 헤이즈 레벨의 개선의 필요성은 높아진다. 또한, 반도체 기판 표면의 헤이즈 레벨은, 에칭에 의한 영향도 강하게 받는 것이 알려져 있다.

[0005] 한편, 기판을 연마 또는 에칭하기 위하여 사용되는 표면 처리 조성물에는, 기판 표면을 에칭하기 위한 염기성 화합물이 포함되는 것이 일반적이다. 또한, 기판을 린스 또는 세정하기 위하여 사용되는 표면 처리 조성물에도, 린스 또는 세정 효과를 높이기 위하여 염기성 화합물이 포함되는 경우가 있다. 그러나, 염기성 화합물을 배합함으로써 표면 처리 조성물의 pH가 8 이상으로 되면, 염기성 화합물에 의한 에칭 작용에 의해 기판 표면에 거칠기가 발생하기 쉬워진다는 문제가 있다. 그로 인해, 염기성 화합물을 포함한 pH가 8 이상인 조성물을 사용하여 기판의 표면 처리를 행하는 경우에는, 염기성 화합물에 의한 에칭 작용을 컨트롤함으로써 표면 처리 후의 기판 표면의 헤이즈를 저감시키는 것이 요구된다.

[0006] 특허문헌 1에는, 연마 후의 반도체 기판 표면의 헤이즈를 저감시키는 것을 주목적으로 하여, 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌이 공중합체를 포함하는 계면 활성제를 배합한 연마용 조성물의 개시가 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 연마용 조성물에 의한 헤이즈 저감 효과는, 나노 오더의 결함을 관리하기에 충분하다고는 할 수 없다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-85858호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서, 본 발명은, 표면 처리 조성물 중에 포함되는 염기성 화합물의 작용에 의해 일어날 수 있는 불균일하게

나 또는 과도한 에칭이 원인인 기관 표면의 거칠기를 억제하는 것, 즉 기관 표면의 헤이즈를 보다 저감시킬 수 있는 표면 처리 조성물을 제공하는 것을 주된 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명의 발명자는, 예의 연구의 결과, 염기성 화합물을 포함한 pH가 8 이상인 표면 처리 조성물 중에 분자량이 상이한 적어도 2종의 계면 활성제를 배합하는 것, 보다 구체적으로는 제1 계면 활성제와 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 계면 활성제를 조합하여 배합함으로써, 염기성 화합물에 의한 기관 표면의 에칭 작용을 컨트롤할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은 이 지식에 기초하여 이루어진 것이다.

[0010] 즉, 상기한 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 제1 형태에서는, 제1 계면 활성제, 제2 계면 활성제, 염기성 화합물 및 물을 포함하고, pH가 8 이상인 표면 처리 조성물이며, 상기 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량이 상기 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하이며, 또한, 상기 제1 계면 활성제의 함유량과 상기 제2 계면 활성제의 함유량의 합계가 0.00001 내지 0.1질량%인 표면 처리 조성물을 제공한다.

[0011] 본 발명의 제2 형태에서는, 상기 제1 형태의 표면 처리 조성물을 제조하기 위한 키트를 제공한다.

[0012] 본 발명의 제3 형태에서는, 상기 제1 형태의 표면 처리 조성물을 사용하여 기관을 표면 처리하는 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명에 따르면, 염기성 화합물에 의한 기관 표면의 에칭 작용을 적절하게 컨트롤할 수 있고, 그 결과, 기관 표면의 거칠기를 억제하여 헤이즈를 저감시킬 수 있는 표면 처리 조성물 및 표면 처리 방법이 제공된다. 또한, 본 발명에 따르면, 그러한 표면 처리 조성물을 간편하게 제조할 수 있는 키트도 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 본 발명의 실시 형태를 설명한다.

[0015] [1] 본 발명의 표면 처리 조성물

[0016] 본 발명의 표면 처리 조성물은, 제1 계면 활성제, 제2 계면 활성제, 염기성 화합물 및 물을 포함하고, pH가 8 이상이다.

[0017] <계면 활성제>

[0018] 본 발명의 표면 처리 조성물 중에 포함되는 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제는 분자량이 상이하다. 구체적으로는, 제2 계면 활성제는, 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하의 중량 평균 분자량을 갖는다. 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량이 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배를 상회하는 경우에는, 기관 표면의 거칠기를 억제하는 충분한 효과를 얻을 수 없다.

[0019] 표면 처리 조성물 중의 제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계는, 0.00001질량% 이상일 필요가 있고, 바람직하게는 0.0001질량% 이상이다. 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제의 함유량의 합계가 0.00001질량% 미만인 경우에는, 기관 표면의 거칠기를 억제하는 충분한 효과를 얻을 수 없다.

[0020] 또한, 표면 처리 조성물 중의 제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계는, 0.1질량% 이하일 필요가 있고, 바람직하게는 0.05질량% 이하이다. 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제의 함유량의 합계가 0.1질량%를 초과하는 경우에는, 기관 표면의 거칠기를 억제하는 충분한 효과를 얻을 수 없을 뿐만 아니라, 표면 처리 조성물이 거품이 일기 쉬워진다는 문제도 발생한다.

[0021] 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제를 조합하여 사용함으로써 기관 표면의 거칠기가 억제되는 상세한 메커니즘은 명백하지 않으나, 이하와 같이 추측된다. 즉, 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제는 모두 기관 표면에 흡착하여, 염기성 화합물의 작용에 의해 일어날 수 있는 불균일하거나 또는 과도한 에칭으로부터 기관 표면을 보호하는 작용을 하지만, 제1 계면 활성제는, 분자량이 비교적 크기 때문에, 제2 계면 활성제에 비하여 기관 표면을 보호하는 효과가 큰 반면, 간극없이 기관 표면에 흡착할 수는 없다. 한편, 분자량이 비교적 작은 제2 계면 활성제는, 제1 계면 활성제가 완전히 흡착하지 못하는 간극을 매립하도록 하여 기관 표면에 흡착하는 것이 가능하다. 그로 인해, 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제를 조합하여 사용함으로써 기관 표면을 밀하게 보호할 수

있어, 기관 표면의 거칠기가 억제된다고 생각되어진다.

- [0022] 제1 계면 활성제의 총 탄소수와 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 합계에 대한 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 비율은, 1% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이상, 더욱 바람직하게는 15% 이상, 가장 바람직하게는 30% 이상이다. 이 비율이 1% 이상인 경우, 더욱 상세히 말하면 5% 이상, 15% 이상 또는 30% 이상인 경우에는, 기관 표면의 거칠기를 보다 한층 억제할 수 있다. 그 이유는 명백하지 않으나, 제2 계면 활성제 중의 탄소 원자는 제2 계면 활성제가 기관 표면에 흡착할 때에 흡착점으로서 작용한다고 생각되어지기 때문에, 제2 계면 활성제의 총 탄소수가 증가함으로써, 제1 계면 활성제가 완전히 흡착하지 못하는 간극을 매립하도록 하여 기관 표면에 흡착하는 제2 계면 활성제의 효과가 발휘되기 쉬워진다고 추측된다.
- [0023] 또한, 제1 계면 활성제의 총 탄소수와 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 합계에 대한 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 비율은, 90% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85% 이하, 더욱 바람직하게는 75% 이하, 가장 바람직하게는 65% 이하이다. 이 비율이 90% 이하인 경우, 더욱 상세히 말하면 85% 이하, 75% 이하 또는 65% 이하인 경우에는, 기관 표면의 거칠기를 보다 한층 억제할 수 있다. 그 이유는 명백하지 않으나, 기관 표면을 보호하는 효과가 큰 제1 계면 활성제의 기여가 커지는 것이 이유로서 추측된다.
- [0024] 또한, 제1 계면 활성제의 총 탄소수 및 제2 계면 활성제의 총 탄소수는, 이하와 같이 하여 구할 수 있다. 표면 처리 조성물 중의 각 계면 활성제의 함유량과 그 계면 활성제의 중량 평균 분자량으로부터 계면 활성제의 몰수를 산출하고, 여기에 아보가드로 상수를 곱하여 계면 활성제의 분자쇄수를 산출한다. 계속해서, 그 계면 활성제의 중량 평균 분자량과 화학식으로부터 계면 활성제의 1분자쇄당 평균 탄소수를 산출하고, 여기에 먼저 산출된 계면 활성제의 분자쇄수를 곱한다. 즉, 이하의 식에 의해 각 계면 활성제의 총 탄소수는 산출할 수 있다.
- [0025] 각 계면 활성제의 총 탄소수=(계면 활성제의 1분자쇄당 평균 탄소수)×(계면 활성제의 질량/계면 활성제의 중량 평균 분자량)×(아보가드로 상수)
- [0026] 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 기관 표면의 거칠기를 억제하는 효과를 보다 향상시키기 위해서는, 500 내지 20,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1,000 내지 10,000이다.
- [0027] 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량은, 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하이면 특별히 한정되지 않지만, 기관 표면의 거칠기를 억제하는 효과를 보다 향상시키기 위해서는, 200 내지 10,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 내지 5,000, 더욱 바람직하게는 300 내지 1,000이다.
- [0028] 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제는 각각 이온성 계면 활성제일 수도 있고 비이온성 계면 활성제일 수도 있지만, 모두 비이온성 계면 활성제인 것이 바람직하다. 비이온성 계면 활성제를 사용한 경우에는, 양이온성 계면 활성제 또는 음이온성 계면 활성제를 사용한 경우에 비하여 표면 처리 조성물의 거품일기가 억제되기 때문에, 표면 처리 조성물의 제조 시 및 사용 시의 취급이 용이해진다. 또한, 비이온성 계면 활성제는 표면 처리 조성물의 pH를 변화시키지 않기 때문에, 제조 시 및 사용 시에 표면 처리 조성물의 pH의 제어가 용이해진다. 또한, 비이온성 계면 활성제는 생분해성이 우수하고, 또한 생체에 대한 독성이 약하기 때문에, 환경에 대한 영향이 작아 취급상의 우려가 적다.
- [0029] 본 발명의 표면 처리 조성물에서 사용되는 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제의 종류는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체예로서는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세릴에테르 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르 등의 폴리옥시알킬렌 부가물, 폴리에틸렌글리콜이나 폴리프로필렌글리콜 등의 옥시알킬렌 중합체 단체, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌의 디블록형이나 트리 블록형, 랜덤형, 교대형이라는 복수종의 옥시알킬렌의 공중합체를 들 수 있다.
- [0030] 폴리옥시에틸렌폴리옥시알킬렌 공중합체, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 및 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르는 제1 계면 활성제로서 적절하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 트리 블록형의 폴리옥시에틸렌폴리옥시알킬렌 공중합체가 가장 바람직하다. 제1 계면 활성제는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0031] 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산에스테르 및 폴리에틸렌글리콜은 제2 계면 활성제로서 적절하게 사용할 수 있는데, 그 중에서도 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 더욱 상세히 말하면 직쇄상 폴리옥시에틸렌알킬에테르가 가장 바람직하다. 제2 계면 활성제는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0032] 제1 계면 활성제의 HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)값 및 제2 계면 활성제의 HLB값은 특별히 한정되지 않지만, 양호한 수용해성이 얻어지는 점에서, 12 이상인 것이 바람직하다. 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제의 HLB값이 12 이상의 경우에는, 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제가 기관 표면에 잔류하기 어렵다. 또한, 표면 처리 조성물의 안정성이 향상된다. 또한, 여기에서 말하는 HLB값은 그리핀법으로 정의되는 것이다. 그리핀 법으로는, 20×친수부의 분자량의 총합/친수부와 소수부의 분자량의 총합으로 HLB값이 계산된다. 친수부의 예로서는 옥시에틸렌기, 히드록실기, 카르복실기, 에스테르 등이 있고, 소수부의 예로서는 옥시프로필렌기, 옥시부틸렌기, 알킬기 등이 있다.
- [0033] <염기성 화합물>
- [0034] 본 발명의 표면 처리 조성물은 염기성 화합물을 포함하고, 염기성 화합물의 첨가에 의해 표면 처리 조성물의 pH는 8 이상으로 조정되어 있다. 앞서도 설명한 바와 같이, 표면 처리 조성물의 pH가 8 이상인 경우, 더욱 상세히 말하면 9 이상인 경우에는, 염기성 화합물에 의한 에칭 작용이 강해지는 결과, 기관 표면에 거칠기가 발생하기 쉬워진다. 그러나, 상술한 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제의 작용에 의해 기관 표면의 거칠기는 억제된다.
- [0035] 본 발명의 표면 처리 조성물에서 사용되는 염기성 화합물은 특별히 제한되지 않고, 구체예로서는, 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, N-(β-아미노에틸)에탄올아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 무수 피페라진, 피페라진옥수화물, 1-(2-아미노에틸) 피페라진 및 N-메틸피페라진을 들 수 있다. 염기성 화합물은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0036] 표면 처리 조성물을 사용하여 표면 처리되는 기관이 실리콘 웨이퍼인 경우, 표면 처리 후의 기관의 금속 오염을 억제할 목적으로는, 염기성 화합물은, 암모니아, 암모늄염, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속염 또는 4급 암모늄 수산화물인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 탄산수소칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소나트륨 또는 탄산나트륨이며, 더욱 바람직하게는 암모니아, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화테트라메틸암모늄 또는 수산화테트라에틸암모늄, 가장 바람직하게는 암모니아이다.
- [0037] 표면 처리 조성물 중의 염기성 화합물의 함유량은, 표면 처리 조성물의 pH가 8 이상으로 되는 범위이면 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 0.0001질량% 내지 0.5질량%이다. 단, 표면 처리 조성물을 사용하여 표면 처리되는 기관이 실리콘 웨이퍼인 경우에는, 표면 처리 조성물 중의 염기성 화합물의 함유량은, 0.0001질량% 내지 0.5질량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001질량% 내지 0.25질량%이다. 염기성 화합물의 함유량이 상기 범위 내인 경우에는, 염기성 화합물에 의한 에칭 작용이 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제의 작용에 의해 적절하게 완화되는 점에서 실용상의 이점이 있다.
- [0038] <물>
- [0039] 표면 처리 조성물 중의 물은, 표면 처리 조성물 중의 다른 성분을 용해 또는 분산시키는 작용을 한다. 물은, 다른 성분의 작용을 저해하는 불순물을 가능한 한 함유하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이온 교환수지를 사용하여 불순물 이온을 제거한 후에 필터를 통하여 이물을 제거한 이온 교환수, 혹은 순수, 초순수 또는 증류수가 바람직하다.
- [0040] <입자 성분>
- [0041] 표면 처리 조성물은 입자 성분을 포함할 수도 있다. 입자 성분은 기관의 표면을 물리적으로 연마하는 작용을 한다.
- [0042] 사용되는 입자 성분의 구체예로서는, 탄화규소, 이산화규소, 알루미늄, 세리아, 지르코니아 및 다이아몬드를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 그 중에서도 콜로이드실리카, 폼드실리카, 졸겔법 실리카 등의 이산화규소를 사용한 경우에는, 기관의 표면 거칠기가 보다 저감되기 때문에 바람직하다.
- [0043] 표면 처리 조성물을 반도체 기관의 연마, 특히 실리콘 웨이퍼의 연마에 사용하는 경우, 표면 처리 조성물 중에 포함되는 입자 성분은 콜로이드실리카 또는 폼드실리카인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 콜로이드실리카이다. 콜로이드실리카 또는 폼드실리카, 특히 콜로이드실리카를 사용한 경우에는, 연마에 의해 기관의 표면에

발생하는 스크래치가 감소한다. 입자 성분은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0044] 표면 처리 조성물을 반도체 기판의 연마, 특히 실리콘 웨이퍼의 연마에 사용하는 경우, 표면 처리 조성물 중의 입자 성분은, 기체 흡착에 의한 분체의 비표면적 측정법(BET법)에 의해 측정되는 비표면적으로부터 구해지는 평균 1차 입자 직경이 5 내지 100nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 내지 40nm이다.
- [0045] 표면 처리 조성물을 반도체 기판의 연마, 특히 실리콘 웨이퍼의 연마에 사용하는 경우, 표면 처리 조성물 중의 입자 성분의 함유량은, 0.01질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상이다. 입자 성분의 함유량이 0.01질량% 이상, 더욱 상세히 말하면 0.05질량% 이상인 경우에는, 기판의 연마 속도가 향상된다.
- [0046] 또한, 표면 처리 조성물 중의 입자 성분의 함유량은, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1질량% 이하이다. 입자 성분의 함유량이 5질량% 이하, 더욱 상세히 말하면 1질량% 이하인 경우에는, 표면 처리 조성물의 분산 안정성이 향상된다.
- [0047] <습윤제>
- [0048] 표면 처리 조성물은 습윤제를 더 포함할 수도 있다. 습윤제는, 기판의 표면을 친수성으로 유지하는 데 효과적이다. 기판 표면의 습윤성이 저하하면, 기판 상에 부착된 이물이 세정에 의해 제거되지 않고 잔류하기 쉽다. 기판 상에 이물이 잔류하면, 기판의 표면 정밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0049] 사용되는 습윤제의 예로서는, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체; 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리-N-비닐포름아미드 등의 비닐 중합체; 전분, 시클로덱스트린, 트레할로오스, 폴루란 등의 다당류; 폴리아크릴아미드; 폴리메타크릴산메틸을 들 수 있다. 기판의 표면에 습윤성을 부여하는 능력이 높고, 또한 용이하게 씻어 낼 수 있어서 기판 상에 잔류하지 않는 점에서, 셀룰로오스 유도체가 바람직하고, 그 중에서도 히드록시에틸셀룰로오스가 특히 바람직하다.
- [0050] 사용되는 습윤제의 중량 평균 분자량은, 일반적으로는 30,000 내지 2,000,000이다. 단, 표면 처리 조성물을 반도체 기판의 연마, 특히 실리콘 웨이퍼의 연마에 사용하는 경우, 습윤제의 중량 평균 분자량은, 50,000 내지 1,000,000인 것이 바람직하다. 습윤제의 중량 평균 분자량이 1,000,000 이하인 경우에는, 표면 처리 조성물의 분산 안정성이 향상된다. 습윤제의 중량 평균 분자량이 50,000 이상인 경우에는, 기판 표면에 습윤성을 부여하는 작용이 충분히 발휘된다.
- [0051] 표면 처리 조성물 중의 습윤제의 함유량은, 일반적으로는 0.001 내지 1질량%이다. 단, 표면 처리 조성물을 반도체 기판의 연마, 특히 실리콘 웨이퍼의 연마에 사용하는 경우, 습윤제의 함유량은 0.001 내지 0.5질량%인 것이 바람직하다. 습윤제의 함유량이 0.5질량% 이하인 경우, 표면 처리 조성물의 분산 안정성이 향상된다. 습윤제의 함유량이 0.001질량% 이상인 경우, 기판 표면에 습윤성을 부여하는 작용이 충분히 발휘된다.
- [0052] 본 발명의 표면 처리 조성물은, 연마, 린스, 세정, 에칭과 같은 표면 처리를 기판에 행하는 데 사용되는 것이며, 그 중에서도 기판 표면의 거칠기가 특히 문제가 되는 최종 연마 공정, 린스 공정 또는 세정 공정에서 바람직하게 사용된다.
- [0053] 본 발명의 표면 처리 조성물을 사용하여 표면 처리되는 기판은 특별히 한정되지 않지만, 염기성 화합물에 의한 에칭에 의해 발생하는 표면의 거칠기가 문제되기 쉬운 반도체 기판이나 자성체 기판, 더욱 상세히 말하면 실리콘 기판, SiO<sub>2</sub> 기판, SOI(silicon on insulator) 기판, 플라스틱 기판, 유리 기판, 석영 기판이 적합하다. 그 중에서도 특히, 평활하고 정밀도가 높은 표면이 필요해지는 실리콘 웨이퍼의 표면 처리에 있어서 본 발명의 표면 처리 조성물은 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 표면 처리 조성물은, 상술한 물 이외의 각 성분을 통상법에 의해 물에 용해 또는 분산시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 표면 처리 조성물은, 이하의 이점을 갖는다.
- [0056] 본 발명의 표면 처리 조성물은 제1 계면 활성제와 제2 계면 활성제를 함유하고, 제2 계면 활성제의 중량 평균 분자량이 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하이며, 또한, 표면 처리 조성물 중의 제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계가 0.00001 내지 0.1질량%이다. 그로 인해, 본 발명의 표면 처리 조성물에 의하면, 표면 처리 후의 기판 표면의 거칠기를 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 표면 처리

조성물은, 기관의 표면을 연마, 린스, 세정 또는 에칭하는 용도, 그 중에서도 특히 높은 표면 정밀도가 요구되는 실리콘 웨이퍼의 표면을 최종 연마하는 용도 및 연마 후의 기관 표면을 린스하는 용도로 적절하게 사용할 수 있다.

- [0057] 본 발명의 표면 처리 조성물은, 이하와 같은 실시 형태로서 구체화될 수도 있다.
- [0058] · 본 발명의 표면 처리 조성물은, 킬레이트제를 더 함유할 수도 있다. 킬레이트제를 함유하는 경우, 표면 처리 조성물에 의한 기관의 금속 오염을 억제할 수 있다. 사용 가능한 킬레이트제의 예로서는, 예를 들어 아미노카르복산계 킬레이트제 및 유기 포스포산계 킬레이트제를 들 수 있다. 아미노카르복산계 킬레이트제에는, 에틸렌디아민사아세트산, 에틸렌디아민사아세트산나트륨, 니트틸로삼아세트산, 니트틸로삼아세트산나트륨, 니트틸로삼아세트산암모늄, 히드록시에틸에틸렌디아민삼아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민삼아세트산나트륨, 디에틸렌트리아민오아세트산, 디에틸렌트리아민오아세트산나트륨, 트리에틸렌테트라민옥아세트산 및 트리에틸렌테트라민옥아세트산나트륨이 포함된다. 유기 포스포산계 킬레이트제에는, 2-아미노에틸포스포산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스포산, 아미노트리(메틸렌포스포산), 에틸렌디아민테트라키스(메틸렌포스포산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌 포스포산), 에탄-1,1,-디포스포산, 에탄-1,1,2-트리포스포산, 에탄-1-히드록시-1,1-디포스포산, 에탄-1-히드록시-1,1,2-트리포스포산, 에탄-1,2-디카르복시-1,2-디포스포산, 메탄히드록시포스포산, 2-포스포노부탄-1,2-디카르복실산, 1-포스포노 부탄-2,3,4-트리카르복실산 및 α-메틸포스포노숙신산이 포함된다.
- [0059] · 본 발명의 표면 처리 조성물은, 방부제와 같은 공지의 첨가제를 필요에 따라 더 함유할 수도 있다.
- [0060] [2] 본 발명의 키트
- [0061] 본 발명의 키트는, 본 발명의 표면 처리 조성물을 제조하기 위한 것이다. 본 발명의 키트는, 제1 계면 활성제와, 제1 계면 활성제의 중량 평균 분자량의 1/2배 이하의 중량 평균 분자량을 갖는 제2 계면 활성제와, 염기성 화합물을 포함한다.
- [0062] 키트의 일 형태로서는, 물 희석에 의해 표면 처리 조성물을 제조할 수 있는 표면 처리 조성물의 원액의 형태가 있다. 이러한 원액의 형태이면, 제품으로서 유통 시의 취급성이 우수하다. 또한, 물 희석이라는 간편한 방법으로 표면 처리 조성물을 제조할 수 있는 것도 이점이다.
- [0063] 키트의 다른 형태로서는, 표면 처리 조성물 중의 각 성분을 몇 개로 나누어 포장한 다제형 키트가 있다. 다제형 키트는, 표면 처리 조성물 중의 각 성분을 각각 따로따로 포장한 것일 수도 있고, 일부 성분에 대해서는 다른 성분과 혼합한 상태에서 포장한 것일 수도 있다.
- [0064] [3] 본 발명의 표면 처리 방법
- [0065] 본 발명의 표면 처리 방법은, 본 발명의 표면 처리 조성물을 사용하여 기관을 표면 처리하는 방법, 보다 구체적으로는 기관을 연마, 린스, 세정 또는 에칭하는 방법이다. 본 발명의 표면 처리 조성물은, 통상의 기관의 표면 처리에서 사용되는 것과 동일한 장치 및 조건에서 사용할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 표면 처리 방법은, 이하와 같은 실시 형태로서 구체화될 수도 있다.
- [0067] · 본 발명의 표면 처리 방법은, 입자 성분을 함유하는 표면 처리 조성물을 사용하여 기관을 연마하는 방법일 수도 있다. 이 경우, 연마 패드를 함께 사용할 수도 있다. 사용되는 연마 패드는 특별히 한정되지 않지만, 부직포 타입일 수도 있고, 스웨이드 타입일 수도 있고, 혹은 입자 성분을 포함하는 것일 수도 있고, 입자 성분을 포함하지 않는 것일 수도 있다.
- [0068] · 본 발명의 표면 처리 방법에 의해 기관을 연마 또는 린스하는 경우, 표면 처리 조성물의 사용 시의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 5 내지 60℃인 것이 바람직하다.
- [0069] · 본 발명의 표면 처리 방법에 의한 기관의 연마는, 기관의 데미지층을 개선하기 위한 연마일 수도 있고, 혹은 기관의 표층을 마무리하는 최종 연마일 수도 있다. 기관의 데미지층을 개선하기 위한 연마의 연마 시간은, 데미지층의 깊이에도 의하지만, 일반적으로는 0.1 내지 10시간이다. 기관의 표층을 마무리하는 최종 연마의 연마 시간은, 통상 30분 이하이다.
- [0070] · 본 발명의 표면 처리 방법에 의해 기관을 세정하는 경우, 브러시, 다이어몬드 드레서 또는 초음파를 함께 사용할 수도 있다.
- [0071] · 본 발명의 표면 처리 방법에 의해 기관을 세정하는 경우, 표면 처리 조성물의 사용 시의 온도는 특별히 한정

되지 않지만, 10 내지 90℃인 것이 바람직하다. 세정 시간은 통상 1시간 이하이다.

- [0072] <실시에>
- [0073] 이어서, 본 발명의 실시예 및 비교예를 설명한다.
- [0074] 제1 계면 활성제, 제2 계면 활성제, 염기성 화합물, 입자 성분 및 습윤제의 전부 또는 일부를 이온 교환수에 혼합하여 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 표면 처리 조성물을 제조했다. 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 각 표면 처리 조성물 중의 제1 계면 활성제 및 제2 계면 활성제의 상세를 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1에는 나타내지 않았지만, 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 표면 처리 조성물은 모두, 입자 성분으로서 평균 1차 입자 직경이 25nm인 콜로이드실리카를 0.18질량%, 염기성 화합물로서 암모니아를 0.005질량%, 습윤제로서 중량 평균 분자량이 250,000의 히드록시에틸셀룰로오스를 0.01질량% 함유하고, pH는 10.2로 했다. 콜로이드실리카의 평균 1차 입자 직경의 값은, 마이크로매트릭스사제의 표면적 측정 장치 플로우소브(FlowSorb) II 2300을 사용하여 측정된 것이다. 또한, 각 표면 처리 조성물 중의 제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계, 및 제1 계면 활성제의 총 탄소수와 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 합계에 대한 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 비율에 대해서도 표 1에 나타낸다.
- [0075] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 각 표면 처리 조성물을 사용하여, 실리콘 웨이퍼의 표면을 표 2에 기재된 조건에서 연마했다. 사용한 실리콘 웨이퍼는, 직경이 200mm인 원반상이며, 전도형이 P형, 결정 방위가 <100>, 저항률이 0.1Ω·cm 이상 100Ω·cm 미만이고, 가부시끼가이샤 후지미 인코포레이티드제의 연마 슬러리(상품명 그랜족스(GLANZOX) 1104)를 사용하여 예비 연마하고 나서 사용했다.
- [0076] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 각 표면 처리 조성물을 사용하여 연마 후의 실리콘 웨이퍼의 표면을, 케이 엘 에이 텐콜사제의 웨이퍼 검사 장치 "Surfscan SP2"의 DWO 모드에서 측정하고, 그것에 기초하여 연마 후의 실리콘 웨이퍼 표면의 헤이즈 레벨을 평가한 결과를 표 1의 "헤이즈"란에 나타낸다. 동란 중, "A"는 비교예 2와 비교하여 헤이즈 레벨이 10% 이상 저감된 것을 나타내고, "B"는 그것이 5% 이상 10% 미만이었던 것, "C"는 5% 미만이었던 것, "D"는 비교예 2와 비교하여 헤이즈 레벨의 저감이 확인되지 않은 것을 나타낸다.
- [0077] 전도형이 P형, 결정 방위가 <100>, 저항률이 0.1Ω·cm 이상 100Ω·cm 미만이고 한변이 60mm인 사각형의 실리콘 웨이퍼의 표면을, 가부시끼가이샤 후지미 인코포레이티드제의 연마 슬러리(상품명 그랜족스 1104)를 사용하여 예비 연마한 후, 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 10의 각 표면 처리 조성물을 사용하여 표 3에 기재된 조건으로 연마했다. 연마 후의 실리콘 웨이퍼의 표면을 7L/분의 유량의 유수로 10초간 린스하고, 그 후, 실리콘 웨이퍼를 수직으로 세워 정치했다. 그리고, 30초 경과 후에 각 실리콘 웨이퍼의 주연부터 실리콘 웨이퍼의 표면 중 젖어 있는 부분까지의 거리 중 최대의 것을 측정하고, 그것에 기초하여 연마 후의 실리콘 웨이퍼 표면의 습윤성을 평가한 결과를 표 1의 "습윤성"란에 나타낸다. 동란중, "A"는, 실리콘 웨이퍼의 주연부터 젖어 있는 부분까지의 최대의 거리가 5mm 이하이었던 것을 나타내고, "B"는 그것이 5mm 초과 40mm 이하이었던 것, "C"는 40mm초과이었던 것을 나타낸다.

표 1

	제1 계면 활성제			제2 계면 활성제			제1 계면 활성제의 함유량과 제2 계면 활성제의 함유량의 합계 [wt. %]	제1 계면 활성제의 총 탄소수/제2 계면 활성제의 총 탄소수와 제2 계면 활성제의 총 탄소수의 합계 [wt. %]	헤이즈	습윤성
	구조	중량 평균 분자량	HLB 값	구조	중량 평균 분자량	HLB 값				
실시예 1	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	52	A	A
실시예 2	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	62	A	A
실시예 3	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	69	A	B
실시예 4	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	73	A	B
실시예 5	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	77	A	B
실시예 6	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	40	A	A
실시예 7	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	50	A	A
실시예 8	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	73	A	B
실시예 9	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.001	67	A	B
실시예 10	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO5	378	12	0.001	50	A	A
				C24PEO20	1308	15				
실시예 11	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.0002	31	A	B
실시예 12	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.0001	18	A	B
실시예 13	C10PEO10	598	15	PEG	200	20	0.0002	6	B	B
실시예 14	C12PEO15	846	15	C8PEO6	394	13	0.0001	36	A	B
실시예 15	PEO-PPO-PEO	16000	17	C24PEO20	1308	15	0.001	43	B	B
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	-	D	A
비교예 2	PEO-PPO-PEO	9000	16	-	-	-	0.001	0	D	A
비교예 3	PEO-PPO-PEO	9000	16	-	-	-	0.003	0	D	A
비교예 4	-	-	-	PEG	4000	20	0.0001	100	D	A
비교예 5	-	-	-	C10PEO5	378	12	0.0001	100	C	A
비교예 6	C12PEO40	1956	18	C12PEO30	1506	17	0.0002	20	D	C
비교예 7	C12PEO40	1956	18	C16PEO20	1122	16	0.0001	10	D	C
비교예 8	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.000009	73	C	A
비교예 9	PEO-PPO-PEO	9000	16	C10PEO10	598	15	0.13	80	D	C
비교예 10	C24PEO20	1308	15	C10PEO10	598	15	0.001	93	D	C

PEO-PPO-PEO: 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌의 블록 공중합체  
 C8PEO6: 폴리옥시에틸렌 (6) 2-에틸헥실에테르  
 C10PEO5: 폴리옥시에틸렌 (5) 데실에테르  
 C10PEO10: 폴리옥시에틸렌 (10) 데실에테르  
 C12PEO15: 폴리옥시에틸렌 (15) 라우릴에테르  
 C12PEO30: 폴리옥시에틸렌 (30) 라우릴에테르  
 C12PEO40: 폴리옥시에틸렌 (40) 라우릴에테르  
 C16PEO20: 폴리옥시에틸렌 (20) 세틸에테르  
 C24PEO20: 모노올레산폴리옥시에틸렌 (20) 소르비탄  
 PEG: 폴리에틸렌글리콜

[0078]

표 2

연마기: 매엽 연마기PNX-322(가부시끼가이샤 오카모토 고사쿠 기카이 세이사꾸쇼제) 연마 하중: 15kPa  
 정반 회전 수: 30rpm  
 헤드 회전 수: 30rpm  
 연마 시간: 4분간  
 표면 처리 조성물의 온도: 20℃  
 표면 처리 조성물의 공급 속도: 0.5리터/분(끼얇기 사용)

[0079]

표 3

연마기: 탁상 연마기EJ-380EN(닛본 엔기스 가부시끼가이샤제)  
연마 하중: 15kPa  
정반 회전 수: 30rpm  
헤드 회전 수: 30rpm  
연마 시간: 1분간  
표면 처리 조성물의 온도: 20℃  
표면 처리 조성물의 공급 속도: 0.25리터/분(끼엃기 사용)

[0080]

[0081]

표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 15에 있어서는 비교예 1 내지 10에 비하여, 헤이즈 레벨이 낮은 것을 알았다.