



(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 I728200 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：106137183

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 27 日

(51)Int. Cl. : *C11D7/32* (2006.01)
 C11D7/36 (2006.01)
 C08F20/38 (2006.01)
 H01L21/67 (2006.01)

C11D7/34 (2006.01)
C08F20/10 (2006.01)
C08F20/36 (2006.01)
H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/22 日本

2016-249679

(71)申請人：日商花王股份有限公司(日本) KAO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：內田洋平 UCHIDA, YOHEI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200416275A

TW 201226492A1

TW 201425322A

TW 201615797A

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 39 頁

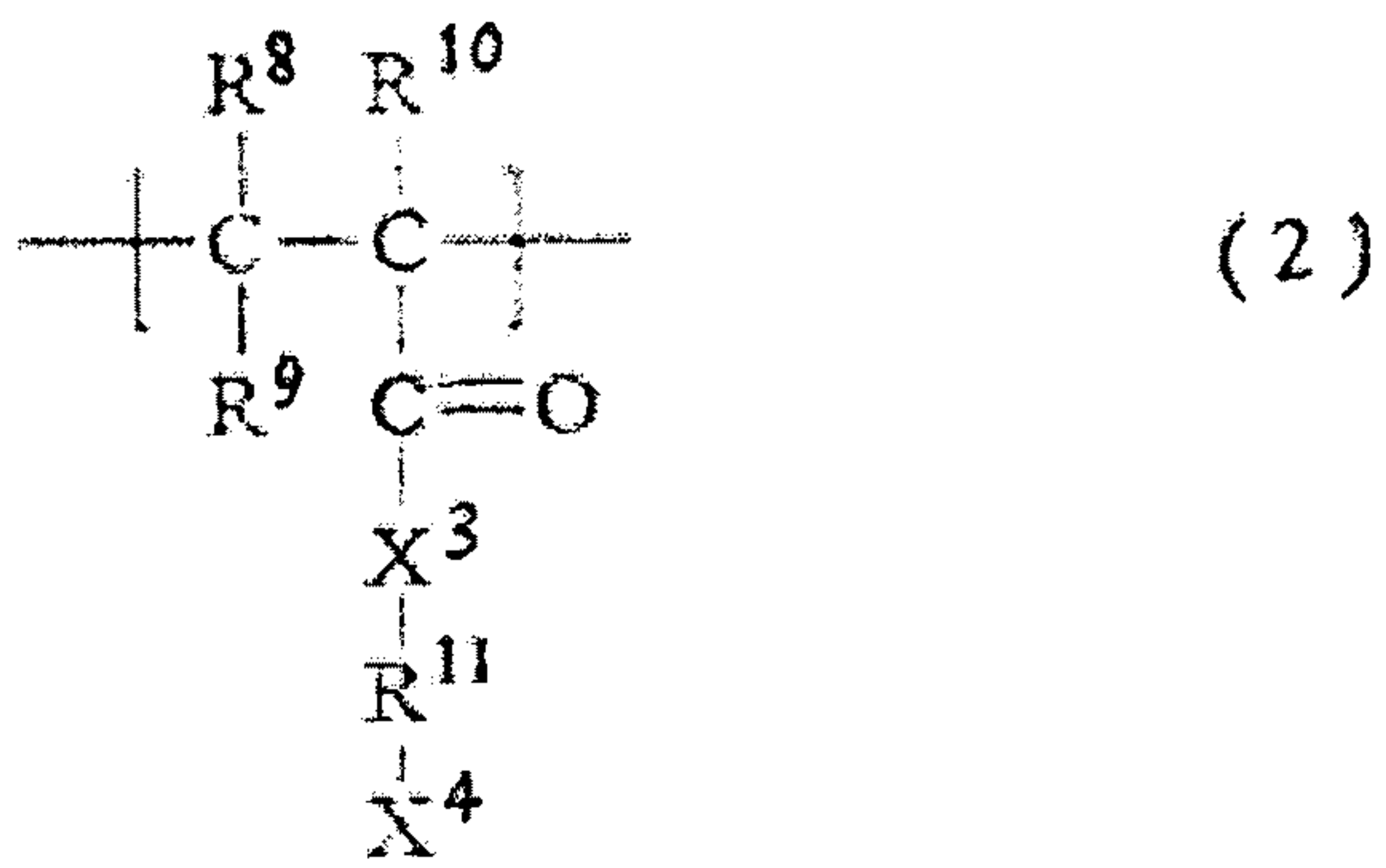
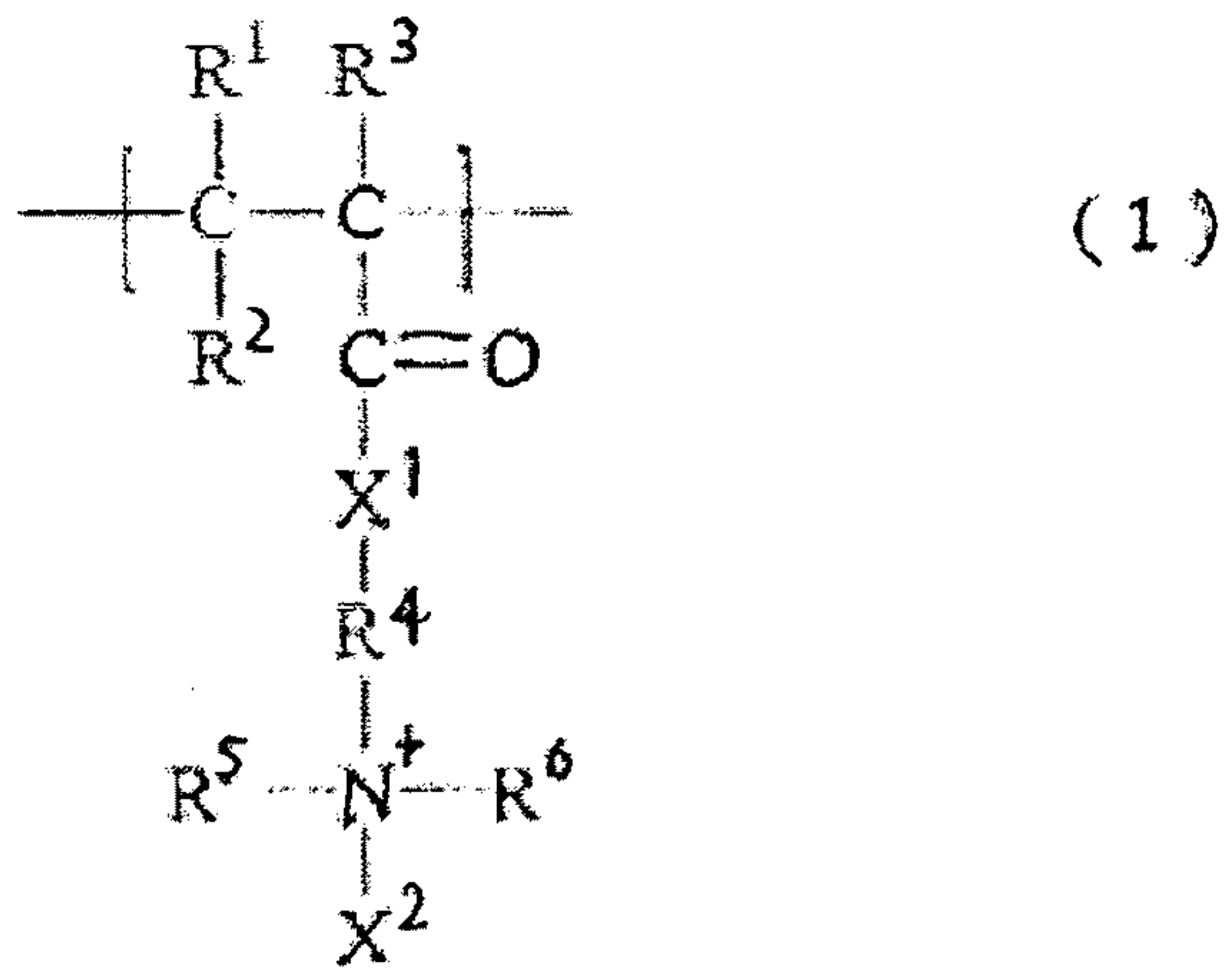
(54)名稱

矽晶圓用清洗劑組合物、矽晶圓之清洗方法及半導體基板之製造方法

(57)摘要

本發明之矽晶圓用清洗劑組合物含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元 A 之水溶性高分子 A、及水系介質。水溶性高分子 A 較佳為包含下述式(1)所表示之結構單元。水溶性高分子較佳為進而包含下述式(2)所表示之結構單元 B。水溶性高分子 A 之重量平均分子量較佳為 1,000 以上，且較佳為 3,000,000 以下。本發明之矽晶圓用清洗劑組合物視需要包含 pH 值調整劑。

[化1]



I728200

【發明摘要】

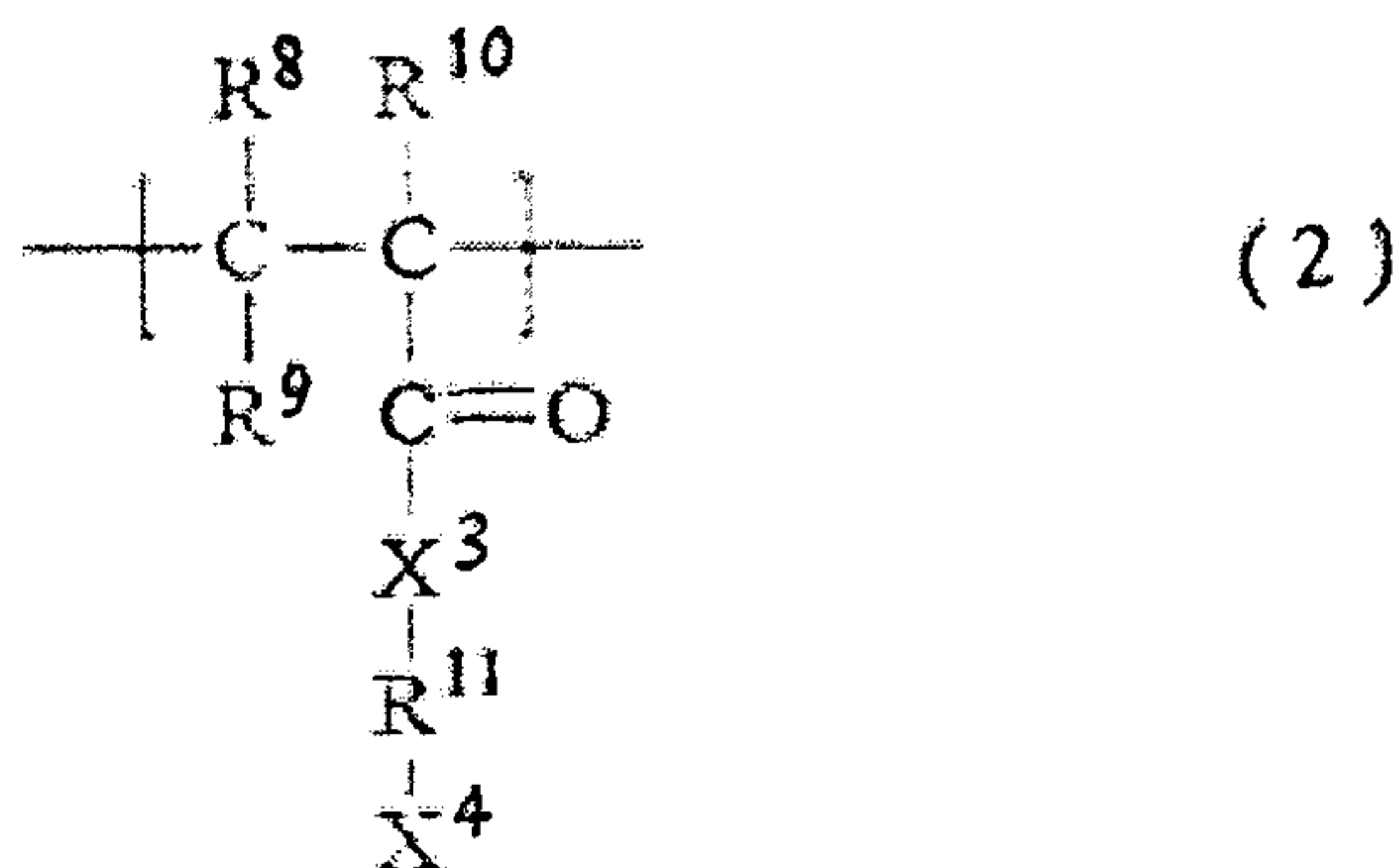
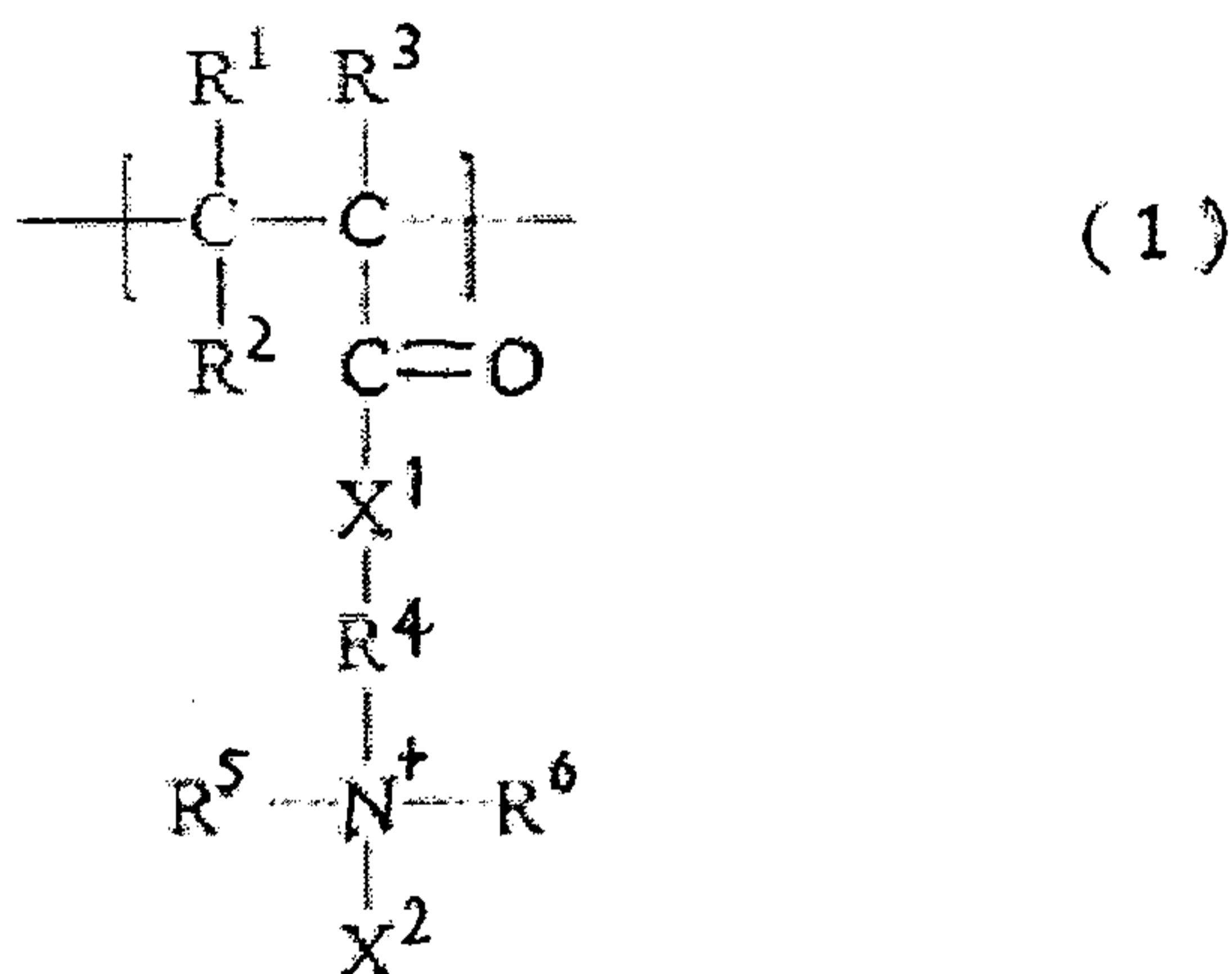
【中文發明名稱】

矽晶圓用清洗劑組合物、矽晶圓之清洗方法及半導體基板之製造方法

【中文】

本發明之矽晶圓用清洗劑組合物含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元A之水溶性高分子A、及水系介質。水溶性高分子A較佳為包含下述式(1)所表示之結構單元。水溶性高分子較佳為進而包含下述式(2)所表示之結構單元B。水溶性高分子A之重量平均分子量較佳為1,000以上，且較佳為3,000,000以下。本發明之矽晶圓用清洗劑組合物視需要包含pH值調整劑。

[化1]



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

矽晶圓用清洗劑組合物、矽晶圓之清洗方法及半導體基板之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種矽晶圓用清洗劑組合物、及使用其之矽晶圓之清洗方法以及半導體基板之製造方法。

【先前技術】

近年來，因對半導體記憶體之高記錄容量化之要求之提高，半導體裝置之設計規則正推進微細化。因此，於半導體裝置之製造過程中所進行之光微影法中，焦點深度變淺，對矽晶圓(裸晶圓)之表面缺陷(LPD：Light point defects，亮點缺陷)或表面粗糙度(霧度(Haze))之降低之要求變得越來越嚴格。

基於提昇矽晶圓之品質之目的，研磨矽晶圓之研磨步驟有：磨削(粗研磨)步驟，其係將藉由將矽單晶錠切割為薄圓板狀所獲得之矽晶圓平面化；及精研磨步驟，其係於對經磨削之矽晶圓進行蝕刻後，將矽晶圓表面鏡面化。尤其是於研磨之最終階段所進行之精研磨係以抑制霧度，且抑制經研磨之矽晶圓表面之因潤濕性提昇(親水化)所引起之微粒或刮痕、凹坑等LPD為目的而進行。

作為矽晶圓之研磨中所使用之研磨液組合物，揭示有一種研磨用組合物，其係以霧度等級之改善為目的，包含二氧化矽粒子、羥乙基纖維素(HEC)、聚環氧乙烷及鹼性化合物(專利文獻1)。揭示有一種矽晶圓用研磨液組合物，其係以同時實現霧度之降低及LPD之降低為目的，包含源自羥基之氧原子數與源自聚氧伸烷基之氧原子數之比(源自羥基之氧原子數/源

自聚氧伸烷基之氧原子數)為特定之範圍內之值的水溶性高分子(專利文獻2)。揭示有一種矽晶圓用研磨組合物，其係以抑制研磨粒之凝集，並且降低經研磨之被研磨物表面之污染為目的，包含側鏈具有1,2-二醇結構之聚乙烯醇系樹脂、及以於pH值2.0以上之溶液中表面之 ζ 電位為負且不具有等電點之方式對表面進行化學修飾而成的研磨粒(專利文獻3)。揭示有一種CMP(chemical mechanical polishing，化學機械研磨)用研磨液，其係以於維持研磨粒之正電荷之狀態下維持障壁層之研磨速度為目的，包含具有甜菜鹼結構之化合物(專利文獻4)。揭示有一種CMP組合物，其係以提昇銅之研磨速度且同時實現平坦性及凹陷為目的，包含兩性聚合物(專利文獻5)。揭示有一種CMP用研磨劑，其係以確保氧化膜之高研磨速度及減少刮痕為目的，包含特定之甜菜鹼結構化合物(專利文獻6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2004-128089號公報

[專利文獻2]WO2015/060293號公報

[專利文獻3]WO2014/084091號公報

[專利文獻4]日本專利特開2012-15353號公報

[專利文獻5]日本專利特表2010-538457號公報

[專利文獻6]日本專利特開2009-260236號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於鹼性條件等下，有二氧化矽粒子及矽晶圓之表面電荷均帶負電，因其電荷排斥而二氧化矽粒子無法靠近矽晶圓，無法充分地表現研磨速度

之情況。因此，藉由使研磨液組合物中包含聚合物等研磨助劑，研磨助劑吸附於矽晶圓及二氧化矽粒子兩者之表面，從而抑制矽晶圓與二氧化矽粒子之電荷排斥，表現黏合劑效果，有助於矽晶圓之研磨速度之提昇。

但是，若於經研磨步驟研磨之矽晶圓(以下，亦稱為「研磨後矽晶圓」)之表面附著有研磨助劑等，則例如，即便進行於研磨後矽晶圓與研磨墊之間供給水，於研磨後矽晶圓與研磨墊接觸之狀態下，使研磨墊相對於研磨後矽晶圓相對運動之所謂水清洗，二氧化矽粒子亦再附著於矽晶圓表面，故而該情況成為LPD之降低之阻礙。

因此，於本發明中，提供一種可實現LPD之降低之矽晶圓用清洗劑組合物；及使用其之矽晶圓之清洗方法以及半導體基板之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明之矽晶圓用清洗劑組合物係含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元A之水溶性高分子A、及水系介質的矽晶圓用清洗劑組合物。

本發明之矽晶圓之清洗方法包括使用本發明之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓的步驟。

本發明之半導體基板之製造方法包括使用本發明之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓的步驟。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種可實現LPD之降低之矽晶圓用清洗劑組合物；及使用該矽晶圓用清洗劑組合物之矽晶圓之清洗方法以及半導體基板之製造方法。

【實施方式】

本發明係基於如下見解：藉由矽晶圓用清洗劑組合物(以下，亦有時

簡稱為「清洗劑組合物」)含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元A之水溶性高分子A(以下，亦有時簡稱為「水溶性高分子A」)，可使研磨後矽晶圓實現LPD之降低。

於本案中，甜菜鹼結構表示於同一分子內具有正電荷及負電荷，電荷被中和之結構。上述甜菜鹼結構較佳為於不相鄰之位置具有上述正電荷及負電荷，而且，較佳為於介隔1個以上之原子之位置具有上述正電荷及負電荷。

於使用本發明之清洗劑組合物對研磨後矽晶圓進行清洗處理之情形時，可降低研磨後矽晶圓之LPD之本發明之效果之表現機制推定如下。

於鹼性條件下，二氧化矽粒子及矽晶圓之表面電荷均帶負電。另一方面，水溶性高分子A包含具有於同一分子內具有正電荷及負電荷之甜菜鹼結構之結構單元A。因此，若對研磨後矽晶圓供給本發明之清洗劑組合物，則吸附於研磨後矽晶圓之水溶性高分子A與二氧化矽粒子發生電荷排斥，吸附於二氧化矽粒子之水溶性高分子A與研磨後矽晶圓發生電荷排斥，進而，表現出水溶性高分子彼此之立體排斥力，抑制二氧化矽粒子對研磨後矽晶圓表面之再附著。因此，推定可明顯降低供於洗淨步驟之研磨後矽晶圓上之二氧化矽粒子之殘留量，實現研磨後矽晶圓之LPD之降低。

[清洗劑組合物]

本發明之清洗劑組合物包含水溶性高分子A及水系介質，且於不會妨礙本發明之效果之範圍內包含任意成分。關於任意成分之詳細內容，於下文敘述。

[水溶性高分子A]

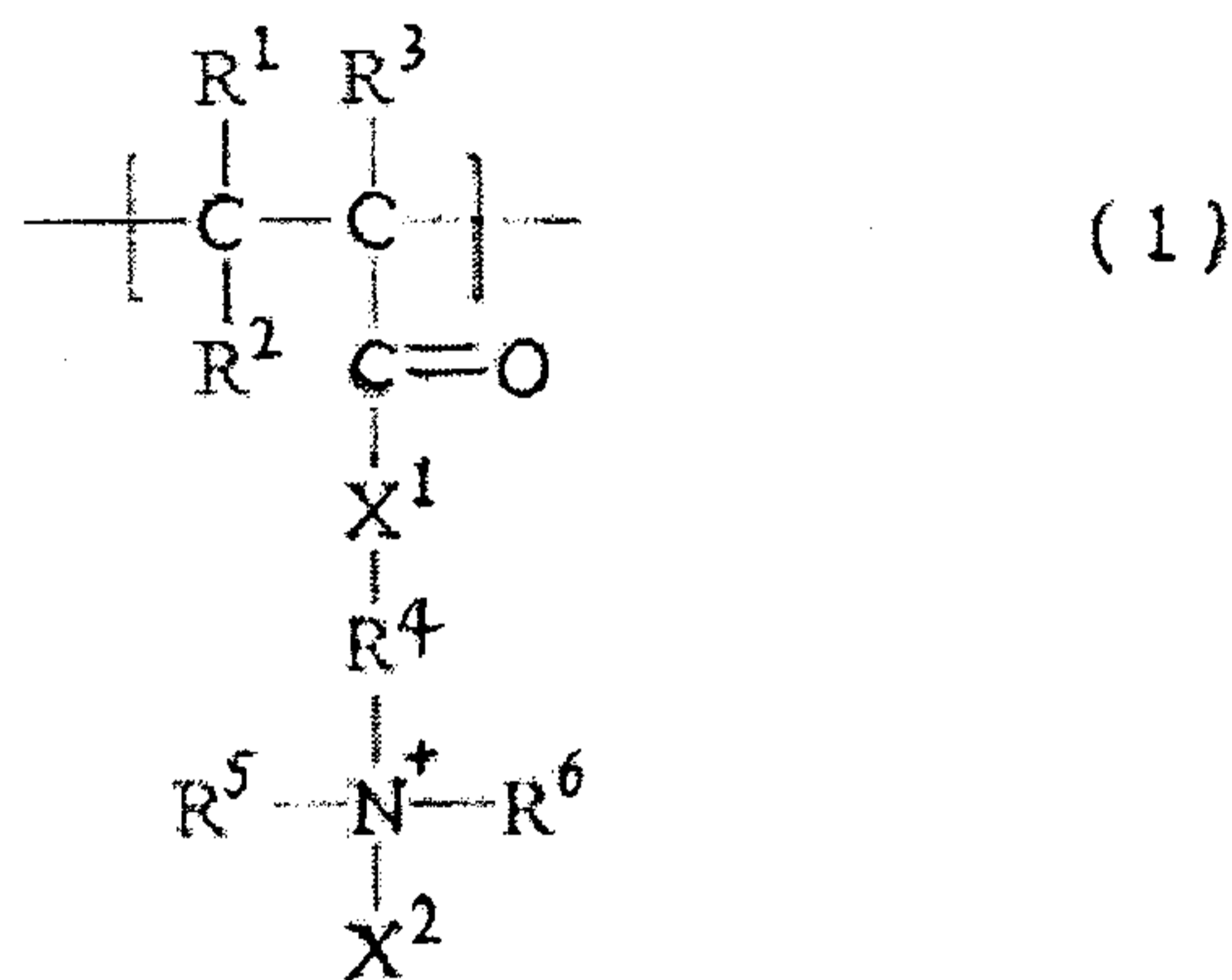
就LPD之降低之觀點而言，水溶性高分子A係包含具有甜菜鹼結構之

結構單元A之聚合物或共聚物。此處，「水溶性」係指相對於水(20°C)具有2 g/100 mL以上之溶解度。就LPD之降低之觀點而言，水溶性高分子A較佳為包含下述式(1)所表示之結構單元作為結構單元A。結構單元A例如為源自具有甜菜鹼基之不飽和單體的結構單元。

(結構單元A)

作為水溶性高分子A所包含之結構單元A之較佳之具體例，就LPD之降低之觀點而言，較佳為下述式(1)所表示之結構單元。

[化1]



上述式(1)中，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

R^4 ：表示碳數1以上且4以下之伸烷基或 $-\text{Y}^1\text{-OPO}_3^--\text{Y}^2-$

Y^1 、 Y^2 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基

R^5 、 R^6 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之烴基

X^1 ：表示O或 NR^7

R^7 ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

X^2 ：表示碳數1以上且4以下之烴基、 $-\text{R}^{17}\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{R}^{18}\text{COO}^-$

R^{17} 、 R^{18} ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基。

其中，關於 X^2 ，於 R^4 為碳數1以上且4以下之伸烷基時，為 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$ ，於 R^4 為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 時，為碳數1以上且4以下之烴基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^1 及 R^2 分別較佳為氫原子。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^3 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， X^1 較佳為O(氧原子)。

就LPD之降低之觀點而言， R^4 較佳為碳數2或3之伸烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ ，更佳為碳數2之伸烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ ，進而較佳為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ ，而且，就不飽和單體之獲取性及單體之聚合性之觀點而言，較佳為碳數2之伸烷基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， Y^1 、 Y^2 分別較佳為碳數2或3之伸烷基，更佳為碳數2之伸烷基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^5 、 R^6 分別較佳為甲基或乙基，更佳為甲基。

於 R^4 為碳數1以上且4以下之伸烷基時， X^2 為 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$ ，就LPD之降低之觀點而言，較佳為 $-R^{18}COO^-$ 。於 R^4 為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 時， X^2 為碳數1以上且4以下之烴基，就LPD之降低之觀點而言，更佳為甲基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^{17} 之碳數較佳為1以上且3以下，更佳為2以上且3以下。就不飽和單體之獲取性之觀點、單體之聚合性之觀點及LPD之降低之觀點而言， R^{18} 之碳

數較佳為1以上且3以下，更佳為1以上且2以下。

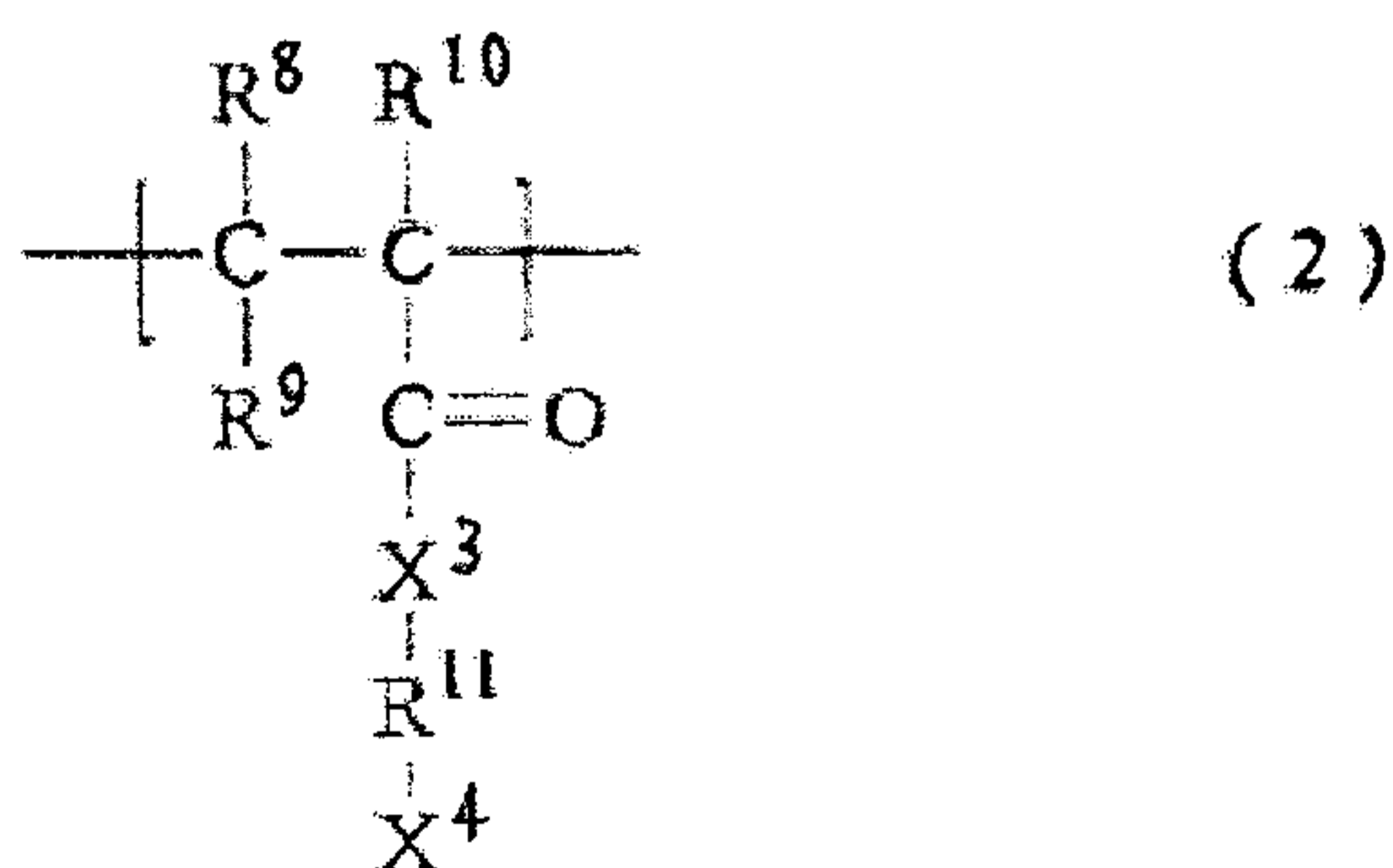
作為結構單元A，就LPD之降低之觀點而言，較佳為源自選自磺基甜菜鹼甲基丙烯酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元，更佳為源自選自甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元，進而較佳為源自甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼之結構單元，就不飽和單體之獲取性及單體之聚合性之觀點而言，較佳為源自選自磺基甜菜鹼甲基丙烯酸酯及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元。

(結構單元B)

就LPD之降低之觀點而言，水溶性高分子A可包含結構單元B，該結構單元B係選自具有疏水基之結構單元、具有陰離子基之結構單元、具有陽離子基之結構單元、及具有非離子基之結構單元中之任一至少1種結構單元，且與結構單元A不同。就提昇對晶圓之吸附性，降低LPD之觀點而言，作為結構單元B，較佳為選自具有疏水基之結構單元、具有陽離子基之結構單元、及具有非離子基之結構單元中之至少1種結構單元。

作為結構單元B，就LPD之降低之觀點而言，例如較佳為下述式(2)所表示之結構單元。

[化2]



其中，式(2)中，

$R^8 \sim R^{10}$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

X^3 ：表示O或 NR^{19}

R^{19} ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

R^{11} ：表示碳數1以上且22以下之伸烷基(其中，上述伸烷基之氫原子可經烴基取代)或 $-(AO)_m-$ (其中，AO為碳數2以上且4以下之伸烷氧基，m為平均加成莫耳數，為1以上且150以下)

X^4 ：表示氫原子、碳數1以上且4以下之烴基(其中，上述烴基之氫原子可經烴基取代)、烴基、 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 或 $NR^{15}R^{16}$

$R^{12} \sim R^{16}$ ：相同或不同，表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^8 及 R^9 分別較佳為氫原子。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^{10} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， X^3 較佳為O。

於 X^4 為氫原子時，就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^{11} 之伸烷基之碳數較佳為3以上，更佳為4以上，進而較佳為6以上，而且，較佳為18以下，更佳為12以下，就相同之觀點而言，m較佳為2以上且30以下。

於 X^4 為碳數1以上且4以下之烴基時，就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^{11} 較佳為 $-(AO)_m-$ ，上述m較佳為4以上且90以下。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言，

AO較佳為包含選自作為碳數2之伸烷氧基之伸乙氧基(EO)、及作為碳數3之伸烷氧基之伸丙氧基(PO)中之1種以上的伸烷氧基，更佳為包含EO。於 $-(AO)_m$ -包含碳數不同之2種以上之伸烷氧基之情形時，各種伸烷氧基之排列可為嵌段，亦可為無規，較佳為嵌段。

於 X^4 為羥基、 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 或 $NR^{15}R^{16}$ 時，就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， R^{11} 較佳為碳數1以上且22以下之伸烷基(其中，上述羥基之氫原子可經羥基取代)，就相同之觀點而言，上述伸烷基之碳數較佳為2以上，且較佳為3以下，而且，更佳為2。

就不飽和單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言， X^4 較佳為氫原子、甲基、羥基或 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ ，就相同之觀點而言， $R^{12} \sim R^{14}$ 分別較佳為甲基或乙基，更佳為甲基。

作為結構單元B，就不飽和就單體之獲取性、單體之聚合性及LPD之降低之觀點而言，較佳為源自選自甲基丙烯酸烷基酯等具有疏水基(疏水基之氫原子可經羥基取代)之不飽和單體、具有四級銨陽離子之甲基丙烯酸酯等具有陽離子基之不飽和單體、及具有伸乙氧基之甲基丙烯酸酯等具有非離子基之不飽和單體中之至少1種單體的結構單元，更佳為源自選自甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、甲基丙烯酸硬脂酯(SMA)、甲基丙烯酸醯氧基乙基二甲基乙基銨(MOEDS)、甲基丙烯酸2-羥基-3-(三甲基銨基)丙酯(THMPA)、甲基丙烯酸醯基乙基三甲基銨(MOETMA)、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(MPEGMA)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯(MPPGMA)、聚丙二醇甲基丙烯酸酯(PPGMA)及甲基丙烯酸羥基乙酯(HEMA)中之至少1種單體之結構單元，進而較佳為源自選自BMA、

MOEDS、LMA、THMPA、MOETMA、MPEGMA及HEMA中之至少1種單體之結構單元，進而更佳為源自選自LMA、THMPA、MOETMA及MPEGMA中之至少1種單體之結構單元。

(結構單元A與結構單元B之莫耳比)

就LPD之降低之觀點而言，水溶性高分子A中之結構單元A與結構單元B之莫耳比(結構單元A/結構單元B)較佳為10/90以上，更佳為20/80以上，進而較佳為30/70以上，就相同之觀點而言，較佳為98/2以下，更佳為95/5以下。

(結構單元A及結構單元B以外之結構單元)

水溶性高分子A可於無損本發明之效果之範圍內，含有結構單元A及結構單元B以外之結構單元。作為結構單元A及結構單元B以外之結構單元，較佳為源自苯乙烯等疏水性不飽和單體之結構單元。

水溶性高分子A中之結構單元A及結構單元B以外之結構單元之含量較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，進而較佳為0.1質量%以下，更進一步較佳為0.05質量%以下。水溶性高分子A中之結構單元A及結構單元B以外之結構單元之含量可為0質量%。

水溶性高分子A中之結構單元A與結構單元B之合計之含量較佳為99質量%以上，更佳為99.5質量%以上，進而較佳為99.9質量%以上，更進一步較佳為99.95質量%以上，可為100質量%。

(水溶性高分子A之重量平均分子量)

就LPD之降低之觀點而言，水溶性高分子A之重量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為3,000以上，進而較佳為5,000以上，而且，就相同之觀點而言，較佳為3,000,000以下，更佳為2,000,000以下，進而較佳為

1,000,000以下。再者，水溶性高分子A之重量平均分子量可藉由實施例中記載之方法進行測定。

(水溶性高分子A之含量)

就LPD之降低之觀點而言，清洗劑組合物中之水溶性高分子A之含量較佳為0.001質量%以上，更佳為0.015質量%以上，進而較佳為0.020質量%以上，進而更佳為0.025質量%以上，進而更佳為0.03質量%以上，而且，就相同之觀點而言，較佳為1.0質量%以下，更佳為0.7質量%以下，進而較佳為0.4質量%以下，進而更佳為0.1質量%以下，進而更佳為0.08質量%以下。

[水系介質]

作為本發明之清洗劑組合物中所包含之水系介質，可列舉離子交換水或超純水等水、或水與溶劑之混合介質等。作為上述溶劑，例如可列舉碳數2以上且4以下之多元醇，較佳為甘油或丙二醇。作為水系介質中之水，較佳為離子交換水或超純水，更佳為超純水。於水系介質為水與溶劑之混合介質之情形時，就經濟性之觀點而言，水相對於混合介質整體之比率較佳為90質量%以上，更佳為92質量%以上，進而較佳為95質量%以上。

本發明之清洗劑組合物中之水系介質之含量較佳為水溶性高分子A及下述任意成分的餘量。

[任意成分(助劑)]

於本發明之清洗劑組合物中，可於不會妨礙本發明之效果之範圍內，進而包含選自pH值調整劑、防腐劑、醇類、螯合劑、陰離子性界面活性劑及非離子性界面活性劑中之至少1種任意成分。

[pH值調整劑]

作為pH值調整劑，可列舉：鹼性化合物、酸性化合物、及該等之鹽等。作為上述酸性化合物之鹽，較佳為選自鹼金屬鹽、銨鹽及胺鹽中之至少1種，更佳為銨鹽。作為鹼性化合物採用鹽之形態之情形時之抗衡離子，較佳為選自氫氧化物離子、氯化物離子及碘化物離子中之至少1種，更佳為選自氫氧化物離子及氯化物離子中之至少1種。

(鹼性化合物)

作為鹼性化合物，例如可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氨、氫氧化銨、碳酸銨、碳酸氫銨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N-(β -胺基乙基)乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺、三異丙醇胺、乙二胺、六亞甲基二胺、哌啶·六水合物、無水哌啶、1-(2-胺基乙基)哌啶、N-甲基哌啶、二仲乙基三胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨。該等鹼性化合物可使用2種以上。作為鹼性化合物，就同時實現矽晶圓之霧度之降低及LPD之降低的觀點、清洗劑組合物之保存穩定性提昇之觀點而言，更佳為氨。

(酸性化合物)

作為酸性化合物，可列舉：硫酸、鹽酸、硝酸或磷酸等無機酸；乙酸、草酸、丁二酸、乙醇酸、蘋果酸、檸檬酸或苯甲酸等有機酸等。

[防腐劑]

作為防腐劑，可列舉：苯氧基乙醇、氯化苄烷銨、苄索氯銨、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、(5-氯-)2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮、過氧化氫或次氯酸鹽

等。

[醇類]

作為醇類，可列舉：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丙醇、2-甲基-2-丙醇、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、甘油等。本發明之清洗劑組合物中之醇類之含量較佳為0.01質量%~10質量%。

[螯合劑]

作為螯合劑，可列舉：1-羥基乙烷1,1-二膦酸、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸鈉、氨基三乙酸、氨基三乙酸鈉、氨基三乙酸銨、羥基乙基乙二胺三乙酸、羥基乙基乙二胺三乙酸鈉、三伸乙基四胺六乙酸、三伸乙基四胺六乙酸鈉等。本發明之清洗劑組合物中之螯合劑之含量較佳為0.01~10質量%。

[陰離子性界面活性劑]

作為陰離子性界面活性劑，例如可列舉：脂肪酸皂、烷基醚羧酸鹽等羧酸鹽；烷基苯磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽等磺酸鹽；高級醇硫酸酯鹽、烷基醚硫酸鹽等硫酸酯鹽；磷酸烷基酯等磷酸酯鹽等。

[非離子性界面活性劑]

作為非離子性界面活性劑，可列舉：聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧伸烷基(氫化)蓖麻油等聚乙二醇型；蔗糖脂肪酸酯、烷基糖苷等多元醇型；及脂肪酸烷醇醯胺等。

[清洗劑組合物]

就洗淨時間之縮短化及LPD之降低、清洗劑組合物之保存穩定性提

昇之觀點而言，本發明之清洗劑組合物於25°C下之pH值較佳為2以上，更佳為2.5以上，進而較佳為3以上，進而更佳為5以上，而且，就相同之觀點而言，較佳為12以下，更佳為11.5以下，進而較佳為11以下，進而更佳為10以下。pH值之調整可視需要適當添加pH值調整劑而進行。此處，25°C下之pH值可使用pH計(東亞電波工業股份有限公司，HM-30G)進行測定，為將電極浸漬於清洗劑組合物中後1分鐘後之數值。

上述所說明之各成分之含量為使用時之含量，本發明之清洗劑組合物可於無損其保存穩定性之範圍內，於濃縮之狀態下進行保存及供給。於此情形時，就可進一步降低製造及輸送成本之方面而言較佳。濃縮液只要視需要藉由上述水系介質適當進行稀釋而使用即可。作為濃縮倍率，只要可確保稀釋後之研磨時之濃度，則並無特別限定，就可進一步降低製造及輸送成本之觀點而言，較佳為2倍以上，更佳為10倍以上，進而較佳為20倍以上，進而更佳為30倍以上。

於本發明之清洗劑組合物為上述濃縮液之情形時，就降低製造及輸送成本之觀點而言，濃縮液中之水溶性高分子A之含量較佳為0.02質量%以上，更佳為0.1質量%以上，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1.0質量%以上，進而更佳為1.5質量%以上，而且，就保存穩定性提昇之觀點而言，較佳為20質量%以下，更佳為15質量%以下，進而較佳為10質量%以下，進而更佳為7.0質量%以下。

於本發明之清洗劑組合物為上述濃縮液之情形時，上述濃縮液於25°C下之pH值較佳為1.5以上，更佳為1.7以上，進而較佳為2.0以上，而且，較佳為12.5以下，更佳為12.0以下，進而較佳為11.5以下。

[清洗劑組合物之製造方法]

本發明之清洗劑組合物例如可藉由包括利用公知之方法調配水溶性高分子A、水系介質及視需要之任意成分之步驟的製造方法而製造。於本案中，「調配」包括將水溶性高分子A及視需要之任意成分同時或依序與水系介質進行混合之操作。各成分之混合順序並無限制。

上述調配例如可使用均質混合機、均質機、超音波分散機及濕式球磨機等混合器進行。本實施形態之清洗劑組合物之製造方法中之各成分的調配量可與上述清洗劑組合物之各成分之含量相同。

[半導體基板之製造方法]

本發明之清洗劑組合物係用於去除使用包含研磨粒及水溶性高分子之研磨液組合物進行研磨後之矽晶圓之表面所殘留的殘渣。本發明之半導體基板之製造方法之一例包括：研磨步驟，其係使用包含研磨粒之研磨液組合物，研磨被研磨矽晶圓(亦稱為「被研磨基板」)；清洗步驟，其係使用本發明之清洗劑組合物對研磨後矽晶圓進行清洗處理；及洗淨步驟，其將經上述清洗步驟清洗之矽晶圓(亦稱為「清洗後矽晶圓」)洗淨。

上述研磨步驟具有：磨削(粗研磨)步驟，其係將藉由將矽單晶錠切割為薄圓板狀所獲得之矽晶圓平面化；及精研磨步驟，其係於對經磨削之矽晶圓進行蝕刻後，將矽晶圓表面鏡面化。

於上述研磨步驟中，例如於被研磨矽晶圓與研磨墊之間供給研磨液組合物，於被研磨矽晶圓與研磨墊接觸之狀態下，使研磨墊相對於被研磨矽晶圓相對運動。研磨墊之轉數、被研磨基板之轉數、設定於具備研磨墊之研磨裝置之研磨負載、研磨液組合物之供給速度、研磨時間等研磨條件可與自先前以來公知之研磨條件相同。

作為研磨步驟中所使用之研磨劑組合物，例如，就提昇研磨速度，

降低矽晶圓之霧度之觀點而言，較佳為包含二氧化矽粒子作為研磨粒，且包含水溶性高分子。作為上述水溶性高分子，可較佳地列舉：多糖類、丙烯酸胺系聚合物及聚乙烯醇(PVA)。作為上述多糖類，較佳為羥乙基纖維素(HEC)。作為上述丙烯酸胺系聚合物，較佳為聚(羥基)烷基丙烯酸胺，更佳為聚羥基乙基丙烯酸胺。

於上述清洗步驟中，例如於研磨後矽晶圓與研磨墊之間供給清洗劑組合物，於研磨後矽晶圓與研磨墊接觸之狀態下，使研磨墊相對於研磨後矽晶圓相對運動。清洗步驟中之清洗處理可使用研磨步驟中所使用之研磨裝置進行。研磨墊之轉數、研磨後矽晶圓之轉數、設定於具備研磨墊之研磨裝置之負載、清洗劑組合物之供給速度等可與研磨步驟中之對應之條件相同，亦可不同。就抑制研磨粒之附著之觀點而言，清洗時間較佳為1秒以上，更佳為3秒以上，就生產性提昇之觀點而言，較佳為60秒以下，更佳為30秒以下。此處，清洗時間意指供給清洗劑組合物之時間。

上述清洗步驟可於使用本發明之清洗劑組合物進行之清洗處理之前，包含使用水作為清洗液之水清洗處理。

上述清洗步驟中所使用之研磨墊可與研磨步驟中所使用之研磨墊相同，亦可為不織布類型、麂皮類型等任一種類者。又，研磨步驟中所使用之研磨墊可不更換，直接用於清洗步驟，於此情形時，可於研磨墊中包含若干研磨液組合物之研磨粒。上述清洗步驟亦可於上述研磨步驟後，即刻對安裝於研磨裝置之狀態之矽晶圓進行。

上述清洗步驟中所使用之清洗劑組合物之溫度較佳為5~60℃。

清洗步驟較佳為至少於精研磨步驟後進行，亦可於粗研磨步驟及精研磨步驟之各步驟後分別進行。

於上述洗淨步驟中，例如將清洗後矽晶圓浸漬於洗淨劑中，或者將洗淨劑射出至清洗後矽晶圓之應洗淨之面。作為洗淨劑，只要使用自先前以來公知之洗淨劑即可，例如可列舉：包含臭氧之水溶液、包含氟化氫銨之水溶液等。洗淨時間只要根據洗淨方法進行設定即可。

[清洗方法]

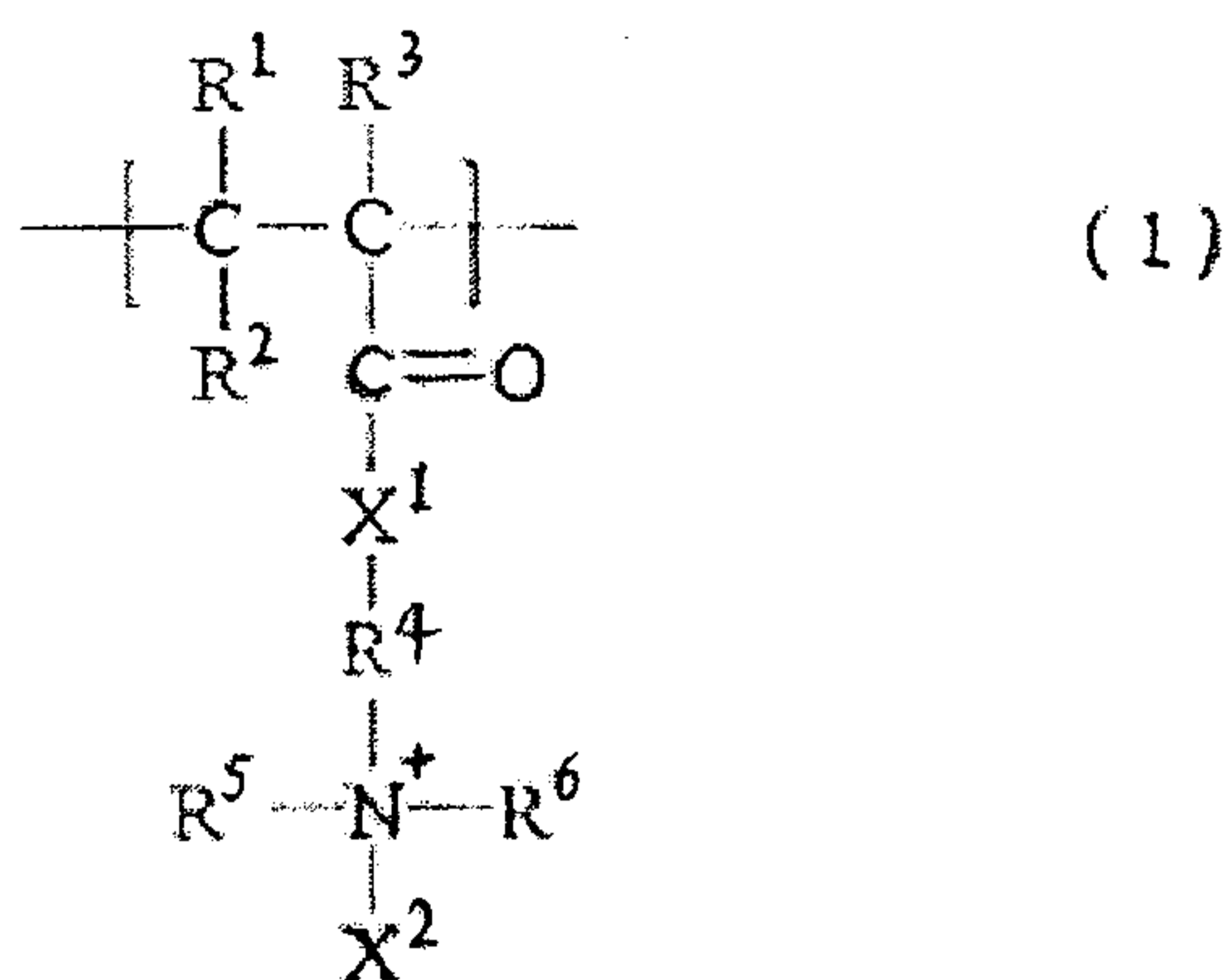
本發明之矽晶圓之清洗方法(以下，亦稱為「本發明之清洗方法」)包括使用本發明之清洗劑組合物，對研磨後矽晶圓進行清洗處理之清洗步驟。本發明之清洗方法中之清洗步驟可以與上述本發明之半導體基板之製造方法中之清洗步驟相同的方式進行。於本發明之清洗方法中，於清洗步驟中使用本發明之清洗劑組合物，故而可明顯降低研磨粒於研磨後矽晶圓上之殘留量，因此可實現LPD之降低。

本發明進而關於以下之組合物、製造方法等。

[1]一種矽晶圓用清洗劑組合物，其含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元A之水溶性高分子A、及水系介質。

[2]如上述[1]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A較佳為包含下述式(1)所表示之具有甜菜鹼結構之結構單元：

[化3]



上述式(1)中，

$R^1 \sim R^3$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

R^4 ：表示碳數1以上且4以下之伸烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$

Y^1 、 Y^2 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基

R^5 、 R^6 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之烴基

X^1 ：表示O或 NR^7

R^7 ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

X^2 ：表示碳數1以上且4以下之烴基、 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$

R^{17} 、 R^{18} ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基；

其中，關於 X^2 ，於 R^4 為碳數1以上且4以下之伸烷基時，為 $-R^{17}SO_3^-$ 或 $-R^{18}COO^-$ ，於 R^4 為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 時，為碳數1以上且4以下之烴基。

[3]如上述[2]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^1 及 R^2 較佳為氫原子。

[4]如上述[2]或[3]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^3 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

[5]如上述[2]至[4]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 X^1 較佳為O。

[6]如上述[2]至[5]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^4 較佳為碳數2或3之伸烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ ，更佳為碳數2之伸烷基或 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ ，進而較佳為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 。

[7]如上述[2]至[6]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 Y^1 、 Y^2 較佳為碳數2或3之伸烷基，更佳為碳數2之伸烷基。

[8]如上述[2]至[5]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^4 較佳為碳數2之伸烷基。

[9]如上述[2]至[8]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^5 、 R^6 分別較佳為甲基或乙基，更佳為甲基。

[10]如上述[2]至[9]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中關於 X^2 ，於 R^4 為碳數1以上且4以下之伸烷基時，較佳為 $-R^{18}COO^-$ ，於 R^4 為 $-Y^1-OPO_3^- - Y^2-$ 時，較佳為甲基。

[11]如上述[2]至[10]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^{17} 之碳數較佳為1以上且3以下，更佳為2以上且3以下。

[12]如上述[2]至[11]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^{18} 之碳數較佳為1以上且3以下，更佳為1以上且2以下。

[13]如上述[1]至[12]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述具有甜菜鹼結構之結構單元A較佳為源自選自磺基甜菜鹼甲基丙烯酸酯、甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元，更佳為源自選自甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元，進而較佳為源自甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼之結構單元。

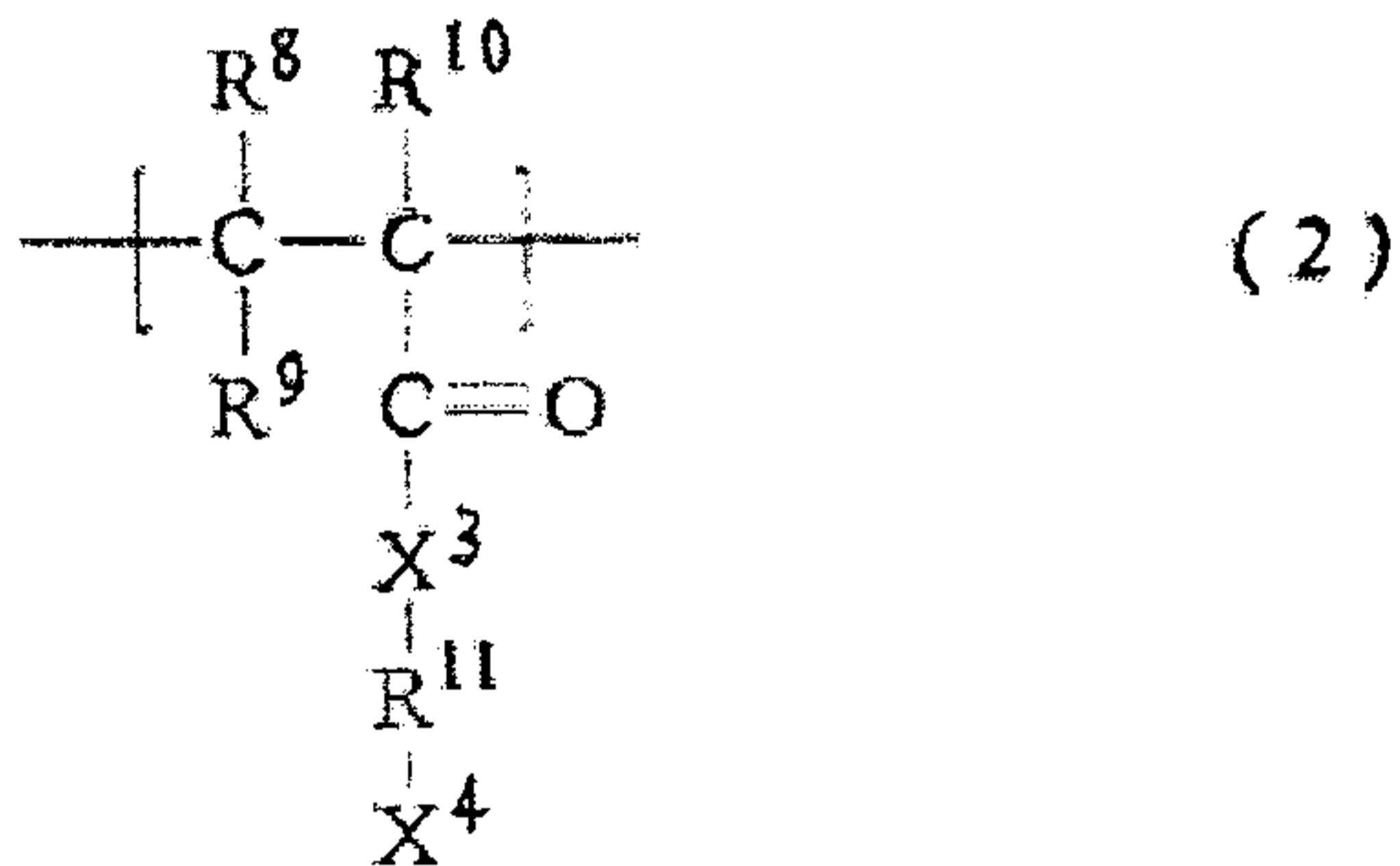
[14]如上述[1]至[12]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述具有甜菜鹼結構之結構單元A較佳為源自選自磺基甜菜鹼甲基丙烯酸酯及羧基甜菜鹼甲基丙烯酸酯中之至少1種單體之結構單元。

[15]如上述[1]至[14]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A包含如下結構單元作為結構單元B，該結構單元較佳為選自具有疏水基之結構單元、具有陰離子基之結構單元、具有陽離子基之結構單元、及具有非離子基之結構單元中之任一至少1種結構單元，且與結構單元A不同，更佳為選自具有疏水基之結構單元、具有陽離子基之

結構單元、及具有非離子基之結構單元中之至少1種結構單元。

[16]如上述[1]至[15]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A較佳為進而包含下述式(2)所表示之結構單元作為結構單元B：

[化4]



其中，式(2)中，

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

X^3 ：表示O或 NR^{19}

R^{19} ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

R^{11} ：表示碳數1以上且22以下之伸烷基(其中，上述伸烷基之氫原子可經烴基取代)或 $-(\text{AO})_m-$ (其中，AO為碳數2以上且4以下之伸烷氧基，m為平均加成莫耳數，為1以上且150以下)

X^4 ：表示氫原子、碳數1以上且4以下之烴基(其中，上述烴基之氫原子可經烴基取代)、烴基、 $\text{N}^+\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ 或 $\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$

$\text{R}^{12} \sim \text{R}^{16}$ ：相同或不同，表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基。

[17]如上述[16]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^8 及 R^9 分別較佳為氫原子。

[18]如上述[16]或[17]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 R^{10} 較佳為氫原子或甲基，更佳為甲基。

[19]如上述[16]至[18]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 X^3 較佳為O。

[20]如上述[16]至[19]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中AO較佳為包含選自伸乙氧基(EO)及伸丙氧基(PO)中之1種以上之伸烷氧基，更佳為包含EO。

[21]如上述[16]至[20]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中於 X^4 為氫原子時， R^{11} 之伸烷基之碳數較佳為3以上，更佳為4以上，進而較佳為6以上，而且，較佳為18以下，更佳為12以下。

[22]如上述[16]至[20]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中m較佳為2以上且30以下。

[23]如上述[16]至[22]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 X^4 較佳為氫原子、甲基、羥基或 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 。

[24]如上述[23]記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中 $R^{12} \sim R^{14}$ 較佳為甲基或乙基，更佳為甲基。

[25]如上述[16]至[24]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中於 X^4 為碳數1以上且4以下之烴基時， R^{11} 較佳為 $-(AO)_m-$ ，m較佳為4以上且90以下。

[26]如上述[16]至[24]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中於 X^4 為羥基、 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 或 $NR^{15}R^{16}$ 時， R^{11} 較佳為碳數1以上且22以下之伸烷基(其中，上述烴基之氫原子可經羥基取代)，更佳為碳數2以上且3以下之伸烷基(其中，上述烴基之氫原子可經羥基取代)，進而較佳為碳數2之伸烷基(其中，上述烴基之氫原子可經羥基取代)。

[27]如上述[16]至[26]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中

結構單元B較佳為源自選自甲基丙烯酸烷基酯等具有疏水基(疏水基之氫原子可經羥基取代)之不飽和單體、具有四級銨陽離子之甲基丙烯酸酯等具有陽離子基之不飽和單體、及具有伸乙氧基之甲基丙烯酸酯等具有非離子基之不飽和單體中之至少1種單體的結構單元，更佳為源自選自甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、甲基丙烯酸硬脂酯(SMA)、甲基丙烯酸醯氧基乙基二甲基乙基銨(MOEDS)、甲基丙烯酸2-羥基-3-(三甲基銨基)丙酯(THMPA)、甲基丙烯酸醯基乙基三甲基銨(MOETMA)、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(MPEGMA)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯(MPPGMA)、聚丙二醇甲基丙烯酸酯(PPGMA)及甲基丙烯酸羥基乙酯(HEMA)中之至少1種單體之結構單元，進而較佳為源自選自BMA、MOEDS、LMA、THMPA、MOETMA、MPEGMA及HEMA中之至少1種單體之結構單元，進而更佳為源自選自LMA、THMPA、MOETMA及MPEGMA中之至少1種單體之結構單元。

[28]如上述[16]至[27]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A中之結構單元A與結構單元B之莫耳比(結構單元A/結構單元B)較佳為10/90以上，更佳為20/80以上，進而較佳為30/70以上，而且，較佳為98/2以下，更佳為95/5以下。

[29]如上述[1]至[28]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中水溶性高分子A之重量平均分子量較佳為1,000以上，更佳為3,000以上，進而較佳為5,000以上，而且，較佳為3,000,000以下，更佳為2,000,000以下，進而較佳為1,000,000以下。

[30]如上述[1]至[29]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中

矽晶圓用清洗劑組合物中之水溶性高分子A之含量較佳為0.001質量%以上，更佳為0.015質量%以上，進而較佳為0.020質量%以上，進而更佳為0.025質量%以上，進而更佳為0.03質量%以上，而且，較佳為1.0質量%以下，更佳為0.7質量%以下，進而較佳為0.4質量%以下，進而更佳為0.1質量%以下，進而更佳為0.08質量%以下。

[31]如上述[1]至[30]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述矽晶圓用清洗劑組合物於25°C下之pH值較佳為2以上，更佳為2.5以上，進而較佳為3以上，進而更佳為5以上，而且，較佳為12以下，更佳為11.5以下，進而較佳為11以下，進而更佳為10以下。

[32]一種矽晶圓之清洗方法，其包括使用如上述[1]至[31]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓之步驟。

[33]一種半導體基板之製造方法，其包括使用如上述[1]至[31]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓之步驟。

[34]一種半導體基板之製造方法，其包括：研磨步驟，其係使用包含研磨粒及水溶性高分子之研磨液組合物研磨被研磨矽晶圓；

清洗步驟，其係使用如上述[1]至[31]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓；及

洗淨步驟，其洗淨經清洗之矽晶圓。

[35]如上述[34]記載之半導體基板之製造方法，其中上述研磨步驟較佳為將藉由將矽單晶錠切割為薄圓板狀所獲得之矽晶圓平面化之粗研磨步驟、或於對經磨削之矽晶圓進行蝕刻後，將矽晶圓表面鏡面化之精研磨步驟，更佳為上述精研磨步驟。

[36]一種如上述[1]至[31]中任一項記載之矽晶圓用清洗劑組合物之

用途，其係用於包含矽單晶之半導體基板之製造。

[實施例]

1.各種參數之測定方法

[水溶性高分子之聚合平均分子量之測定1]

清洗劑組合物之製備中所使用之水溶性高分子(A1、A2以外)之重量平均分子量係基於在下述條件下應用凝膠滲透層析(GPC)法所獲得之層析圖中的峰值算出。

裝置：HLC-8320 GPC(東曹股份有限公司，檢測器一體型)

管柱：將2根TSKgel α -M(東曹股份有限公司製造)串聯連接

溶離液：0.15 mol之 Na_2SO_4 /1% CH_3COOH /水

流量：1.0 mL/min

管柱溫度：40°C

檢測器：RI檢測器

標準物質：支鏈澱粉

[水溶性高分子之聚合平均分子量之測定2]

水溶性高分子A1、A2之重量平均分子量係進行藉由SLS(static light scattering，靜態光散射法)之分子量測定。重量平均分子量(Mw)係藉由使用光散射光度計「DLS-7000」(大塚電子股份有限公司製造)，於下述條件下測定靜態光散射，製作Zimm-plot而算出。又，分子量之算出所需之折射率增量係使用示差折射儀「DRM3000」(大塚電子股份有限公司製造)進行測定。

波長：632.8 nm(氦氖雷射)

散射角：自30°至150°每10°進行測定。

平均溫度：25°

溶劑：三氟乙醇

2.清洗劑組合物之製備

將水溶性高分子A或其比較對象物、離子交換水攪拌混合，視需要使用鹽酸水溶液或28質量%氨水(岸田化學股份有限公司之特級試劑)，將25°C下之pH值調整為7.0，獲得實施例及比較例之清洗劑組合物(均為濃縮液)。但是，實施例13係以pH值成為4.0之方式進行製備，實施例14係以pH值成為10.0之方式進行製備，比較例5係以氨濃度成為5 ppm之方式進行製備。除水溶性高分子A或其比較對象物、鹽酸及氨以外之餘量為離子交換水。再者，下述表2中之各成分之含量係將濃縮液稀釋至20倍所獲得之清洗劑組合物的值。

實施例1~17之清洗劑組合物之製備中所使用之水溶性高分子A的詳細內容如下所述。再者，於表1及以下，為方便起見，水溶性高分子A之結構單元A及結構單元B係以源自下述化合物之結構單元之形式表示。

- SBMA：N,N-二甲基-N-(3-磺酸基丙基)-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-銜
- MOEDS：甲基丙烯醯氧基乙基二甲基乙基銜
- BMA：甲基丙烯酸丁酯
- MPC：2-甲基丙烯醯氧基乙基磷酸膽鹼
- LMA：甲基丙烯酸月桂酯
- THMPA：甲基丙烯酸2-羥基-3-(三甲基銜基)丙酯
- CBMA：甲基丙烯醯基乙基甜菜鹼
- MOETMA：甲基丙烯醯基乙基三甲基銜

- MPEGMA：甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯
- HEMA：甲基丙烯酸羥基乙酯

源自上述化合物之結構單元之詳細內容如下述表1所記載。

[表1]

結構單元	式(1)中之結構	式(2)中之結構
SBMA	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3, R^4=C_2H_4,$ $R^5=R^6=CH_3, X^1=O, X^2=-R^{17}SO_3^-, R^{17}=C_3H_6$	-
BMA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=C_4H_8, X^4=H$
MOEDS	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=C_2H_4, X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14},$ $R^{12}=R^{13}=CH_3, R^{14}=C_2H_5$
MPC	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3,$ $R^4=-Y^1-OPO_3^-Y^2-, Y^1=Y^2=C_2H_4,$ $R^5=R^6=CH_3, X^1=O, X^2=CH_3$	-
LMA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=C_{12}H_{24}, X^4=H$
THMPA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=CH_2CH(OH)CH_2$ $X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14},$ $R^{12}=R^{13}=R^{14}=CH_3$
CBMA	$R^1=R^2=H, R^3=CH_3, R^4=C_2H_4,$ $R^5=R^6=CH_3, X^1=O, X^2=-R^{18}COO^-, R^{18}=CH_2$	-
MOETMA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=C_2H_4,$ $X^4=N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ $R^{12}=R^{13}=R^{14}=CH_3$
MPEGMA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=-(EO)_m-,$ $X^4=CH_3$
HEMA	-	$R^8=R^9=H, R^{10}=CH_3, X^3=O$ $R^{11}=C_2H_4,$ $X^4=OH$

[水溶性高分子A1之製造]

(步驟1)

於內體積500 mL之四口燒瓶中放入乙醇53.23 g，升溫至78°C而進行回流。於其中分別歷時2小時滴下將甲基丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯

150.00 g、乙醇16.60 g進行混合而成之溶液、及將2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)0.92 g、乙醇10.00 g進行混合而成之溶液並進行聚合。於熟成4小時後進行冷卻，獲得聚合物溶液。

(步驟2)

於內體積1000 mL之四口燒瓶中放入所獲得之聚合物溶液75.76 g、碳酸氫鈉3.47 g、水150.00 g並升溫至50°C。於其中歷時1小時滴下1,3-丙烷磺內酯42.73 g而進行反應。於熟成3小時後，以90°C/20 kPa減壓加熱2小時，藉此將乙醇蒸餾去除，獲得含有水溶性高分子A1(SBMA聚合物)之聚合物水溶液。水溶性高分子A1之重量平均分子量為40,000。

[水溶性高分子A2之製造]

(步驟1)

於圓底燒瓶中放入攪拌棒、BMA(和光純藥工業股份有限公司製造)2.00 g、甲基丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯19.90 g、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)0.14 g、甲基乙基酮(和光純藥工業股份有限公司製造)21.90 g，進行30分鐘氮氣通入。其後，於67°C下進行8小時反應，一面將溶液暴露於空氣一面進行冰浴冷卻後，藉由乾燥而獲得聚合物固體。

(步驟2)

於圓底燒瓶中放入所獲得之聚合物固體6.00 g、2,2,2-三氟乙醇(Sigma-Aldrich製造)24.00 g、1,3-丙烷磺內酯4.71 g，使聚合物溶解。於50°C下進行5小時反應，藉由乾燥而獲得水溶性高分子A2(SBMA與BMA之無規共聚物，固體)。水溶性高分子A2中之結構單元之莫耳比(SBMA/BMA)為90/10，水溶性高分子A2之重量平均分子量為140,000。

[水溶性高分子A3之製造]

(步驟1)

於內體積1000 mL之四口燒瓶中放入乙醇(和光純藥工業股份有限公司製造)126.30 g，升溫至78°C而進行回流。於其中分別歷時2小時滴下將甲基丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯(和光純藥工業股份有限公司製造)181.12 g、甲基丙烯酸2-(二甲基胺基)乙酯二乙基硫酸鹽(花王股份有限公司製造/90%水溶液)23.60 g、乙醇53.20 g進行混合而成之溶液、及將2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(和光純藥工業股份有限公司製造)5.83 g、乙醇10.00 g進行混合而成之溶液。於熟成4小時後進行冷卻，獲得聚合物溶液。

(步驟2)

於內體積1000 mL之四口燒瓶中添加所獲得之聚合物溶液94.70 g、碳酸氫鈉(和光純藥工業股份有限公司製造)3.15 g、水150.00 g，升溫至50°C。於其中歷時1小時滴下1,3-丙烷磺內酯(東京化成股份有限公司製造)38.70 g而進行反應。於熟成3小時後，以90°C/20 kPa減壓加熱2小時，藉此將乙醇蒸餾去除，獲得含有水溶性高分子A3(SBMA與MOEDES之共聚物)之水溶液。水溶性高分子A3中之結構單元之莫耳比(SBMA/MOEDES)為95/5，水溶性高分子A3之重量平均分子量為63,000。

[水溶性高分子A4]

作為水溶性高分子A4，使用MPC與BMA之共聚物(商品名Lipidure-PMB，日油股份有限公司)。水溶性高分子A4中之結構單元之莫耳比(MPC/BMA)為80/20，水溶性高分子A4之重量平均分子量為600,000。

[水溶性高分子A5]

於內體積300 mL之四口燒瓶中放入乙醇15.0 g，升溫至70°C。於其

中分別歷時2小時滴下將MPC(東京化成工業股份有限公司製造)5.0 g、BMA(和光純藥工業股份有限公司製造)2.4 g、乙醇10.0 g進行混合而成之溶液、及將2,2'-偶氮二(異丁腈)(和光純藥工業股份有限公司製造)0.035 g、乙醇5.0 g進行混合而成之溶液並進行聚合。於熟成6小時後將溶劑減壓蒸餾去除並置換為水，藉此獲得含有共聚物A5之聚合物水溶液。水溶性高分子A5中之結構單元之莫耳比(MPC/BMA)為50/50，水溶性高分子A5之重量平均分子量為120,000。

[水溶性高分子A6]

於內體積300 mL之四口燒瓶中放入乙醇10.0 g，升溫至70°C。於其中分別歷時2小時滴下將MPC(東京化成工業股份有限公司製造)5.0 g、LMA(和光純藥工業股份有限公司製造)1.1 g、乙醇10.0 g進行混合而成之溶液、及將2,2'-偶氮二(異丁腈)(和光純藥工業股份有限公司製造)0.021 g、乙醇4.4 g進行混合而成之溶液並進行聚合。於熟成6小時後將溶劑減壓蒸餾去除並置換為水，藉此獲得含有水溶性高分子A6(MPC與LMA之共聚物)之聚合物水溶液。水溶性高分子A6中之結構單元之莫耳比(MPC/LMA)為80/20，水溶性高分子A6之重量平均分子量為100,000。

[水溶性高分子A7]

作為水溶性高分子A7，使用MPC與THMPA之共聚物(商品名Lipidure-C，日油股份有限公司)。

[水溶性高分子A8]

作為水溶性高分子A8，使用CBMA之聚合物(商品名Plas-size L-402W，互應化學工業股份有限公司)。

[水溶性高分子A9]

作為水溶性高分子A9，使用CBMA、MOETMA及MPEGMA之共聚物(商品名Plas-size L-440W，互應化學工業股份有限公司)。

[水溶性高分子A10]

作為水溶性高分子A10，使用CBMA、MOETMA及HEMA之共聚物(商品名Plas-size L-450W，互應化學工業股份有限公司)。

比較例1～8之清洗劑組合物之製備中所使用之水溶性高分子A之比較對象物的詳細內容如下所述。

A51：聚(N-異丙基丙烯醯胺)(Mn 20,000～40,000)：ALDRICH公司製造

A52：SE-400(HEC，Mw 250,000)：Daicel公司製造

A53：PVA-117(Mw 75,000)：可樂麗公司製造

A54：聚環氧乙烷(Mw 200,000)：Polysciences公司製造

A55：正癸基五氧乙烯：Bachem AG公司製造

A56：2-(三甲基銨基)乙酸酯：和光純藥工業股份有限公司製造

A57：聚(丙烯醯胺/丙烯酸)：Polysciences公司製造

A58：CBMA單體：大阪有機化學工業公司製造

3.清洗方法

於即將開始進行清洗處理之前，藉由過濾器(Advantech股份有限公司製造之小型濾筒「MCP-LX-C10S」)對藉由離子交換水將清洗劑組合物(濃縮液)稀釋至20倍所獲得之清洗劑組合物進行過濾，於下述清洗條件下對下述矽晶圓(直徑200 mm之矽單面鏡面晶圓(傳導型：P，結晶方位：100，電阻率 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未達 $100 \Omega \cdot \text{cm}$)進行清洗處理。於該清洗處理之前，對矽晶圓使用市售之研磨劑組合物預先實施粗研磨。結束粗研

磨並供於精研磨之矽晶圓之霧度為2.680(ppm)。霧度係使用KLA Tencor公司製造之「Surfscan SP1-DLS」所測得之於斜入射寬場式暗視野通道(DWO)下之值。其後，於下述條件下進行精研磨，其後，即刻使用各清洗劑組合物，於下述條件下進行清洗處理。

[精研磨中所使用之研磨劑組合物]

精研磨中所使用之研磨劑組合物係將SE-400(Daicel股份有限公司製造，HEC，分子量25萬)、PEG6000(和光純藥工業股份有限公司，和光一級)、氨水(岸田化學股份有限公司，特級試劑)、PL-3(扶桑化學工業股份有限公司製造)、離子交換水攪拌混合而獲得濃縮液，其後，於即將使用濃縮液之前，藉由離子交換水稀釋至40倍而獲得。精研磨中所使用之研磨劑組合物之組成如下所述。

二氧化矽粒子(PL-3)：0.17質量%

HEC(SE-400)：0.01質量%

氨：0.01質量%

PEG(重量平均分子量6000)；0.0008質量%

[精研磨條件]

研磨機：岡本工作製造之單面8英吋研磨機「GRIND-X SPP600s」

研磨墊：Toray Coatex公司製造之麂皮研磨墊(Asker硬度：64，厚度：1.37 mm，絨毛長度：450 μm，開口直徑：60 μm)

矽晶圓研磨壓力：100 g/cm²

壓盤旋轉速度：60 rpm

研磨時間：5分鐘

研磨劑組合物之供給速度：150 g/分鐘

研磨劑組合物之溫度：23℃

載體旋轉速度：60 rpm

[清洗條件]

研磨機：岡本工作製造之單面8英吋研磨機「GRIND-X SPP600s」

研磨墊：Toray Coatex公司製造之麂皮研磨墊(Asker硬度：64，厚度：1.37 mm，絨毛長度：450 μm，開口直徑：60 μm)

矽晶圓清洗壓力：60 g/cm²

壓盤旋轉速度：30 rpm

清洗時間：10秒

清洗劑組合物之供給速度：1000 mL/分鐘

清洗劑組合物之溫度：23℃

載體旋轉速度：30 rpm

4.洗淨方法

於清洗處理後，對矽晶圓如下所述般進行臭氧洗淨及稀氫氟酸洗淨。於臭氧洗淨中，將包含20 ppm之臭氧之水溶液自噴嘴以流速1 L/min向以600 rpm旋轉之矽晶圓之中央噴射3分鐘。此時，臭氧水之溫度設為常溫。其次，進行稀氫氟酸洗淨。於稀氫氟酸洗淨中，將包含0.5質量%之氟化氫銨(特級：Nacalai Tesque股份有限公司)之水溶液自噴嘴以流速1 L/min向以600 rpm旋轉之矽晶圓之中央噴射5秒。將上述臭氧洗淨與稀氫氟酸洗淨設為1組而進行共計2組，最後進行旋轉乾燥。於旋轉乾燥中，以1500 rpm使矽晶圓旋轉。

5.矽晶圓之LPD之評價

於洗淨後之矽晶圓表面之LPD之評價中，使用表面粗糙度測定裝置

「Surfscan SP1-DLS」(KLA Tencor公司製造)，測定矽晶圓表面上之粒徑為45 nm以上之微粒數，藉此進行評價。LPD之評價結果顯示數值越小則表面缺陷越少。LPD之測定係分別對2片矽晶圓進行，並分別將平均值示於表2。

[表2]

表2		水溶性高分子及其比較對象物					LPD (個)
		結構單元A	結構單元B	聚合物結構	濃度 (質量%)		
實施例	1	A1	SBMA	-	甜菜鹼	0.05	148
	2	A2	SBMA	BMA	甜菜鹼/疏水基	0.05	87
	3	A3	SBMA	MOEDES	甜菜鹼/陽離子	0.05	105
	4	A4	MPC	BMA	甜菜鹼/疏水基	0.05	56
	5	A5	MPC	BMA		0.05	58
	6	A6	MPC	LMA		0.05	49
	7	A7	MPC	THMPA	甜菜鹼/陽離子	0.001	142
	8					0.01	59
	9					0.05	44
	10					0.1	49
	11					0.5	81
	12					1.0	120
	13					0.05	53
	14	0.05	45				
	15	A8	CBMA		甜菜鹼	0.05	108
	16	A9	CBMA	MOETMA/MPEGMA	甜菜鹼/陽離子/EO(非離子)	0.05	49
	17	A10	CBMA	MOETMA/HEMA	甜菜鹼/陽離子/羥基(非離子)	0.05	71
比較例	1	A51		pNIPAM	-	0.018	253
	2	A52		HEC	-	0.0125	229
	3	A53		PVA	-	0.0125	246
	4	A54		PEG	-	0.0125	4520
	5	A52+A55		HEC(25萬)+POE(5) 癸基醚	-	0.01+ 0.00013	191
	6	A56		2-(三甲基銨基)乙酸酯	-	0.1	2574
	7	A57		PAM/PAA	-	0.05	2215
	8	A58		CBMA單體	-	0.05	3168

如表2所示，於使用實施例1~17之清洗劑組合物之情形時，與使用比較例1~8之清洗劑組合物之情形相比，LPD之數量明顯較少。

[產業上之可利用性]

使用本發明之清洗劑組合物由於不僅可實現LPD之數量之降低，亦

可實現矽晶圓之洗淨時間之縮短化，故而於半導體基板之製造中，有助於生產性之提昇及成本降低，較為有用。

【發明申請專利範圍】

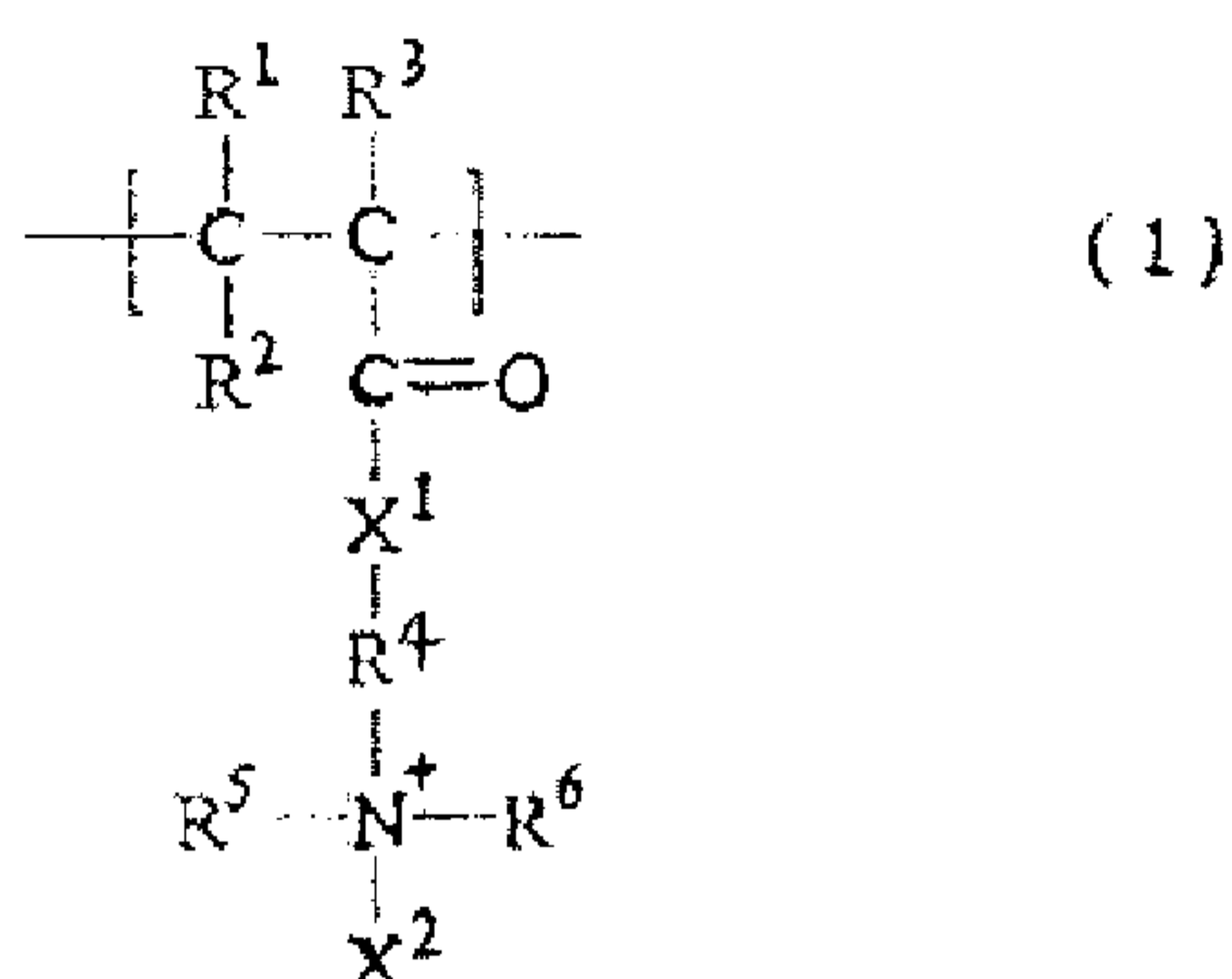
【第1項】

一種矽晶圓用清洗劑組合物，其含有包含具有甜菜鹼結構之結構單元A之水溶性高分子A、及水系介質。

【第2項】

如請求項1之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A包含下述式(1)所表示之具有甜菜鹼結構之結構單元：

[化1]



上述式(1)中，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

R^4 ：表示碳數1以上且4以下之伸烷基或 $-\text{Y}^1\text{-OPO}_3^--\text{Y}^2-$

Y^1 、 Y^2 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基

R^5 、 R^6 ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之烴基

X^1 ：表示O或 NR^7

R^7 ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

X^2 ：表示碳數1以上且4以下之烴基、 $-\text{R}^{17}\text{SO}_3^-$ 或 $-\text{R}^{18}\text{COO}^-$

R^{17} 、 R^{18} ：相同或不同，表示碳數1以上且4以下之伸烷基；

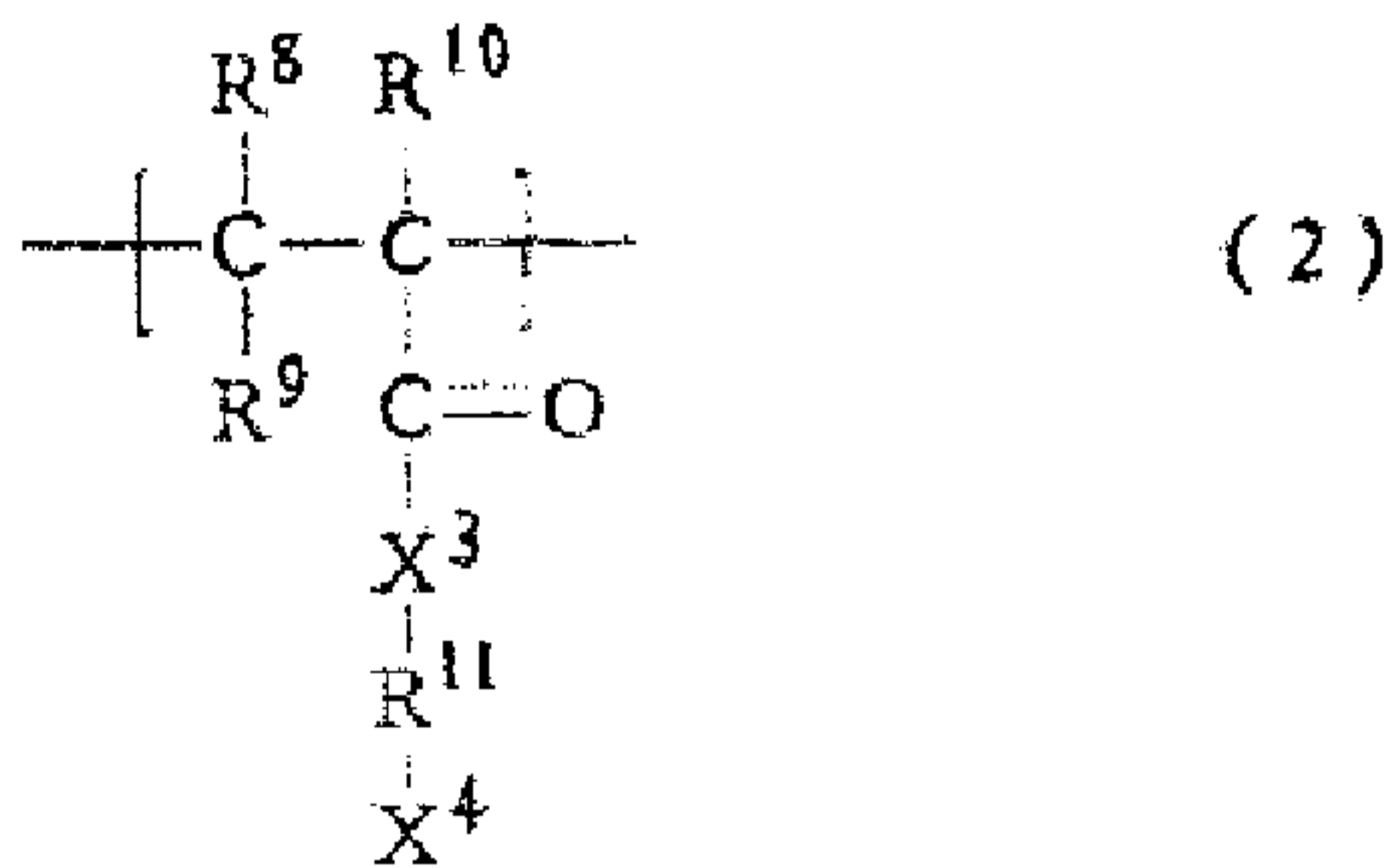
其中，關於 X^2 ，於 R^4 為碳數1以上且4以下之伸烷基時，為 $-\text{R}^{17}\text{SO}_3^-$

或 $-R^{18}COO^-$ ，於 R^4 為 $-Y^1-OPO_3^-Y^2-$ 時，為碳數1以上且4以下之烴基。

【第3項】

如請求項2之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A進而包含下述式(2)所表示之結構單元B：

[化2]



其中，式(2)中，

$R^8 \sim R^{10}$ ：相同或不同，表示氫原子、甲基或乙基

X^3 ：表示O或 NR^{19}

R^{19} ：表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基

R^{11} ：表示碳數1以上且22以下之伸烷基(其中，上述伸烷基之氫原子可經烴基取代)或 $-(AO)_m-$ (其中，AO為碳數2以上且4以下之伸烷氧基，m為平均加成莫耳數，為1以上且150以下)

X^4 ：表示氫原子、碳數1以上且4以下之烴基(其中，上述烴基之氫原子可經烴基取代)、烴基、 $N^+R^{12}R^{13}R^{14}$ 或 $NR^{15}R^{16}$

$R^{12} \sim R^{16}$ ：相同或不同，表示氫原子或碳數1以上且4以下之烴基。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之矽晶圓用清洗劑組合物，其中上述水溶性高分子A之重量平均分子量為1,000以上且3,000,000以下。

【第5項】

一種矽晶圓之清洗方法，其包括使用如請求項1至4中任一項之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓之步驟。

【第6項】

一種半導體基板之製造方法，其包括使用如請求項1至4中任一項之矽晶圓用清洗劑組合物清洗經研磨之矽晶圓之步驟。