

# 公告本發明專利說明書

10年3月12日修正替換頁  
FP14560B

(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： 95103289

C08J 7/42 (2006.01)

※ 申請日期： 95.1.27

※IPC 分類：

C09D 183/16 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

聚矽氮烷處理溶劑及用此溶劑之聚矽氮烷之處理方法

POLYSILAZANE TREATMENT SOLVENT AND METHOD FOR TREATING

POLYSILAZANE USING THE SAME

## 二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

AZ 電子材料 IP 股份有限公司

AZ ELECTRONIC MATERIALS IP (JAPAN) KK

代表人：(中文/英文)(簽章)

淺輪文子

ASAWA, AYAKO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都文京區本駒込二丁目 28-8 文京綠廣場

Bunkyo Green Court, 28-8, Honkomagome 2-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

JAPAN

### 三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 松尾英樹/MATSUO, HIDEKI
2. 一山昌章/ICHIYAMA, MASAACKI
3. 石川智規/ISHIKAWA, TOMONORI
4. 青木宏幸/AOKI, HIROYUKI
5. 布魯斯奇克/KIKER, BRUCE
6. 約瑟 A. 歐伯蘭德/OBERLANDER, JOSEPH A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4. 日本/Japan
- 5.~6. 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. 日本; 2005 年 2 月 2 日; 2005-26818

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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：

本發明之課題係提供一種溶解性、安定性均優異、且不基板底材或聚矽氮烷之特性沒有影響、邊緣形狀優異、以及對人體之安全性高的處理溶劑。

本發明係有關一種含有選自於四氫化萘、p-莧烷、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群的溶劑之聚矽氮烷處理溶劑，及關於一種使用它之聚矽氮烷處理方法。該溶劑另可含有選自於脂肪族烴、脂環式烴、及此等混合物所成群的溶劑。

## 六、英文發明摘要：

To provide a treating solvent having excellent solubility and stability, without affecting the properties of a substrate groundwork and polysilazane, as well as having excellent edge cut profile and also having high safety to human body.

A polysilazane treatment solvent comprising a solvent selected from the group consisting of tetraline, p-menthane, p-cymene,  $\alpha$ -pinene, 1,8-cineole and mixture made thereof, and a method for treating polysilazane using the same. The said solvent can further comprising a solvent selected from the group consisting of a fatty group hydrocarbon, a fatty type hydrocarbon and mixture made thereof.

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：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種適合於基材上形成聚矽氮烷塗膜或聚矽氮烷被膜等處理時所使用的聚矽氮烷處理溶劑、及使用該溶劑處理聚矽氮烷化合物或聚矽氮烷塗膜的處理方法。特別是本發明係提供一種在基板上形成聚矽氮烷塗膜後，可使用於處理該塗膜之邊緣部分的邊緣凸緣(bead)去除處理時之聚矽氮烷處理溶劑及處理方法。

### 【先前技術】

以往，二氧化矽質利用作為絕緣膜、介電體膜、保護膜或親水化膜等，係廣為已知。在基材上形成該二氧化矽質之膜的方法，可使用藉由 PVD 法(濺射法)、CVD 法、溶膠凝膠法、及聚矽氧烷或聚矽氮烷塗膜，藉由使該塗膜燒成等轉化成二氧化矽質之膜的方法等各種方法。此等之方法中，PVD 法、CVD 法之裝置價格高且會有為控制形成良好品質的塗膜時極為繁雜的問題。另外，溶膠凝膠法會有必要使燒成溫度為 500℃ 以上之高溫問題。此外，使用聚矽氧烷之方法，會有因所形成的被膜之膜厚減少等產生破裂等的問題。對此而言，塗布聚矽氮烷化合物(以下為簡單起見，使各種聚矽氮烷化合物總稱為聚矽氮烷)之溶液，使該塗膜轉化成二氧化矽質之膜的方法，可藉由低溫燒成簡單形成具有更為優異特性之二氧化矽質膜，且所形成的二氧化矽質被膜之膜質優異，故近年來備受注目。

該二氧化矽質之膜，例如廣泛利用作為 LSI、TFT 液晶顯示裝置等之半導體元件的層間絕緣膜、平坦化膜、表面

保護膜、元件間分離絕緣體等。在半導體元件等上形成該二氧化矽質之膜時，通常採用下述的方法。換言之，首先視其所需形成有半導體、配線、電極等、具有段差或不具段差之基板上，旋轉塗布聚矽氮烷溶液，予以加熱，自塗膜去除溶劑，然後在 350℃ 以上之溫度下燒成，使聚矽氮烷轉化成二氧化矽質之膜，該添加的二氧化矽質之膜利用作為層間絕緣膜、平坦化膜、表面保護膜、元件間分離絕緣體等。然而，於該方法中使聚矽氮烷溶液旋轉塗布於基板時，在基板之周圍形成顆粒，且在基板裏面溶液滲於周邊，係廣為已知。為防止因該顆粒在基板周圍部分之塗膜膜厚不均勻時，通常於塗布聚矽氮烷溶液後，在基板表側所形成的聚矽氮烷塗膜周圍部分塗布或噴射處理溶劑，去除周圍部分之聚矽氮烷塗布膜(邊緣切斷)(edge cut)之邊緣凸緣去除處理(以下稱為 EBR(edge bead remove))處理)，另外，為去除附著於此等與滲於基板裏面周圍之聚矽氮烷以清洗裏面時，進行逆清洗(back rinse)。

此外，使該方法塗布形成的聚矽氮烷被膜視後繼處理之必要性而定，有必須自基板剝離，或必須使附著於旋轉塗布器等塗布裝置之聚矽氮烷清洗、去除。

以往，為去除該聚矽氮烷時之清洗液或剝離液，例如使用丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)等，係為已知。然而，藉由此等習知的清洗液或剝離液時，雖可充分進行清洗或剝離，惟伴隨廢液之凝膠化，引起旋轉塗布器等塗布裝置之廢液管阻塞或廢液桶中產生矽烷、氫、氨等氣體之問題。引起廢液凝膠化時，必須頻繁地進行塗布裝置及廢液管之

清洗作業，且在廢液桶中發生矽烷氣體等，矽烷之濃度超過自然起火的臨界時，廢液桶之蓋子會在瞬間打開引發爆炸等極大危險的狀態。

此外，由聚矽氮烷塗膜所形成的二氧化矽質之膜，除半導體元件外，可使用作為液晶顯示裝置、電漿顯示板(PDP)等之介電體膜、絕緣膜或隔壁膜等、以及汽車等之車體表面、住宅之內外裝、玻璃製品、陶瓷器、塑膠製品等各種物品的保護被膜等各種領域，此等領域亦與半導體元件之製造時相同，會有必須去除附著於不必要部分之聚矽氮烷被膜的問題。

就該觀點而言，檢討可減低廢液凝膠化或氣體發生量之聚矽氮烷處理溶劑。例如專利文獻 1 中揭示含有含 5 重量%～25 重量%之二甲苯、苯甲醚、十氫化萘、環己烷、環己烯、甲基環己烷、乙基環己烷、檸檬烯、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、C8-C11 鏈烷混合物、C8-C11 芳香族烴混合物、C8 以上之芳香族烴的脂肪族/脂環式烴混合物、及含有二丁醚、或此等混合物之聚矽氮烷處理溶劑。

然而，就確保較目前更高精度之品質管理或安全性等而言，必須較習知技術可更為減低廢液之凝膠化及氣體發生量的處理溶劑。另外，企求不含萘、三甲基苯、二甲苯等對人體毒性強的化合物之溶劑。而且，企求對聚矽氮烷而言溶解性高、對聚矽氮烷或底材之基板等影響小的處理溶劑。此外，該處理溶劑使用於 EBR 處理時，於進行 EBR 處理時之邊緣切斷部分中，由於在膜與去除膜之部分的邊界上形成稱為峰之膜隆起情形，該峰為膜燒成時產生破裂或

膜剝離的原因，故企求可製得 EBR 處理後邊緣切斷部分之形狀更為優異的膜之處理溶劑。

【專利文獻 1】日本特開 2003-197611 號公報

【專利文獻 2】日本特開平 11-105185 號公報

#### 【發明內容】

本發明之目的係提供於製造聚矽氮烷塗膜時之 EBR 處理、或聚矽氮烷被膜等之清洗、剝離等之際，沒有上述問題之聚矽氮烷處理溶劑及使用它之聚矽氮烷化合物或聚矽氮烷塗膜之處理方法。

換言之，本發明之目的係提供進行 EBR 處理時邊緣切斷部分之形狀佳，幾乎完全不具聚矽氮烷之分解性的聚矽氮烷處理溶劑及使用該溶劑處理聚矽氮烷的方法。

另外，本發明之目的亦在於提供除上述特性外，聚矽氮烷之溶解性優異、不會影響底材之半導體或基板等之特性及殘留的聚矽氮烷塗膜之特性的聚矽氮烷處理溶劑、以及使用該溶劑處理聚矽氮烷的方法。

本發明第一之聚矽氮烷處理溶劑，其特徵為選自於四氫化萘、p-蓋烷(menthane)、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 之溶劑。

本發明第二之聚矽氮烷處理溶劑，其特徵為含有選自於四氫化萘、p-蓋烷、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 之溶劑，與選自於脂肪族烴、脂環式烴、及此等混合物所成群 2 之溶劑。

另外，藉由本發明第一之聚矽氮烷化合物的處理方法，其特徵為使如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項記載的聚

矽氮烷處理溶劑與聚矽氮烷化合物接觸。

此外，本發明第二之聚矽氮烷塗膜之處理方法，其特徵為使聚矽氮烷化合物塗布於基板後，在基板上所形成的聚矽氮烷塗膜之邊緣部分或在沒有形成聚矽氮烷塗膜之基板裏面，藉由噴射如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚矽氮烷處理溶劑來進行聚矽氮烷塗膜之處理。

#### 【發明之效果】

藉由本發明，可提供使用於 EBR 處理時邊緣切斷部分之形狀佳的處理溶劑。該處理溶劑由於兼具對聚矽氮烷而言溶解性優異，與聚矽氮烷混合時的安定性優異，對基板底材或聚矽氮烷化合物或塗膜之特性沒有影響的特性，故可使用於使聚矽氮烷塗布液塗布於基板時之逆清洗處理。另外，本發明之處理溶劑，對人體之安全性高。

#### 【為實施發明之最佳形態】

於下述中，更詳細地說明本發明。

本發明之聚矽氮烷處理溶劑，係為選自於四氫化萘、p-蓋烷、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 之溶劑所成者。使選自於該群之溶劑混合使用時，其配合比例沒有特別的限制。

另外，本發明之另一聚矽氮烷處理溶劑，係為含有選自於四氫化萘、p-蓋烷、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 之溶劑，與選自於脂肪族烴、脂環式烴、及此等混合物所成群 2 之溶劑所成者。於此等之中，群 2 所含的溶劑之具體例如己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氫化萘、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、異壬

烷、異癸烷、異十一烷、異十二烷、異十三烷、異十四烷等。而且，使用作為群 2 包含的溶劑之脂肪族烴與脂環式烴之混合物。該溶劑亦可使用例如艾克森(譯音)汽車公司製之 EXXSOL、D-60、D-80(商品名)係為市售品。群 1 或群 2 之各配合比例，沒有特別的限制，惟以處理溶劑全體之重量為基準時，群 1 之溶劑以 10 重量%以上較佳、以 20 重量%以上更佳。一般而言，群 1 之溶劑的配合比例愈多時，由於溶解性及邊緣切斷部分形狀良好的傾向強，故較佳，由於藉由配合群 2 之溶劑可以調整引火點時，就安全性而言、以及一般而言群 1 之溶劑由於價格高，就經濟性而言以配合有群 2 之溶劑較佳。

於此等之中，下述者於半導體基板之 EBR 處理中會有特別重要的邊緣切斷部分之形狀良好的傾向，故更佳。

(1)選自於四氫化萘、p-萘烷、p-甲基異丙基苯、及此等混合物的處理溶劑。

(2)含有四氫化萘、與選自於  $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氫化萘、十一烷、十二烷、十四烷、異壬烷、異癸烷、異十一烷、異十二烷、異十三烷、異十四烷、環壬烷、環癸烷、環十一烷、環十二烷、環十三烷、環十四烷之單一或混合溶劑所成的處理溶劑。

(3) 含有 p-萘烷、與選自於  $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十氫化萘、十一烷、十二烷、十四烷、異壬烷、異癸烷、異十一烷、異十二烷、異十三烷、異十四烷、環壬烷、環癸烷、環十一烷、環十二烷、環十三烷、環十四烷之單一或混合溶劑所成的處理溶劑。

此外，1 毫升的本發明之處理溶劑中所含的 0.5 微米以上之微粒子，以 50 個以下較佳，以 10 個以下更佳。1 毫升處理溶劑中 0.5 微米以上之微粒子的含有個數大於 50 個時，藉由過濾、蒸餾等適當方法去除處理溶劑中之微粒子，且藉由使 1 毫升溶劑中所含的 0.5 微米以上之微粒子的個數處理為 50 個以下，可減低微粒子之數。1 毫升處理溶劑中所含的 0.5 微米以上之微粒子數大於 50 個時，偶而可見在經處理的聚矽氮烷膜中殘留有微粒子，此時使聚矽氮烷膜燒成形成二氧化矽質之膜時，會有絕緣特性、介電特性等降低的情形，另外，在塗布有聚矽氮烷之半導體基板等上附著微粒子，會產生半導體特性降低或視情形而定因短路或導電不良等導致裝置收率降低等問題。該絕緣特性、介電特性、半導體特性、短路問題，特別是微粒子為金屬時最為常見該情形產生，故企求有關金屬微粒子為 0。另外，更為企求  $0.2\ \mu\text{m}$  以上之粒子為 400 個以下。

本發明之處理溶劑，在不會損害本發明效果之範圍內可與其他溶劑混合。例如芳香族系烴由於具有提高聚矽氮烷之溶解性的效果，為提高處理溶劑之溶解性時予以添加。該溶劑之具體例如芳香族系烴溶劑之 C8-C11 芳香族烴混合物（例如索魯貝索（譯音）100、索魯貝索 150（皆為商品名））、或含有 5 重量%～25 重量% C8 以上的芳香族烴之脂肪族/脂環式烴混合物（例如貝卡索魯 AN45（商品名））等。惟使用萘、三甲基苯、二甲苯等對人體而言具有害性者時，必須特別注意。該其他溶劑之添加量，以本發明之處理溶劑的 50 重量%以下較佳，以 20 重量%以下更佳。

另外，本發明之處理溶劑在可達成本發明目的之範圍內，可使用石油溶劑作為稀釋溶劑予以稀釋。而且，此時所使用的 1 毫升石油溶劑中所含 0.5 微米以上微粒子之數以 50 個以下較佳。此外，由於甲基環己烷、乙基環己烷等之臭味小，被要求無臭味時，可選擇該臭味小的溶劑。而且，貝卡索魯(譯音)AN45(商品名)係為使以原油常壓蒸餾所得的流出油經氫化精製之餾份，主要為 C8~C11 範圍之石油系烴，苯胺點為 43℃ 之液體。

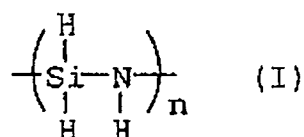
此外，本發明之處理溶劑係以含水率為 100ppm 以下較佳、以 80ppm 以下更佳。水分含量為 100ppm 以下時，會有因與溶劑接觸之聚矽氮烷分解致使凝膠化變慢的傾向，例如可抑制去除使旋轉塗布器之廢液管阻塞，去除附著於旋轉塗布器等之聚矽氮烷耗費時間等問題產生，故較佳。此外，藉由控制在廢液桶中自基板去除的聚矽氮烷與水分接觸，可防止矽烷、氫、胺等氣體產生，矽烷之濃度大於自然發火之臨界的危險性降低，且可防止上述廢液桶爆炸之最壞情況。

而且，一般而言本發明之處理溶劑可使用於任意的聚矽氮烷，視聚矽氮烷之種類而定，即視處理對象之聚矽氮烷為何種構造、或組成者而定，變化最適當的處理溶劑。此係聚矽氮烷之溶解性可使用與處理溶劑相同者，聚矽氮烷亦可以使用無機聚矽氮烷，或有機聚矽氮烷，可以為單一聚合物或共聚物，為共聚物時可以為共聚合者，亦可以在聚合物中具有或不具環狀構造，聚矽氮烷可另以化學性改質，亦可另外作為添加劑添加，等視各種條件而不同，且

對相同的聚矽氮烷之溶解性亦視溶劑而不同。此外，視經處理的聚矽氮烷之構造、或組成而定，自上述本發明之溶劑選擇最適當者。

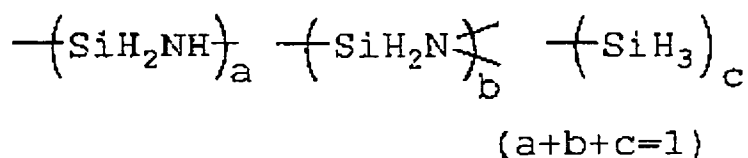
另外，使用本發明處理溶劑之聚矽氮烷，可以為無機或有機者。於此等之聚矽氮烷中，無機聚矽氮烷例如包含具有通式(I)所示構造單位之直鏈狀構造，具有690~2000之分子量，在一分子中具有3~10個SiH<sub>3</sub>基，藉由化學分析之元素比例為Si:59~61、N:31~34及H:6.5~7.5之各重量%的過氫聚矽氮烷、及聚苯乙烯換算平均分子量為3,000~20,000範圍之過氫聚矽氮烷。

【化 1】



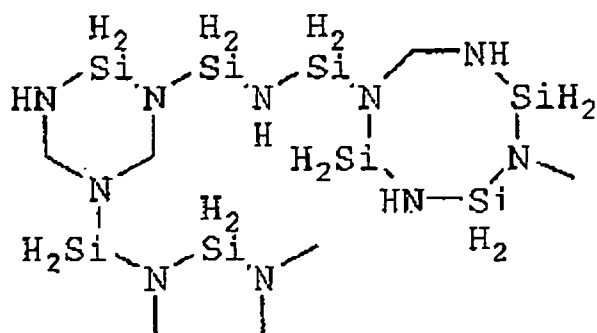
此等之過氫聚矽氮烷，可藉由任意方法製造，基本上在分子內含有鏈狀部分與環狀部分者，可以下述之化學式表示。

【化 2】



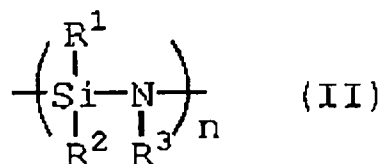
過氫聚矽氮烷構造例如下所述。

【化 3】



另外，其他的聚矽氮烷例如主要具有由以通式(II)所示構造所成架構之數平均分子量約為 100~50,000 的聚矽氮烷或其改質物。

【化 4】

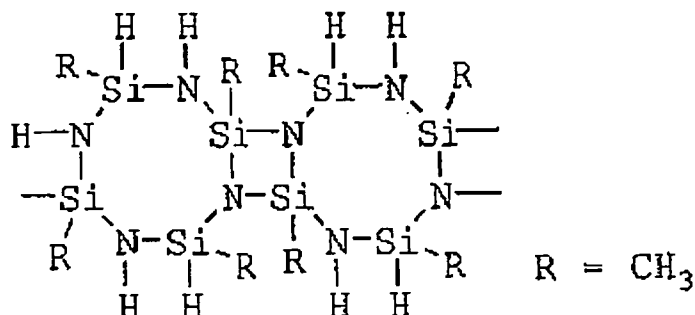


(其中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  係各表示獨立的氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基，或此等基以外之氟化烷基等直接鍵結於矽的基為碳之基、或烷基甲矽烷基、烷基胺基、或烷氧基。其中， $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  中至少一個為氫原子)

可使用本發明之聚矽氮烷處理溶劑的聚矽氮烷，例如上述通式(II)中  $R^1$  及  $R^2$  中具有氫原子、 $R^3$  中具有有機基之聚有機基(氫)矽氮烷、 $-(R^2\text{SiH}\text{NH})-$ 為重複單位，主要具有聚合度為 3 ~ 5 之環狀構造者、在  $(R^3\text{SiH}\text{NH})_x[(R^2\text{SiH})_{1.5}\text{N}]_{1-x}$  ( $0.4 < x < 1$ ) 之化學式所示分子內同時具有鏈狀構造與環狀構造者、上述通式(II)中  $R^1$  中具有氫原子、 $R^2$ 、 $R^3$  中具有有機基之聚矽氮烷、以及  $R^1$  及  $R^2$  中具有有機基、 $R^3$  中具有氫原子之  $(R^1R^2\text{SiNR}^3)$  作為重複單位，具有主要聚合度為 3 ~ 5 之環狀構造者。

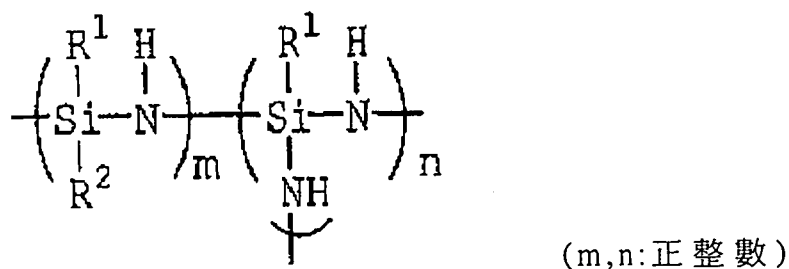
此外，上述通式(II)以外之有機聚矽氮烷，例如在分子內具有下述通式所示之交聯構造的聚有機基(氫)矽氮烷、

【化 5】



藉由  $\text{R}^1\text{SiX}_3$  (X: 鹵素原子) 之胺分解所得的具有交聯構造之聚矽氮烷  $\text{R}^1\text{Si}(\text{NH})_x$ 、或  $\text{R}^1\text{SiX}_3$  及  $\text{R}^2_2\text{SiX}_2$  之共胺分解製得的具有下述構造之聚矽氮烷。

【化 6】



另外，重複單位以  $[(\text{SiH}_2)_n(\text{NH})_m]$  及  $[(\text{SiH}_2)_r\text{O}]$  (此等式中， $n$ 、 $m$ 、 $r$  係各表示 1、2 或 3) 所示之聚矽氮烷、過氫聚矽氮烷中，使如甲醇之醇或六甲基二矽氮烷加成於末端 N 原子所得的改質聚矽氮烷、金屬、例如鋁之含金屬的聚矽氮烷等。

其他例如有聚硼化矽氮烷、無機矽氮烷高聚物或改質聚矽氮烷、共聚合矽氮烷、聚矽氮烷中加成或添加有為促進陶瓷化之觸媒化合物的低溫陶瓷化聚矽氮烷、矽化醇鹽加成聚矽氮烷、縮水甘油醇加成聚矽氮烷、乙醯基乙酸酯複

合物加成聚矽氮烷、如金屬羧酸鹽加成聚矽氮烷之聚矽氮烷、以及如上述各種之聚矽氮烷或改質物中添加有胺類或/及酸類所成的聚矽氮烷組成物。

本發明溶劑可使用的聚矽氮烷之形態，通常為被膜狀，惟不受限於被膜狀。而且，使聚矽氮烷被覆於基材上的方法，例如可以為旋轉塗布、噴霧塗布、流動塗布、滾筒塗布、浸漬塗布、布擦拭法、海綿擦拭法等習知的方法中任何一種方法，惟不受任何所限制。而且，基材之形狀可以為板狀，亦可以為薄膜狀，表面狀態可以為平坦或凹凸狀，亦可以為彎曲面。基材之材質可以為半導體、玻璃、金屬、金屬氧化物、塑膠等任何一種。

另外，使本發明之溶劑與聚矽氮烷接觸的方法，沒有特別的制限，自噴嘴噴射或噴霧溶劑至基材上之聚矽氮烷，使被覆有聚矽氮烷之基材浸漬於溶劑中，藉由溶劑清洗聚矽氮烷等之任意方法。

例如，說明在半導體基板(矽晶圓)上被覆聚矽氮烷溶液，且在半導體基板上形成層間絕緣膜、平坦化膜、表面保護膜或元件間分離膜等為例，使用本發明之溶劑進行EBR處理的方法時，在旋轉塗布器上設置視其所需形成有半導體、配線等之8吋矽晶圓，例如以500~4000rpm之旋轉速度旋轉的晶圓上使聚矽氮烷溶液以旋轉塗布法塗布，然後使塗布有該聚矽氮烷之晶圓在回轉的狀態，在塗膜之邊緣部分自噴嘴噴射本發明之溶劑作為清洗液(rinse)，以使溶劑與聚矽氮烷接觸，去除晶圓之邊緣部的顆粒。一般而言，使用旋轉塗布器在晶圓上進行塗布後，再進行EBR

處理時，以下述條件進行較佳。

EBR 處理時之塗布器回轉數： 1000～6000rpm

使處理溶劑自噴嘴噴射時之流量：2～100 毫升/分

使處理溶劑自噴嘴噴射之壓力： 0.01～1MPa

使處理溶劑噴射的時間： 0.01～60 秒

另外，此時可同時在基板的裏面噴射聚矽氮烷處理溶劑，且同時進行逆清洗。EBR 處理與濺射可各為獨立進行，藉由同時進行時可省略工程，故較佳。

## 【實施方式】

### 實施例 1～26 及比較例 1～7

使用表 1 中記載的各處理溶劑、與作為聚矽氮烷之如專利文獻 1 中參考例 1～3 記載的過氫聚矽氮烷、甲醇加成聚矽氮烷、以及六甲基二矽氮烷加成聚矽氮烷、以及專利文獻 2 之實施例 1 記載的含鋁之聚矽氮烷，各對聚矽氮烷而言凝膠化日數、氣體發生量及邊緣切斷特性各藉由下述所示方法評估。

#### (凝膠化日數評估方法)

在 100g 玻璃瓶中分別加入 5g 之聚矽氮烷化合物之二正丁醚的 20 重量 % 溶液與 50g 之處理溶劑並予以混合，在蓋子打開的狀態下、放置於 22℃、50%RH 之室內，以目視觀察直至凝膠化的日數。一般而言，凝膠化日數為 2 日以上較佳，以 3 日以上更佳。

#### (氣體發生量之評估方法)

在 100g 玻璃瓶中分別加入 5g 之聚矽氮烷之二正丁醚的 20 重量 % 溶液與 50g 處理溶劑予以混合後密閉，1 小時後以

氣相部分作為試樣，以氣體色層分析法進行測定。

(藉由 EBR 處理之邊緣切斷部分的形狀、及藉由逆清洗評估裏面狀態之評估方法)

使用東京電子公司製清洗槽 Mark-8，使各聚矽氮烷化合物之二丁醚 20 重量 % 溶液以 1000rpm 旋轉塗布 10 秒，然後使處理溶液在基板表面之塗膜周圍部分及基板裏面以 2000rpm 噴射 5 秒，同時進行 EBR 處理與逆清洗。處理溶劑之噴射對製膜面而言自晶圓外周 1mm 內部，對裏面而言自晶圓外周 3mm 內部進行。處理後基板之截面的典型圖如第 1 圖所示。膜厚之平均值為  $0.35\mu\text{m}$ 。基板 1 上所形成的聚矽氮烷之塗膜 2，係在邊緣切斷部 3 上之隆起。該隆起的部分之膜厚 4 以大塚電子股份有限公司製反射分光膜厚計 FE-3000 測定製膜面之邊緣切斷形狀，評估邊緣切斷部之隆起膜厚。該邊緣切斷部之隆起，以實用上小於  $1\mu\text{m}$  較佳。裏面之評估係以光學顯微鏡觀察，藉由確認是否有無殘差進行。

所得結果如表 2～5 記載。

表 1

|        | 處理溶劑*1                      | 粒子*2(個/毫升) | 水分含量(重量%) |
|--------|-----------------------------|------------|-----------|
| 實施例 1  | 四氫化萘(100)                   | 5          | 0.002     |
| 實施例 2  | p-蓋烷(100)                   | 5          | 0.002     |
| 實施例 3  | p-甲基異丙基苯(100)               | 4          | 0.002     |
| 實施例 4  | $\alpha$ -蒎烯(100)           | 5          | 0.003     |
| 實施例 5  | 四氫化萘(50) + p-蓋烷(50)         | 5          | 0.002     |
| 實施例 6  | 四氫化萘(50) + p-甲基異丙基苯(50)     | 5          | 0.002     |
| 實施例 7  | 四氫化萘(50) + $\alpha$ -蒎烯(50) | 3          | 0.002     |
| 實施例 8  | 四氫化萘(50) + 1,8-間桉樹腦(50)     | 4          | 0.003     |
| 實施例 9  | 四氫化萘(50) + 己烷(50)           | 4          | 0.002     |
| 實施例 10 | 四氫化萘(50) + 辛烷(50)           | 6          | 0.002     |
| 實施例 11 | 四氫化萘(50) + 壬烷(50)           | 5          | 0.002     |
| 實施例 12 | 四氫化萘(50) + 癸烷(50)           | 4          | 0.002     |
| 實施例 13 | 四氫化萘(50) + 十氫化萘(50)         | 6          | 0.005     |
| 實施例 14 | 四氫化萘(50) + D-60*3(50)       | 2          | 0.002     |
| 實施例 15 | 四氫化萘(20) + D-80*4(80)       | 2          | 0.002     |
| 實施例 16 | 四氫化萘(30) + D-80(70)         | 4          | 0.002     |
| 實施例 17 | 四氫化萘(50) + D-80(50)         | 3          | 0.002     |
| 實施例 18 | p-蓋烷(50) + $\alpha$ -蒎烯(50) | 2          | 0.002     |
| 實施例 19 | p-蓋烷(50) + 1,8-間桉樹腦(50)     | 4          | 0.003     |
| 實施例 20 | p-蓋烷(50) + 己烷(50)           | 1          | 0.002     |
| 實施例 21 | p-蓋烷(50) + 辛烷(50)           | 2          | 0.002     |
| 實施例 22 | p-蓋烷(50) + 壬烷(50)           | 8          | 0.002     |
| 實施例 23 | p-蓋烷(50) + 癸烷(50)           | 4          | 0.002     |
| 實施例 24 | p-蓋烷(50) + 十氫化萘(50)         | 6          | 0.005     |
| 實施例 25 | p-蓋烷(50) + D-60(50)         | 5          | 0.002     |
| 實施例 26 | p-蓋烷(50) + D-80(50)         | 3          | 0.002     |
| 比較例 1  | 壬烷(100)                     | 5          | 0.001     |
| 比較例 2  | 二戊烷(100)                    | 4          | 0.003     |
| 比較例 3  | D-80(100)                   | 3          | 0.004     |
| 比較例 4  | DBE*5(100)                  | 3          | 0.005     |
| 比較例 5  | PGMEA*6(100)                | 1          | 0.01      |
| 比較例 6  | PGME*7(70) + PGMEA(30)      | 1          | 0.02      |
| 比較例 7  | 十氫化萘(100)                   | 5          | 0.002     |

注

\*1 處理溶劑項之括號係以重量為基準之配合比

\*2 處理溶劑中大於  $0.5\mu\text{m}$  之粒子的單位體積之個數

\*3、4 艾克森(譯音)汽車公司製脂肪族/脂環式烴混合物：  
商品名

\*5 二丁醚

\*6 丙二醇單甲醚乙酸酯

\*7 丙二醇單甲醚

表 2

|        | 過氫聚矽氮烷   |               |             |                                     |               |
|--------|----------|---------------|-------------|-------------------------------------|---------------|
|        | 凝膠化日數(日) | 發生氣體          |             | 邊緣切斷部分形狀<br>(隆起膜厚)( $\mu\text{m}$ ) | 逆清洗<br>(有無殘渣) |
|        |          | 單矽烷<br>(vol%) | 氫<br>(vol%) |                                     |               |
| 實施例 1  | 4        | 0.001         | 0.05        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 2  | 3        | 0.003         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 3  | 3        | 0.003         | 0.4         | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 4  | 5        | 0.003         | 0.05        | 2                                   | 佳             |
| 實施例 5  | 3        | 0.003         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 6  | 3        | 0.003         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 7  | 4        | 0.001         | 0.05        | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 8  | 2        | 0.01          | 0.1         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 9  | 2        | 0.005         | 0.05        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 10 | 2        | 0.002         | 0.05        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 11 | 2        | 0.002         | 0.06        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 12 | 2        | 0.002         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 13 | 3        | 0.002         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 14 | 3        | 0.004         | 0.04        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 15 | 3        | 0.002         | 0.03        | 0.05                                | 佳             |
| 實施例 16 | 3        | 0.002         | 0.02        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 17 | 3        | 0.002         | 0.02        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 18 | 4        | 0.003         | 0.02        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 19 | 2        | 0.01          | 0.1         | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 20 | 2        | 0.003         | 0.05        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 21 | 2        | 0.003         | 0.05        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 22 | 2        | 0.003         | 0.05        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 23 | 2        | 0.003         | 0.05        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 24 | 3        | 0.003         | 0.03        | 0.7                                 | 佳             |
| 實施例 25 | 2        | 0.003         | 0.06        | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 26 | 2        | 0.003         | 0.05        | 0.3                                 | 佳             |
| 比較例 1  | 1        | 0.004         | 0.07        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 比較例 2  | 1        | 0.005         | 0.06        | 3                                   | 佳             |
| 比較例 3  | 1        | 0.003         | 0.05        | 0.3                                 | 不佳            |
| 比較例 4  | 1        | 0.008         | 0.1         | 1.5                                 | 佳             |
| 比較例 5  | 0.5      | 0.5           | 25          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 6  | >10      | 1.4           | 25          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 7  | 2        | 0.003         | 0.03        | 無法剝離                                | 不佳            |

表 3

|        | 甲醇加成聚矽氮烷 |               |             |                                     |               |
|--------|----------|---------------|-------------|-------------------------------------|---------------|
|        | 凝膠化日數(日) | 發生氣體          |             | 邊緣切斷部分形狀<br>(隆起膜厚)( $\mu\text{m}$ ) | 逆清洗<br>(有無殘渣) |
|        |          | 單矽烷<br>(vol%) | 氫<br>(vol%) |                                     |               |
| 實施例 1  | 5        | 0.002         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 2  | 4        | 0.003         | 0.08        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 3  | 4        | 0.003         | 0.5         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 4  | 5        | 0.003         | 0.06        | 2                                   | 佳             |
| 實施例 5  | 4        | 0.004         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 6  | 4        | 0.005         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 7  | 4        | 0.001         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 8  | 3        | 0.02          | 0.2         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 9  | 3        | 0.01          | 0.1         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 10 | 3        | 0.01          | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 11 | 3        | 0.005         | 0.1         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 12 | 3        | 0.002         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 13 | 3        | 0.002         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 14 | 3        | 0.004         | 0.1         | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 15 | 3        | 0.003         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 16 | 3        | 0.003         | 0.2         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 17 | 3        | 0.003         | 0.2         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 18 | 4        | 0.003         | 0.05        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 19 | 3        | 0.02          | 0.15        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 20 | 3        | 0.005         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 21 | 3        | 0.004         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 22 | 3        | 0.003         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 23 | 3        | 0.005         | 0.1         | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 24 | 3        | 0.004         | 0.05        | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 25 | 3        | 0.002         | 0.08        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 26 | 3        | 0.005         | 0.07        | 0.4                                 | 佳             |
| 比較例 1  | 1        | 0.005         | 0.07        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 比較例 2  | 1        | 0.006         | 0.08        | 3                                   | 佳             |
| 比較例 3  | 1        | 0.005         | 0.03        | 0.3                                 | 不佳            |
| 比較例 4  | 1        | 0.009         | 0.1         | 1.5                                 | 佳             |
| 比較例 5  | 0.5      | 0.4           | 20          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 6  | >10      | 1.5           | 25          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 7  | 2        | 0.04          | 0.04        | 無法剝離                                | 不佳            |

表 4

|        | 六甲基二矽氮烷加成聚矽氮烷 |               |             |                                     |               |
|--------|---------------|---------------|-------------|-------------------------------------|---------------|
|        | 凝膠化日數(日)      | 發生氣體          |             | 邊緣切斷部分形狀<br>(隆起膜厚)( $\mu\text{m}$ ) | 逆清洗<br>(有無殘渣) |
|        |               | 單矽烷<br>(vol%) | 氫<br>(vol%) |                                     |               |
| 實施例 1  | 7             | 0.001         | 0.05        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 2  | 7             | 0.003         | 0.06        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 3  | 7             | 0.02          | 0.1         | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 4  | 5             | 0.002         | 0.03        | 1.5                                 | 佳             |
| 實施例 5  | 6             | 0.002         | 0.05        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 6  | 6             | 0.002         | 0.08        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 7  | 6             | 0.001         | 0.04        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 8  | 6             | 0.01          | 0.1         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 9  | 7             | 0.002         | 0.06        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 10 | 7             | 0.002         | 0.05        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 11 | 7             | 0.002         | 0.04        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 12 | 7             | 0.002         | 0.05        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 13 | 7             | 0.002         | 0.05        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 14 | 7             | 0.003         | 0.04        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 15 | 7             | 0.001         | 0.03        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 16 | 7             | 0.001         | 0.01        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 17 | 7             | 0.003         | 0.01        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 18 | 7             | 0.003         | 0.02        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 19 | 7             | 0.005         | 0.1         | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 20 | 7             | 0.002         | 0.01        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 21 | 7             | 0.002         | 0.03        | 0.5                                 | 佳             |
| 實施例 22 | 7             | 0.003         | 0.03        | 0.6                                 | 佳             |
| 實施例 23 | 7             | 0.004         | 0.03        | 0.4                                 | 佳             |
| 實施例 24 | 7             | 0.003         | 0.04        | 0.7                                 | 佳             |
| 實施例 25 | 7             | 0.001         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 26 | 7             | 0.001         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 比較例 1  | 1             | 0.005         | 0.07        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 比較例 2  | 1             | 0.005         | 0.08        | 3                                   | 佳             |
| 比較例 3  | 1             | 0.005         | 0.05        | 0.3                                 | 不佳            |
| 比較例 4  | 2             | 0.008         | 0.09        | 1.5                                 | 佳             |
| 比較例 5  | 0.5           | 0.3           | 15          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 6  | >10           | 1             | 20          | 1                                   | 佳             |
| 比較例 7  | 2             | 0.003         | 0.02        | 無法剝離                                | 不佳            |

表 5

|        | 含鋁之聚矽氮烷      |               |             |                                     |               |
|--------|--------------|---------------|-------------|-------------------------------------|---------------|
|        | 凝膠化日數<br>(日) | 發生氣體          |             | 邊緣切斷部分形狀<br>(隆起膜厚)( $\mu\text{m}$ ) | 逆清洗<br>(有無殘渣) |
|        |              | 單矽烷<br>(vol%) | 氫<br>(vol%) |                                     |               |
| 實施例 1  | 3            | 0.001         | 0.05        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 2  | 2            | 0.003         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 3  | 2            | 0.003         | 0.4         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 4  | 3            | 0.003         | 0.05        | 0.15                                | 佳             |
| 實施例 5  | 2            | 0.003         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 6  | 2            | 0.003         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 7  | 3            | 0.001         | 0.05        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 8  | 2            | 0.01          | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 9  | 1            | 0.005         | 0.05        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 10 | 1            | 0.002         | 0.05        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 11 | 1            | 0.002         | 0.06        | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 12 | 1            | 0.002         | 0.1         | 0.1                                 | 佳             |
| 實施例 13 | 1            | 0.002         | 0.1         | 0                                   | 佳             |
| 實施例 14 | 1            | 0.004         | 0.04        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 15 | 1            | 0.002         | 0.03        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 實施例 16 | 1            | 0.002         | 0.02        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 實施例 17 | 1            | 0.002         | 0.02        | 0                                   | 佳             |
| 實施例 18 | 3            | 0.003         | 0.02        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 19 | 2            | 0.01          | 0.1         | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 20 | 1            | 0.003         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 21 | 1            | 0.003         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 22 | 1            | 0.003         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 23 | 1            | 0.003         | 0.05        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 24 | 1            | 0.003         | 0.03        | 0.2                                 | 佳             |
| 實施例 25 | 1            | 0.003         | 0.06        | 0.3                                 | 佳             |
| 實施例 26 | 1            | 0.003         | 0.05        | 0.3                                 | 佳             |
| 比較例 1  | 0            | 0.005         | 0.07        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 比較例 2  | 1            | 0.005         | 0.06        | 1.5                                 | 佳             |
| 比較例 3  | 0            | 0.004         | 0.05        | 無法剝離                                | 不佳            |
| 比較例 4  | 1            | 0.009         | 0.1         | 1                                   | 佳             |
| 比較例 5  | 0.5          | 0.6           | 30          | 0.5                                 | 佳             |
| 比較例 6  | >10          | 1             | 20          | 0.5                                 | 佳             |
| 比較例 7  | 1            | 0.004         | 0.05        | 無法剝離                                | 不佳            |

由所得結果可知下述之點。

處理溶劑使用壬烷、二戊烷、D-80、二丁醚或十氫化萘時，產生氣體量雖少，惟有關凝膠化日數短、邊緣切斷部分之形狀尚有待改進。另外，處理溶劑使用 D-80 時，由於對聚矽氮烷之溶解性低，確認基板裏面有殘渣情形。

處理溶劑使用 PGMEA 或 PGME 與 PGMEA 之混合溶劑時，發生氣體量多，且邊緣切斷部分之形狀亦不充分。

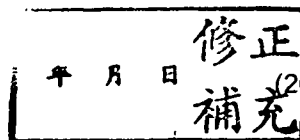
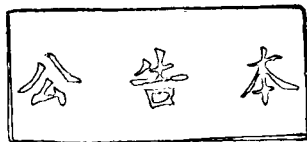
對此而言，可知本發明之處理溶劑，凝膠化日數、氣體發生量、邊緣部分之形狀經改善，係為更優異的處理溶劑。

【圖式簡單說明】

【第 1 圖】藉由處理溶劑處理後之基板表面的截面圖。

【主要元件符號說明】

- 1 基板
- 2 聚矽氮烷塗膜
- 3 邊緣切斷部
- 4 隆起膜厚

修正本  
(2014 年 10 月 22 日)

P.~2

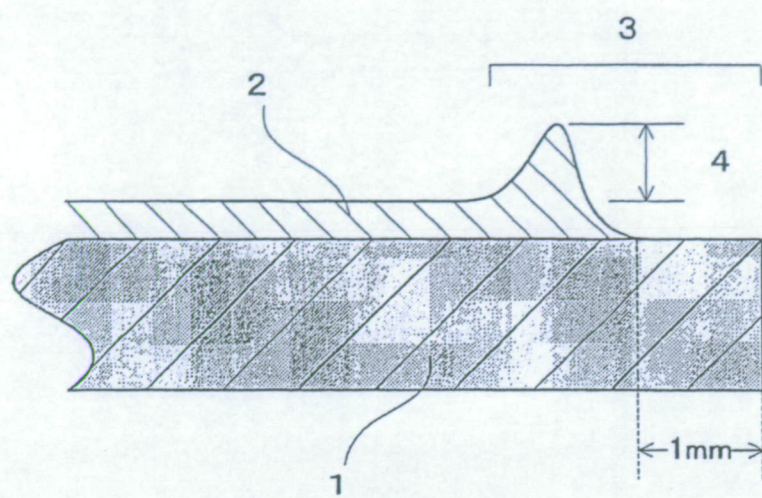
## 十、申請專利範圍：

1. 一種聚矽氮烷處理溶劑，其係將聚矽氮烷化合物塗布於基板後，在基板上所形成的聚矽氮烷塗膜之邊緣部分或在沒有形成聚矽氮烷塗膜之基板裏面，用於藉由噴射來進行聚矽氮烷塗膜之處理的聚矽氮烷處理溶劑；其特徵為由選自於四氫化萘、p-蓋烷(p-menthane)、p-甲基異丙基苯(p-cymene)、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 之溶劑所形成，1 毫升該處理溶劑中所含的 0.5 微米以上之微粒子為 50 個以下，且含水率為 100ppm 以下。
2. 一種聚矽氮烷處理溶劑，其係將聚矽氮烷化合物塗布於基板後，在基板上所形成的聚矽氮烷塗膜之邊緣部分或在沒有形成聚矽氮烷塗膜之基板裏面，用於藉由噴射來進行聚矽氮烷塗膜之處理的聚矽氮烷處理溶劑；其特徵為由選自於四氫化萘、p-蓋烷、p-甲基異丙基苯、 $\alpha$ -蒎烯、1,8-間桉樹腦、及此等混合物所成群 1 的溶劑，與選自於脂肪族烴、脂環式烴、及此等混合物所成群 2 的溶劑所形成。
3. 如申請專利範圍第 2 項之聚矽氮烷處理溶劑，其 1 毫升處理溶劑中所含的 0.5 微米以上之微粒子為 50 個以下。
4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之聚矽氮烷處理溶劑，其含水率為 100ppm 以下。
5. 一種聚矽氮烷之處理方法，其特徵為使如申請專利範圍

第 1 至 4 項中任一項之聚矽氮烷處理溶劑與聚矽氮烷化合物接觸。

6. 一種聚矽氮烷之處理方法，其特徵為於將聚矽氮烷化合物塗布於基板後，在基板上所形成的聚矽氮烷塗膜之邊緣部分或在沒有形成聚矽氮烷塗膜之基板裏面，藉由噴射如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之聚矽氮烷處理溶劑來進行聚矽氮烷塗膜之處理。

公告本



第 1 圖