



(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 I725022 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：105111280

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C11D3/04 (2006.01)****C11D1/40 (2006.01)****C11D1/62 (2006.01)****H01L21/302 (2006.01)**

(30)優先權：2015/04/13 日本

2015-081443

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：尾家俊行 OIE, TOSHIYUKI (JP)；島田憲司 SHIMADA, KENJI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 2011/0223767A1

WO 2010/102013A2

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

晶圓再生用的包含含碳之矽氧化物的材料之清洗液及清洗方法

(57)摘要

本發明目的為提供：在具有包含含碳之矽氧化物(SiOC)的材料之晶圓的製造步驟中去除晶圓表面上之 SiOC 用的清洗液，及使用該清洗液之清洗方法。本發明之清洗液之特徵為：含有氟化合物 2 質量%~30 質量%、係銨鹽或胺之特定陽離子性界面活性劑 0.0001 質量%~20 質量%及水，且 pH 值為 0~4。



I725022

【發明摘要】

IPC分類: **C11D 3/04** (2006.01)
C11D 1/40 (2006.01)
C11D 1/62 (2006.01)
H01L 21/302 (2006.01)

【中文發明名稱】

晶圓再生用的包含含碳之矽氧化物的材料之清洗液及清洗方法

【中文】

本發明目的為提供：在具有包含含碳之矽氧化物(SiOC)的材料之晶圓的製造步驟中去除晶圓表面上之SiOC用的清洗液，及使用該清洗液之清洗方法。本發明之清洗液之特徵為：含有氟化合物2質量%~30質量%、係銨鹽或胺之特定陽離子性界面活性劑0.0001質量%~20質量%及水，且pH值為0~4。

【指定代表圖】 無

【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】

晶圓再生用的包含含碳之矽氧化物的材料之清洗液及清洗方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於：在具有包含含碳之矽氧化物(以下記載為「SiOC」)之材料的晶圓之製造步驟中蝕刻晶圓表面上之SiOC用的清洗液，及使用該清洗液之清洗方法。

【先前技術】

【0002】

近年，設計規則的微型化在進展，訊號傳送延遲漸漸主導了高速運算處理的極限。因此，導電用電路材料由鋁到電阻更低的銅，且層間絕緣膜由矽氧化膜朝低介電常數膜(相對介電常數比3小的膜)過渡正在進行。作為將層間絕緣膜之介電常數降低的方法之一，已知有將原子半徑小的氟原子、或碳原子導入到層間絕緣膜的方法。尤其，含碳之矽氧化物(SiOC)廣泛地被用來作為藉由在矽氧化膜導入碳原子而減少介電常數的層間絕緣膜。

【0003】

半導體元件的清洗步驟中，由於單晶圓清洗而將清洗液重複用來清洗半導體元件時，在清洗目的的半導體元件之間隔，會有清洗成為擋片(dummy)之矽晶圓(以下稱為「測試晶圓(test wafer)」)的情事。此係為了檢查是否因為清洗液的

重複使用而在清洗液特性上產生無法容許的變化。使用SiOC作為清洗對象之半導體元件之材質之一時，有時會特別使用將SiOC製膜於單晶之矽晶圓上而成的測試晶圓(test wafer)。

【0004】

將SiOC製膜在矽晶圓上而成的測試晶圓(test wafer)係重複使用，但因為清洗液所導致的腐蝕等，故使用次數受到限制。因為重複使用而變得難以使用的測試晶圓(test wafer)，期望藉由去除SiOC膜並再度將SiOC進行製膜而將測試晶圓(test wafer)再生。於此，在去除SiOC膜的步驟中，必須快速地去除SiOC膜。因此，迫切需求在短時間內去除SiOC膜且不腐蝕矽的清洗液。

在專利文獻1(國際公開第2009/031270號)中提及，若再生處理後的矽晶圓之厚度為600 μ m以上的話，可作為擋片晶圓使用。

【0005】

專利文獻2(日本特開平10-177998號公報)提出：含有氟酸與氟化銨且pH為1.8~6的清洗液。但是，此清洗液無法令人滿意地去除SiOC，故無法使用於工業性生產活動中(參照比較例9、10)。

【0006】

專利文獻3(國際公開第2004/019134號)提出：含有選自於由有機酸及有機溶劑構成之群組中的至少1種，以及氟酸的清洗液。但是，此清洗液無法去除SiOC，故無法使用於工業性生產活動中(參照比較例11)。

【0007】

專利文獻4(日本特開2006-203181號公報)提出：含有氟酸與硝酸且更含有氟化銨及氯化銨中至少一種的清洗液。但是，此清洗液無法去除SiOC，故無法使

用於將SiOC製膜在矽晶圓上而成的測試晶圓(test wafer)予以再生之目的(參照比較例12、13)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2009/031270號

[專利文獻2]日本特開平10-177998號公報

[專利文獻3]國際公開第2004/019134號

[專利文獻4]日本特開2006-203181號公報

【發明內容】

【0009】

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的係提供：在包含含SiOC材料之晶圓的製造步驟中將晶圓表面上的SiOC予以去除之清洗液，及使用該清洗液的清洗方法。

[解決課題之手段]

【0010】

本發明係提供解決上述課題的方法。本發明如下所述。

[1] 一種清洗液，係去除晶圓表面上之含碳之矽氧化物，其特徵為：含有氟化合物2質量%~30質量%、作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺之陽離子性界面活性劑0.0001質量%~20質量%及水，且pH值為0~4。在本發明之一種實施形態中，前述以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之

銨鹽之陽離子性界面活性劑宜選自於由烷基氯化銨、烷基溴化銨、烷基銨烷基硫酸鹽、烷胺基乙酸甜菜鹼及烷胺乙酸鹽構成之群組中之1種以上。又，在本發明之另一實施形態中，以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之胺之陽離子性界面活性劑宜選自於由聚氧乙烯烷胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷胺及烷氧化胺構成之群組中之1種以上。

[2] 如[1]所記載之清洗液，其中前述氟化合物係選自於氟酸、氟化銨及氟化四甲基銨中之1種以上。

[3] 如[1]或[2]所記載之清洗液，其中，前述作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺之陽離子性界面活性劑係選自於癸基三甲基氯化銨、十二基三甲基氯化銨、十一基三甲基氯化銨、十三基三甲基氯化銨、十四基三甲基氯化銨、十五基三甲基氯化銨、十六基三甲基氯化銨、十七基三甲基氯化銨、十八基三甲基氯化銨、十九基三甲基氯化銨、癸基三乙基氯化銨、十二基三乙基氯化銨、十一基三乙基氯化銨、十三基三乙基氯化銨、十四基三乙基氯化銨、十五基三乙基氯化銨、十六基三乙基氯化銨、十七基三乙基氯化銨、十八基三乙基氯化銨、十九基三乙基氯化銨、癸基三甲基溴化銨、十二基三甲基溴化銨、十一基三甲基溴化銨、十三基三甲基溴化銨、十四基三甲基溴化銨、十五基三甲基溴化銨、十六基三甲基溴化銨、十七基三甲基溴化銨、十八基三甲基溴化銨、十九基三甲基溴化銨、癸基三乙基溴化銨、十二基三乙基溴化銨、十一基三乙基溴化銨、十三基三乙基溴化銨、十四基三乙基溴化銨、十五基三乙基溴化銨、十六基三乙基溴化銨、十七基三乙基溴化銨、十八基三乙基溴化銨、十九基三乙基溴化銨、月桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、十八基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、棕櫚基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、月桂基二甲基苄基氯化銨、

硬脂基二甲基羥基乙基銨對甲苯磺酸鹽、月桂基二甲胺基乙酸甜菜鹼、月桂基二甲氧化胺、十四基胺乙酸鹽、二十二基三甲基氯化銨、癸基二甲基苳基氯化銨、十四基二甲基苳基氯化銨、十六基二甲基苳基氯化銨、十八基二甲基苳基氯化銨、N-羥基乙基月桂基胺、聚氧乙烯月桂基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯月桂基胺、聚氧乙烯癸基胺、聚氧乙烯硬脂基胺、聚氧乙烯油基胺及聚氧乙烯十四基胺中之1種以上。

[4] 如[1]~[3]中任一項所記載之清洗液，更含有酸。

[5] 如[1]~[4]中任一項所記載之清洗液，其中，前述含碳之矽氧化物中之碳原子含量為5~60原子%。

[6] 一種去除晶圓表面上之含碳之矽氧化物之清洗方法，其特徵為使用如[1]~[5]中任一項所記載之清洗液。

[發明之效果]

【0011】

藉由使用本發明之清洗液及使用該清洗液的清洗方法，能去除被處理物表面的SiOC，能以良好產率製造高精度、高品質的晶圓。

【實施方式】

【0012】

本發明之清洗液宜使用於再生晶圓的步驟，此時，可以足夠滿意的速度去除SiOC。

【0013】

本發明可使用的SiOC係為通常含有碳原子5~60原子%的材料，其碳原子之原子組成百分率宜為5原子%以上，為10原子%以上更佳，為15原子%以上再更佳，為20原子%以上特佳，又，宜為55原子%以下，為50原子%以下更佳，為45原子%以下再更佳，為40原子%以下特佳。尤其，碳原子之原子組成百分率宜為5~55原子%，為10~50原子%更佳，為15~45原子%再更佳，為20~40原子%特佳。

【0014】

本發明所使用的氟化合物之濃度範圍為2質量%以上，宜為2.5質量%以上，為3質量%以上再更佳，為3.5質量%以上特佳，又，為30質量%以下，宜為25質量%以下，為20質量%以下再更佳。尤其，本發明所使用的氟化合物之濃度範圍為2~30質量%，宜為2.5~25質量%，為3~20質量%再更佳，為3.5~20質量%特佳。為2質量%以下的話，會有無法去除SiOC的情況。又，氟化合物的操作需要注意，故考慮安全操作的觀點宜為30質量%以下，為20質量%以下特佳。

【0015】

本發明所使用的氟化合物之具體例可例示氟酸、氟化銨、氟化四甲基銨等，但並不受限於該等。該等氟化合物可單獨摻合或將2種類以上組合摻合。

【0016】

本發明所使用的陽離子性界面活性劑之濃度範圍為0.0001質量%以上，宜為0.0005質量%以上，為0.001質量%以上再更佳，為0.005質量%以上特佳，又，為20質量%以下，宜為15質量%以下，為10質量%以下再更佳，為5質量%以下特佳。尤其，本發明所使用的陽離子性界面活性劑之濃度範圍為0.0001~20質量%，宜為0.0005~15質量%，為0.001~10質量%再更佳，為0.005~5質量%特佳。為0.0001質量%以下的話，有時會有無法去除SiOC的情況。

【0017】

本發明所使用的陽離子性界面活性劑係作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺。前述烷基之碳數宜為11以上，為12以上更佳。又，前述烷基之碳數宜為25以下，為20以下更佳，為18以下再更佳。

本發明之一種實施形態中，前述以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽之陽離子性界面活性劑宜選自於由烷基氯化銨、烷基溴化銨、烷基銨、烷基硫酸鹽、烷胺基乙酸甜菜鹼及烷胺乙酸鹽構成之群組中之1種以上。

又，本發明之另一實施形態中，前述以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之胺之陽離子性界面活性劑宜選自於由聚氧乙烯烷胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷胺及烷氧化胺構成之群組中之1種以上。

作為具體例可例示：癸基三甲基氯化銨、十二基三甲基氯化銨、十一基三甲基氯化銨、十三基三甲基氯化銨、十四基三甲基氯化銨、十五基三甲基氯化銨、十六基三甲基氯化銨、十七基三甲基氯化銨、十八基三甲基氯化銨、十九基三甲基氯化銨、癸基三乙基氯化銨、十二基三乙基氯化銨、十一基三乙基氯化銨、十三基三乙基氯化銨、十四基三乙基氯化銨、十五基三乙基氯化銨、十六基三乙基氯化銨、十七基三乙基氯化銨、十八基三乙基氯化銨、十九基三乙基氯化銨、癸基三甲基溴化銨、十二基三甲基溴化銨、十一基三甲基溴化銨、十三基三甲基溴化銨、十四基三甲基溴化銨、十五基三甲基溴化銨、十六基三甲基溴化銨、十七基三甲基溴化銨、十八基三甲基溴化銨、十九基三甲基溴化銨、癸基三乙基溴化銨、十二基三乙基溴化銨、十一基三乙基溴化銨、十三基三乙基溴化銨、十四基三乙基溴化銨、十五基三乙基溴化銨、十六基三乙基溴化銨、十七基三乙基溴化銨、十八基三乙基溴化銨、十九基三乙基溴化銨、月

桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、十八基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、棕櫚基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、月桂基二甲基苄基氯化銨、硬脂基二甲基羥基乙基銨對甲苯磺酸鹽、月桂基二甲胺基乙酸甜菜鹼、月桂基二甲氧化胺、十四基胺乙酸鹽、二十二基三甲基氯化銨、癸基二甲基苄基氯化銨、十四基二甲基苄基氯化銨、十六基二甲基苄基氯化銨、十八基二甲基苄基氯化銨、N-羥基乙基月桂基胺、聚氧乙烯月桂基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯月桂基胺、聚氧乙烯癸胺、聚氧乙烯硬脂基胺、聚氧乙烯油基胺、聚氧乙烯十四基胺等，但並不受限於該等。該等作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺之陽離子性界面活性劑可單獨摻合或將2種類以上組合摻合。

【0018】

本發明所使用的水宜為利用蒸餾、離子交換處理、過濾器處理、各種吸附處理等去除了金屬離子、或有機雜質、微粒粒子等而得的水，為純水、超純水特佳。又，清洗液中的水的濃度宜為50質量%以上，為60質量%以上更佳，為70質量%以上再更佳。此時，水的濃度為除去各種藥劑後之殘餘部分。

【0019】

本發明之清洗液的pH值可在0~4之範圍內任意地使用。本發明之清洗液的pH值宜為0.1以上，為0.2以上再更佳，又，宜為3.5以下，為3.1以下更佳，為2.5以下再更佳。尤其，本發明之清洗液之理想pH值為0~3.5，為0.1~3.1更佳，為0.2~2.5再更佳。為此範圍之pH值時，可去除被處理物表面的SiOC。

【0020】

可使用任意的無機酸、有機酸作為pH調整劑。具體而言可使用：硫酸、硝酸、磷酸、鹽酸、乙酸、檸檬酸、甲酸、丙二酸、乳酸及草酸等，但不受限於該等。該等pH調整劑可單獨摻合或將2種類以上組合摻合。

【0021】

在本發明之清洗液中，依期望亦可在不損及本發明之目的之範圍內摻合習知使用於半導體用清洗液之添加劑。例如可加入任意的鹼、氧化劑、金屬抗蝕劑、水溶性有機溶劑、還原劑、螯合劑、消泡劑等。

【0022】

本發明也提供使用本發明之清洗液將晶圓表面上之SiOC或SiOC膜進行蝕刻或去除用的清洗方法。本發明之清洗方法中，藉由使本發明之清洗液與具有含SiOC之材料的晶圓接觸，可將晶圓表面上的SiOC或SiOC膜予以蝕刻或去除。使本發明之清洗液與具有含SiOC之材料的晶圓接觸之方法並無特別限制。例如可採用：使該晶圓浸漬於本發明之清洗液的方法、或利用滴加、或噴霧等使其與清洗液接觸的方法等。

使用本發明之清洗液的溫度通常為20~85℃，宜為30~70℃之範圍，依蝕刻的條件、或所使用的晶圓進行適當地選擇即可。又，本發明之清洗液所含的氟化合物的操作需要注意，故考慮安全地操作的觀點，宜在70℃以下使用。

本發明之清洗方法可因應需要併用超音波。

使用本發明之清洗液的時間取決於SiOC之膜厚，實用上若無問題，則可任意地改變處理時間。

使用本發明之清洗液後的沖洗液可用醇之類的有機溶劑，但僅以水沖洗即已足夠。

[實施例]

【0023】

然後依據實施例及比較例更具體地說明本發明。惟，本發明並非受該等實施例任何地限制。

【0024】

[SiOC膜之膜厚測量；]

使用SiOC-A(含有碳50原子%；膜厚6500埃(0.65 μm))與SiOC-B(含有碳10原子%；膜厚10500埃(1.05 μm))作為SiOC膜。SiOC-A與SiOC-B之膜厚使用n & k Technology公司製光學式膜厚計n & k1280進行測量。

【0025】

[SiOC膜之蝕刻率的測量與判定；]

SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率的評價係將該等設有膜的晶圓之清洗液處理前後之膜厚的差除以處理時間所得的值定義為蝕刻率並進行計算。

蝕刻率250埃/min(0.025 $\mu\text{m}/\text{min}$)以上為合格。

【0026】

[單晶矽之蝕刻率的測量與判定；]

如前所述，單晶矽不因晶圓的處理而腐蝕者較理想。為了評價本發明之清洗液所為之晶圓的處理造成單晶矽何種程度的腐蝕，使用各種清洗液在預定的條件下將單晶矽晶圓進行浸漬處理，並由處理後之清洗液中的Si濃度計算單晶矽之蝕刻率。Si濃度使用Thermo Scientific公司製ICP-AES(iCAP6300)進行測量。將各清洗液中的Si濃度代入以下計算式計算出單晶矽之蝕刻率。

單晶矽之蝕刻率(ER)=清洗液中的矽濃度(g/ml)×處理藥液量(g)÷單晶矽的密度(2.329g/cm^3)÷單晶矽晶圓的表面積(cm^2)÷處理時間(40min)× 10^8

如背景技術欄所記載，再生處理後之矽晶圓的厚度為 $600\mu\text{m}$ 以上的話，可作為擋片晶圓使用。由於單晶矽晶圓的厚度為 $750\mu\text{m}$ ，故單晶矽晶圓之處理前後的厚度變動在 $150\mu\text{m}$ 以內較理想。使用本發明之清洗液的時間建議在60分鐘以內，故清洗液所致單晶矽之蝕刻率可謂宜在 $2.5\mu\text{m}/\text{min}$ (25000埃/min)以下。

【0027】

實施例1~10

各別使用具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓，並檢查去除SiOC-A與SiOC-B之清洗效果。使用表1所記載的清洗液，並以表2所示之溫度將SiOC-A浸漬25分鐘、SiOC-B浸漬40分鐘，其後，利用超純水沖洗，並實施利用乾燥氮氣噴射所為之乾燥。藉由測量清洗後之晶圓的SiOC-A與SiOC-B之膜厚，計算出SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率。由其結果判斷各別清洗液的SiOC-A與SiOC-B之去除性能。

使用單晶矽晶圓(KN Platz公司製)，並檢查單晶矽的損壞。以表2所示之溫度浸漬於表1所記載之清洗液40分鐘，其後，利用超純水沖洗，並實施利用乾燥氮氣噴射所為之乾燥。測量浸漬後之清洗液中的矽濃度，並計算出蝕刻率(ER)。

【0028】

在表2所示之使用本發明之清洗液的實施例1~10中得知：SiOC-A與SiOC-B的蝕刻率為250埃/min($0.025\mu\text{m}/\text{min}$)以上，可蝕刻SiOC。又，在實施例1~10中，由單晶矽之蝕刻率均為25000埃/min($2.5\mu\text{m}/\text{min}$)以下得知：本發明之清洗液造成單晶矽的腐蝕夠小且理想。

【0029】

比較例1、2

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即氟酸或CATIOGEN ES-L-9[月桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽/異丙醇=90/10(質量%/質量%)](第一工業製藥股份有限公司製)置換成水而得的清洗液(表3，清洗液2A、2B)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和比較例1、2所示之清洗液2A中添加了氟酸、2B中添加了CATIOGEN ES-L-9而得的清洗液(表1，清洗液1I)相比，SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2A、2B之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0030】

比較例3

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即CATIOGEN ES-L-9置換成CATIOGEN ES-O[辛基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽/異丙醇=88/12(質量%/質量%)](第一工業製藥股份有限公司製)而得的清洗液(表3，清洗液2C)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和實施例10之清洗液(表1，清洗液1I)相比，比較例3所示之清洗液2C其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2C之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0031】

比較例4

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即CATIOGEN ES-L-9置換成AMOGEN LB-C[月桂酸鹽胺丙基甜菜鹼](第一工業製藥股份有限公司製)而得的清洗液(表3，清洗液2D)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和實施例10之清洗液(表1，清洗液1I)相比，比較例4所示之清洗液2D其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2D之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0032】

比較例5

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即CATIOGEN ES-L-9置換成ALUCARD 2HT(F)[二硬化牛油烷基二甲基氯化銨/異丙醇/水=95/3/2(質量%/質量%/質量%)](Lion Specialty Chemicals股份有限公司製)而得的清洗液(表3，清洗液2E)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和實施例10之清洗液(表1，清洗液1I)相比，比較例5所示之含有ALUCARD 2HT(F)之清洗液2E其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2E之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0033】

比較例6

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即CATIOGEN ES-L-9置換成MONOGEN Y-100[月桂基硫酸鈉](第一工業製藥股份有限公司製)而得的清洗液(表3，清洗液2F)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶

圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和實施例10之清洗液(表1，清洗液1I)相比，比較例6所示之含有MONOGEN Y-100之清洗液2F其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2F之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0034】

比較例7

利用將實施例10所使用之清洗液(表1，清洗液1I)的成分即CATIOGEN ES-L-9置換成EPAN 410 [實驗式： $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{1\sim 2}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{21}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{1\sim 2}\text{H}$](第一工業製藥股份有限公司製)而得的清洗液(表3，清洗液2G)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與清洗結果表示於表4。和實施例10之清洗液(表1，清洗液1I)相比，比較例7所示之含有EPAN 410之清洗液2G其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率降低。因此，使用2G之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0035】

比較例8

含有氟化銨10質量%、CATIOGEN ES-L-9 1質量%及水89質量%之水溶液(表3，清洗液2H)，其pH值為6.9。以此清洗液(2H)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2H之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0036】

比較例9

以含有氟酸8質量%、氟化銨5質量%及水87質量%之水溶液(表3，清洗液2I)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2I之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0037】

比較例10

以含有氟酸15質量%、氟化銨5質量%及水80質量%之水溶液(表3，清洗液2J)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2J之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0038】

比較例11

以含有氟酸0.05質量%及乙酸99.95質量%之溶液(表3，清洗液2K)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2K之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0039】

比較例12

以含有氟酸12質量%、硝酸12.6質量%及氯化銨10.7質量%之水溶液(表3，清洗液2L)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2L之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0040】

比較例13

以含有氟酸20質量%、硝酸12.6質量%及氯化銨10.7質量%之水溶液(表3，清洗液2M)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2M之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0041】

比較例14

以含有氟酸10質量%及氟化銨10.7質量%之水溶液(表3，清洗液2N)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2N之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0042】

比較例15

以含有氟酸12質量%、硝酸12.6質量%及氟化銨7.4質量%之水溶液(表3，清洗液2O)清洗具有SiOC-A膜之晶圓與具有SiOC-B膜之晶圓。清洗條件與評價結果表示於表4。此清洗液其SiOC-A與SiOC-B之蝕刻率低。因此，使用2O之清洗液的清洗方法，由於無法達成本發明之對象即在晶圓的製造步驟中蝕刻被處理物表面之SiOC膜，故無法使用於本發明之目的(表4)。

【0043】

[表1]

清洗液	pH	氟化合物		陽離子性界面活性劑		酸		水
		種類	濃度 質量%	種類	濃度 質量%	種類	濃度 質量%	濃度 質量%
1A	0.1	氟酸	20	ES-L-9	1	-	-	79
1B	1.9	氟酸	3.5	TDTAC	10	硝酸	1	85.5
1C	3.1	NH ₄ F	10	ES-L-9	1	硫酸	12	77
1D	1.0	TMAF	15	ES-L-9	1	硝酸	12	72
1E	1.9	氟酸	6.5	AB-600	1	硝酸	0.25	92.25
1F	0.6	氟酸	6.5	F-215	1	硝酸	0.25	92.25
1G	1.6	氟酸	6.5	AOL	1	硝酸	0.25	92.25
1H	1.5	氟酸	5	TDTAC	0.001	-	-	95.999
1I	1.0	氟酸	6.5	ES-L-9	0.1	-	-	93.4

NH₄F：氟化銨

TMAF：氟化四甲基銨

ES-L-9：CATIOGEN ES-L-9[月桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽/異丙醇=90/10(質量%/質量%)](第一工業製藥股份有限公司製)

TDTAC：十四基三甲基氯化銨

AB-600：NISSANCATION AB-600[十八基三甲基氯化銨/異丙醇=65/35(質量%/質量%)](日油股份有限公司製)

F-215：NYMEEN F-215[聚氧伸乙基烷基(椰子)胺](日油股份有限公司製)

AOL：AMOGEN AOL[月桂基二甲基氧化胺](第一工業製藥股份有限公司製)

【0044】

[表2]

實施例	清洗液	溫度℃	SiOC-A ER 埃/min	SiOC-B ER 埃/min	單晶矽 ER 埃/min
1	1A	30	> 250	> 250	110
2	1A	60	> 250	> 250	173
3	1B	70	> 250	> 250	52
4	1C	70	> 250	> 250	117
5	1D	70	> 250	> 250	138
6	1E	60	> 250	> 250	76
7	1F	60	> 250	> 250	59
8	1G	60	> 250	> 250	67
9	1H	40	> 250	> 250	41
10	1I	40	> 250	> 250	55

處理時間係將SiOC-A設定為25分鐘、SiOC-B與單晶矽晶圓設定為40分鐘。

SiOC-A ER：SiOC-A之蝕刻率

SiOC-B ER：SiOC-B之蝕刻率

單晶矽 ER：單晶矽之蝕刻率

【0045】

[表3]

清洗液	pH	清洗液之組成(濃度爲質量%)
2A	5.3	ES-L-9 0.1%、水 99.9%
2B	1.5	氟酸 6.5%、水 93.5%
2C	1.6	氟酸 6.5%、ES-O 0.1%、水 93.4%
2D	1.6	氟酸 6.5%、AMOGEN LB-C 0.1%、水 93.4%
2E	1.6	氟酸 6.5%、ALUCARD 2HT(F) 0.1%、水 93.4%
2F	1.6	氟酸 6.5%、MONOGEN Y-100 0.1%、水 93.4%
2G	1.6	氟酸 6.5%、EPAN 410 0.1%、水 93.4%
2H	6.9	氟化銨 10%、ES-L-9 1%、水 89%
2I	1.8	氟酸 8%、氟化銨 5%、水 87%
2J	1.3	氟酸 15%、氟化銨 5%、水 80%
2K	5.0	氟酸 0.05%、乙酸 99.95%
2L	< 1	氟酸 12%、硝酸 12.6%、氯化銨 10.7%、水 64.7%
2M	< 1	氟酸 20%、硝酸 12.6%、氯化銨 10.7%、水 56.7%
2N	< 1	氟酸 10%、氟化銨 15%、水 75%
2O	< 1	氟酸 12%、硝酸 12.6%、氯化銨 7.4%、水 68%

ES-L-9：CATIOGEN ES-L-9[月桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽/異丙醇=90/10(質量%/質量%)](第一工業製藥股份有限公司製)

ES-O：CATIOGEN ES-O[辛基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽/異丙醇=88/12(質量%/質量%)](第一工業製藥股份有限公司製)

AMOGEN LB-C：[月桂醯胺丙基甜菜鹼](第一工業製藥股份有限公司製)
ALUCARD 2HT(F)：[二硬化牛油烷基二甲基氯化銨/異丙醇/水=95/3/2(質量%/質量%/質量%)](Lion Specialty Chemicals股份有限公司製)

MONOGEN Y-100：[月桂基硫酸鈉](第一工業製藥股份有限公司製)

EPAN 410：[構造式：H(OCH₂CH₂)_{1~2}-(OCH₂CH₂CH₂)₂₁-(OCH₂CH₂)_{1~2}H](第一工業製藥股份有限公司製)

【0046】

[表4]

比較例	清洗液	溫度℃	SiOC-A ER 埃/min	SiOC-B ER 埃/min
1	2A	40	< 1	< 1
2	2B	40	< 1	100
3	2C	40	< 1	13
4	2D	40	< 1	13
5	2E	40	< 1	38
6	2F	40	< 1	< 1
7	2G	40	< 1	< 1
8	2H	40	< 1	< 1
9	2I	45	< 1	145
10	2J	70	< 1	138
11	2K	25	< 1	< 1
12	2L	25	< 1	100
13	2M	70	< 1	75
14	2N	45	< 1	< 1
15	2O	70	< 1	< 1

處理時間係將SiOC-A設定為25分鐘、SiOC-B與單晶矽晶圓設定為40分鐘。

SiOC-A ER：SiOC-A之蝕刻率

SiOC-B ER：SiOC-B之蝕刻率

[產業上利用性]

【0047】

藉由使用本發明之清洗液及使用該清洗液的清洗方法，能將被處理物表面的SiOC選擇性地去除，產業上係為有效。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種清洗液，係去除晶圓表面上之含碳之矽氧化物，

其特徵為：

含有氟化合物2質量%~30質量%、作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺之陽離子性界面活性劑0.0001質量%~20質量%及水，且pH值為0~4，

該作為以在分子中僅有1個碳數10以上之烷基為特徵之銨鹽或胺之陽離子性界面活性劑係選自於癸基三甲基氯化銨、十二基三甲基氯化銨、十一基三甲基氯化銨、十三基三甲基氯化銨、十四基三甲基氯化銨、十五基三甲基氯化銨、十六基三甲基氯化銨、十七基三甲基氯化銨、十八基三甲基氯化銨、十九基三甲基氯化銨、癸基三乙基氯化銨、十二基三乙基氯化銨、十一基三乙基氯化銨、十三基三乙基氯化銨、十四基三乙基氯化銨、十五基三乙基氯化銨、十六基三乙基氯化銨、十七基三乙基氯化銨、十八基三乙基氯化銨、十九基三乙基氯化銨、十七基三甲基溴化銨、十八基三甲基溴化銨、十九基三甲基溴化銨、癸基三乙基溴化銨、十二基三乙基溴化銨、十一基三乙基溴化銨、十三基三乙基溴化銨、十四基三乙基溴化銨、十五基三乙基溴化銨、十六基三乙基溴化銨、十七基三乙基溴化銨、十八基三乙基溴化銨、十九基三乙基溴化銨、月桂基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、十八基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、棕櫚基二甲基乙基銨乙基硫酸鹽、硬脂基二甲基羥基乙基銨對甲苯磺酸鹽、月桂基二甲胺基乙酸甜菜鹼、十四基胺乙酸鹽、二十二基三甲基氯化銨、N-羥基乙基月桂基胺、聚氧

乙烯月桂基胺、聚氧乙烯聚氧丙烯月桂基胺、聚氧乙烯癸胺及聚氧乙烯十四基胺中之1種以上。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之清洗液，其中，該氟化合物係選自於氟酸、氟化銨及氟化四甲基銨中之1種以上。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之清洗液，更含有酸。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之清洗液，其中，該含碳之矽氧化物中之碳原子含量為5~60原子%。

【第5項】

一種去除晶圓表面上之含碳之矽氧化物之清洗方法，其特徵為使用如申請專利範圍第1至4項中任一項之清洗液。